



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación de parámetros de calidad físicos y químicos en agraz (*Vaccinium meridionale Swartz*) con el uso de espectroscopía de infrarrojo cercano – NIR.

Nathalia María Forero Cabrera

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola
Bogotá, Colombia
2017

II Evaluación de parámetros de calidad físicos y químicos en agraz (*Vaccinium meridionale Swartz*) con el uso de espectroscopía de infrarrojo cercano – NIR.

Evaluación de parámetros de calidad físicos y químicos en agraz (*Vaccinium meridionale Swartz*) con el uso de espectroscopía de infrarrojo cercano – NIR.

Nathalia María Forero Cabrera

Tesis presentada como requisito para optar al título de:
Magíster en Ingeniería – Ingeniería Agrícola

Directora:
Carolina María Sánchez Sáenz
Ingeniera Agrícola, Ph.D.

Línea de investigación:
Poscosecha de productos agrícolas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola
Bogotá, Colombia
2017

IV Evaluación de parámetros de calidad físicos y químicos en agraz (*Vaccinium meridionale Swartz*) con el uso de espectroscopía de infrarrojo cercano – NIR.

*Dedicado a mis padres y hermanos por su apoyo incondicional,
a mis abuelos y en especial a mi abuelita, mi Hermelinda,
la mujer más valiente del mundo entero*

VI Evaluación de parámetros de calidad físicos y químicos en agraz (*Vaccinium meridionale Swartz*) con el uso de espectroscopía de infrarrojo cercano – NIR.

Agradecimientos

Al finalizar esta experiencia, quisiera dedicar estas palabras a todos aquellos que hicieron parte de ella de alguna u otra manera.

Gracias a la Ingeniera Carolina Sánchez por todo su apoyo, sus esfuerzos y consejos durante la realización de esta investigación, contar contigo hizo más fácil todo este proceso. Al Ingeniero Jesús Camacho por incentivarme a realizar esta maestría y darme a conocer la técnica que aquí empleamos. Y a la fundación Juan Pablo Gutiérrez Cáceres por otorgarme la beca que me ayudo a terminar mi formación como Magister.

De manera muy especial muchas gracias a mis amigos y compañeros del semillero de investigación ICIS, gracias Tugui, Andresin, Pipe, Kathe, Lau, Yele, Adri, Leo, Kelly y David, por todo su apoyo durante esta experiencia, por ayudarme con las extenuantes pruebas de laboratorio y hacerlas más divertidas. Agradezco también al grupo de consultoría del Departamento de Estadística por su colaboración en los análisis estadísticos. Y de igual manera al personal y profesores del laboratorio de Geomática, de la Facultad de Ciencias Agrarias por facilitar el equipo de medición y colaborarnos durante la toma de datos.

Igualmente, a los agricultores del Municipio de San Miguel de Sema por colaborarnos con el producto y su sonrisa amable, finalmente todas estas investigaciones y esfuerzos son por y para ustedes.

Por último, agradezco a mi familia y amigos por sus palabras de aliento y consejos que me ayudaron a superar dificultades y terminar con éxito esta experiencia. A profesores, colegas, compañeros y todas aquellas personas que de alguna manera hicieron parte de este trabajo, con consejos, comentarios y sugerencias y que desde su perspectiva aportaron su granito de arena para la realización de este trabajo.

¡Muchas Gracias a todos!

Resumen

Técnicas como la espectroscopia NIR pueden ser de gran utilidad para determinar parámetros de calidad en frutas de manera sencilla, rápida y económica con buena precisión. El objetivo de esta investigación fue determinar los parámetros de calidad físicos y químicos de agraz, mediante espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR). Se trabajó con agraz proveniente del Municipio de San Miguel de Sema (Boyacá - Colombia), cosechado en estado de madurez 3. Se usaron 500 muestras de agraz y durante el periodo de almacenamiento se monitoreó firmeza, peso, color, SST, AT, pH, RM y pérdida de peso. Para la calibración de los modelos de regresión se usó la metodología de mínimos cuadrados parciales (PLSR) y para los modelos de clasificación se empleó el análisis de componentes principales (PCA) y la metodología SIMCA, en todos se realizó una validación cruzada. El set de calibración correspondía al 75% de muestras y el 25% restante a las muestras del set de validación externa. Se obtuvieron modelos con alta representatividad para firmeza, peso y pH, de calidad aceptable para las coordenadas a^* y b^* , para el resto de parámetros los modelos obtenidos fueron de baja capacidad predictiva. Fue posible clasificar muestras de agraz entre los estados de madurez 4 y 5 con precisión cercana a 100% y en estado 3 con 90%. Los resultados encontrados indican que la técnica NIR resulta ser adecuada para sustituir técnicas de laboratorio para algunos parámetros de calidad de agraz al menos como un primer acercamiento a esta tecnología.

Palabras clave: Colombian Blueberry, Calidad poscosecha, NIR, Clasificación, Estado de madurez.

Abstract

Techniques such as NIR spectroscopy can be very useful for determining quality parameters in fruits in a simple, fast and economical way with high accuracy. The aim of this research was to determine the physical and chemical quality parameters of agraz by near infrared spectroscopy (NIR). The research was carried with agraz from the Municipality of San Miguel de Sema (Boyacá - Colombia), harvested in a mature stage 3. 500 agraz samples were used and during the storage period, firmness, weight, color, TSS, TA, pH, MR and weight loss were monitored. For the calibration of the regression models, the partial least squares (PLSR) methodology was used and the main component analysis (PCA) and the SIMCA methodology were used for the classification models, in all of them cross-validation was performed. The calibration set corresponded to 75% of samples and the remaining 25% to the samples to the external validation set. Models with high representativity for firmness, weight and pH were obtained, with acceptable quality for a^* and b^* coordinates and low predictive capacity for the other quality parameters were obtained. It was possible to classify agraz samples between maturity stages 4 and 5 with accuracy close to 100% and in state 3 with 90%. The results for some quality parameters of agraz indicate that laboratory techniques could be substituted by NIR technique, at least as a first approach to this technology.

Keywords: Colombian Blueberry, Postharvest quality, NIR, Classification, Maturity stage.

X Evaluación de parámetros de calidad físicos y químicos en agraz (*Vaccinium meridionale Swartz*) con el uso de espectroscopía de infrarrojo cercano – NIR.

Contenido

| | |
|---|------|
| Agradecimientos..... | VII |
| Resumen | VIII |
| Abstract | IX |
| Lista de símbolos y abreviaturas | XIII |
| Introducción..... | 1 |
| 1. Marco conceptual | 5 |
| 1.1 Producción de Agrad en Colombia y el mundo..... | 5 |
| 1.2. Generalidades y Propiedades del Agrad | 7 |
| 1.3. Características Físicas y Químicas de Agrad | 9 |
| 1.4 Espectroscopía..... | 13 |
| 1.5 Conclusiones..... | 17 |
| 1.6 Bibliografía | 25 |
| 2. Temas de investigación y artículos | 35 |
| 2.1 Evaluación de Parámetros Físicos de Calidad y Pérdida de peso | 35 |
| 2.2 Evaluación de Parámetros Químicos de Calidad | 63 |
| 2.3 Evaluación de NIR como Herramienta de Clasificación | 85 |
| 3. Conclusiones generales | 98 |
| 4. Anexos | 100 |

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos en letras latinas

| Símbolo | Término | Unidad |
|----------------|--------------------------|-----------------|
| P | Peso | g |
| SST | Sólidos Solubles Totales | °Brix |
| AT | Acidez Titulable | % ácido cítrico |
| RM | Relación de Madurez | Adimensional |
| IC | Índice de Color | Adimensional |
| V | Volumen | cm ³ |

Símbolos en letras griegas

| Símbolo | Término | Unidad |
|----------------|---------------------------|---------------|
| β | Coefficiente de Regresión | adimensional |
| λ | Longitud de Onda | nm |

Subíndices

| Subíndice | Término |
|------------------|---|
| 0 | Medida inicial |
| i | Contador de la sumatoria, valor inicial |
| n | Contador de la sumatoria |
| m | Muestra |
| f | Valor final |

Abreviaturas

| Abreviatura | Término |
|--------------------|---|
| ANOVA | Análisis de Varianza |
| Cal. | Calibración |
| Cfb | Clima Oceánico |
| C-H | Enlace Carbono-Hidrógeno |
| CV | Coeficiente de variación |
| DA | Discriminant analysis, Análisis discriminante |
| LDA | Linear Discriminant Analysis, Análisis Discriminante Lineal |
| LSD | Least Significant Difference, Diferencia mínima significativa |
| LW | Loading Weights |
| MIR | Mid Infrared, Infrarrojo Medio |
| MLR | Multiple Linear Regressions, Regresión Lineal Multiple |
| MSC | Multiplicative Scatter Correction |
| N-H | Enlace Nitrogeno-Hidrógeno |
| NIR | Near Infrared, Infrarrojo Cercano |
| O-H | Enlace Oxígeno-Hidrógeno |
| PCA | Principal Component Analysis, Análisis de componentes principales |
| PCRPCs | Principal Component Regression, Regresión de componentes |
| PC-1 | principales |
| PC-2 | Componentes Principales |
| PLS-DA | Primer Componente principal Segundo Componente principal |
| PLSR | Partial Least Squares-Discriminant Analysis, Análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales Partial Least Squares Regression, Regresión de mínimos cuadrados parciales |
| r^2 | |
| R^2 | Coeficiente de determinación de la validación cruzada |
| RMSE | Coeficiente de determinación (calibración y predicción) |
| RPD | Error cuadrático medio |
| SEC | Desviación Residual de la Predicción |
| SECV | Error estándar de la calibración |

| | |
|--------------------|--|
| Abreviatura | Error estándar de la validación cruzada |
| SEP | Término |
| SIMCA | Error estándar de la predicción |
| Val. | Soft Independent Modeling of Class Analogy |
| VIS | Validación |
| | Visible |

Introducción

Durante la última década la producción mundial de frutas aumentó en un 10% y en particular para Colombia, la producción de frutas en el 2014 alcanzó más de 3 millones de toneladas (MADR 2015). Tendencias como el consumo de alimentos funcionales, sanos y atractivos para el público, inciden en el aumento del consumo de frutas y por ende en la necesidad de controlar los procesos de gestión de calidad en alimentos. Junto con este aumento viene un consumo creciente de frutas exóticas y berries (como: moras, frambuesas, arándanos y fresas), con ventaja frente a otros productos y alto valor comercial, debido a la gran demanda en países del hemisferio norte por sus sabores y aptitudes culinarias (Bernal-Roa et al. 2014; Rincón Soledad et al. 2012).

En este sentido en Colombia, el agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) posee una ventaja significativa, ya que es un fruto silvestre, con contenidos importantes de azúcares, vitaminas y minerales, además de su versatilidad en el mercado, pues se puede encontrar como jugo, mermelada, dulces, vinos y ser utilizado en postres y helados (Bernal-Roa et al. 2014; Rache Cardenal & Pacheco Maldonado 2010). Para el año 2014, la producción de agraz fue de 1400 ton aproximadamente, con un crecimiento de 66% con respecto al año anterior (MADR 2016). Este cultivo es una opción con un potencial considerable, pues puede representar una alternativa a los cultivos ilícitos, que se dan en zonas similares (2200 a 3200 m.s.n.m.). Igualmente, el cultivo de agraz tiene una demanda importante en mercados nacionales e internacionales, debido a su valor antioxidante y nutracéutico, además de un gran potencial dentro del marco del tratado de libre comercio con Estados Unidos (Medina Cano et al. 2015).

La investigación en poscosecha debe estar orientada al desarrollo de técnicas y tecnologías que permitan mejorar los sistemas de control de calidad en alimentos,

así como, reducir las pérdidas de productos hortofrutícolas entre la producción y el consumo (HLPE 2014; Kader 2001). La industria requiere métodos efectivos que aseguren la calidad de frutas y hortalizas para cumplir con las demandas del consumidor, tradicionalmente se han usado métodos de laboratorio destructivos (basados en análisis físico y químico del producto) y métodos de análisis subjetivo (empleando escalas hedónicas). Entre los procedimientos usados se tienen: el uso de texturómetros en muestras representativas por lote, la titración y la refractometría, entre otros; Sin embargo, la alta variabilidad de la calidad interna entre frutas de una misma especie o variedad puede afectar efectividad de estos métodos, de igual manera resultan tener un alto costo por muestra, ser dispendiosos y demandar mucho tiempo para su realización (León G. 2013; Flores Rojas 2009; Piñeiro & Díaz Ríos 2004).

Todo esto expone la necesidad de emplear métodos precisos económicos y rápidos para la determinación analítica de características físicas, químicas y sensoriales de frutas y hortalizas en programas de gestión de calidad. Dicho esto, técnicas como rayos X, nariz electrónica, ultrasonido, sistemas de visión artificial, imágenes Hiperespectrales y espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) corresponden a tecnologías no destructivas usadas para la evaluación de parámetros de calidad en frutas (Ravindran et al. 2015).

En particular, la espectroscopía en el infrarrojo cercano es una técnica analítica usada en la evaluación de variables cualitativas y cuantitativas, como alternativa a los análisis tradicionales de laboratorio. Es empleada en varios sectores, como, la industria farmacéutica, el sector cárnico y lácteo, de alimentación animal, producción de aceites, clasificación y análisis de suelos y análisis foliar de plantas (Jimaré-Benito et al. 2008). Esta técnica tiene como sus ventajas más importantes: alta velocidad de respuesta, es versátil para el análisis de diversos productos y parámetros, bajo costo analítico por muestra, no es de carácter destructivo, es una técnica limpia que no requiere de reactivos y no produce ningún tipo de residuo,

además la muestra no requiere ser preparada con anticipación (Ravindran et al. 2015; Wang et al. 2015).

Desde 1964, se ha usado la técnica NIR como herramienta para determinar parámetros de calidad en alimentos, años más tarde es usada para la medición de acidez, firmeza, sólidos solubles totales, contenido de materia seca, contenido de agua, vitamina C y algunos polifenoles en frutas y hortalizas, además de ser empleada para determinar criterios de clasificación por variedades y estados de madurez. Actualmente se reportan estudios para naranja, melocotón, kiwi, manzana, sandía, melón, cebolla, entre otros (Wang et al. 2015; Pissard et al. 2012; Liu et al. 2010; Lü et al. 2010). Las características de esta técnica permiten que pueda ser incorporada en líneas de producción, haciendo más eficientes los procesos de selección y clasificación; en campo permite recolectar datos espectrales antes y después de la cosecha con la posibilidad de construir modelos de características del periodo precosecha, destinados a determinar los momentos óptimos de cosecha (Flores Rojas 2009).

A partir de esta contextualización y considerando la importancia del agraz en Colombia y así mismo del desarrollo de la técnica de espectroscopía, para el desarrollo de esta investigación se plantean las siguientes preguntas:

¿Es posible determinar parámetros físicos y químicos de calidad en agraz (en forma directa) con ayuda de espectroscopía de infrarrojo cercano NIR y así obtener modelos que permitan predecir estas características?

¿Es posible obtener un modelo para predecir la vida de anaquel del agraz a partir de espectroscopía NIR?

Objetivo general

Determinar los parámetros de calidad físicos y químicos de agraz, mediante espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) como alternativa a los métodos convencionales de laboratorio.

Objetivos específicos

- Desarrollar y evaluar modelos de predicción NIR para la determinación de parámetros de calidad interna en agraz analizado en forma directa.
- Desarrollar y evaluar modelos de predicción NIR para la determinación de parámetros físicos como textura y color en agraz analizado en forma directa.
- Desarrollar y evaluar modelos de predicción NIR para determinar pérdida de peso en agraz durante el almacenamiento.
- Evaluar la capacidad de la espectroscopía NIR como herramienta de clasificación de agraz, según su estado de madurez.

1. Marco conceptual

1.1 Producción de Agraz en Colombia y el mundo

La familia de las Ericáceas posee una gran diversidad, cuenta con 125 géneros y 4500 especies aproximadamente, entre las que se encuentran los arándanos y el agraz. Esta familia presenta una amplia distribución geográfica, pues se localiza en zonas templadas y frías en todos los continentes, al igual que zonas montañosas neotrópicas ideales para especies endémicas de América del Sur con preferencia de bosques montañosos húmedos y fríos (Luteyn & Pedraza-Peñalosa 2012; Ligarreto 2009). De esta gran variedad de especies el 60% tiene algún fin de tipo comercial, en su gran mayoría en la industria vinícola y comestible, además muchas de estas se utilizan con fines decorativos y medicinales (Luteyn & Pedraza-Peñalosa 2012; Ávila Rodríguez et al. 2007).

Para el género *Vaccinium*, se han reportado 48 especies en América del Sur, la distribución de este género es amplia, con especies (cerca de 40) en zonas templadas, tropicales y neotrópicas (Pedraza-Peñalosa & Luteyn 2011). Su especie representativa es el arándano de gran importancia comercial en Europa, Estados Unidos y Canadá. Para el año 2011 Norteamérica (Estados Unidos y Canadá) se establecía como el mayor productor a nivel mundial de arándanos con 223 millones de kg en un área de 44000 ha aproximadamente, seguida de Chile con una producción de 50 millones de kg en un área de 13000 ha aproximadamente representando el 90% de la producción total de América del sur, donde también se establecen producciones (pero menos significativas) en Uruguay, Perú y Argentina. Entre otras zonas productoras se tiene a: Australia, Nueva Zelanda, Suráfrica, España, Polonia, Francia, Alemania, Italia, Países Bajos, Reino Unido, y Portugal. Además nuevas zonas en Asia con países como Japón y China, y Marruecos en África están apareciendo (García et al. 2013).

El agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) es uno de los parientes silvestres de este género en el neotrópico y se distribuye en países de la Zona alto Andina en América del Sur, como: Colombia, Ecuador, Bolivia, Perú, Venezuela, al igual que en países caribeños como Jamaica; también se reportan otras especies como *Vaccinium corymbodendrum* y *Vaccinium Floribundum* (Chamorro & Nates-parra 2015; Gaviria Montoya et al. 2009; Ligarreto 2009). Este producto también es conocido en Colombia como: mortiño, vichachá, agracejo o camueza, en Ecuador como: mortiño, uva de los andes, manzanilla de cerro, raspadura quemada y uva de monte, y en Perú como: macha macha, congama y pushgay (Ligarreto 2009; Jorgensen 1999).

Para su consumo en fresco y procesado, el agraz es conocido en el mercado de países de la zona templada norte como: “Potencial new Berry”, “Andean Blueberry” o “Colombian Blueberry” (Ligarreto 2009). Según Ruiz Ortega (2011), este fruto era uno de los alimentos más reconocidos y utilizados por la población andina. Desde la antigüedad era usado en ceremonias fúnebres en la elaboración de una bebida llamada “colada morada” en Ecuador, este ritual hoy en día se conserva en las comunidades rurales de este país.

En Colombia la región central del país es la que registra el mayor número de reportes de presencia del género *Vaccinium*, entre los que se destacan los departamentos de Boyacá, Cundinamarca y Antioquia. Cundinamarca es el departamento con más reportes de la presencia de *Vaccinium Floribundum* Kunth y Antioquia el departamento con más reportes para *Vaccinium Meridionale* Swartz (Ligarreto 2009). Según el estudio realizado por Ligarreto (2009), se reporta la existencia de dos regiones en las cuales la presencia de agraz es representativa, la primera de ellas está ubicada en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca, principalmente en los Municipios de Chiquinquirá, Ráquira, Tinjacá, Guachetá y Machetá; la segunda región corresponde al noroccidente de Antioquia principalmente a los Municipios de Santa Rosa de Osos, Entrerrios, Belmira, Don Matías y San José de la Montaña.

Para el año 2014, la producción de agraz en Colombia fue de 1400.8 ton concentradas en el departamento de Boyacá en un área de 200.5 ha, con un crecimiento de 66% en la producción con respecto al año 2013 (MADR 2016). Según un estudio de Torres et al. (2009) cadenas de restaurantes, helados, yogurt y tortas eran responsables del consumo de 20 ton/ año de agraz con un valor superior de 135000 USD, sin embargo los autores afirman que deben desarrollarse otras iniciativas que lleven a penetrar el mercado e introducir el producto para aumentar el tamaño del mercado actual.

1.2. Generalidades y Propiedades del Agraz

El agraz, pertenece a la familia *Ericaceae*, es un arbusto pequeño con un porte que oscila entre 1 y 4 m de altura, con racimos terminales que producen de 8 a 15 frutos (Figura 1). Los frutos son bayas esféricas de color verde morado en estado inmaduro y morado casi negro cuando está maduro, con cáliz persistente en el ápice (Magnitskiy & Ligarreto 2009; Chaparro de Valencia & Becerra de Lozano 1995). La pulpa es de sabor ácido, de color claro semejante al de la uva negra, incluye pequeñas y numerosas semillas (Chaparro de Valencia & Becerra de Lozano 1995; Hoyos 1994). Este cultivo presenta dos épocas de fructificación al año, una entre marzo y mayo y otra entre septiembre y diciembre, esta última resulta ser la cosecha más abundante (Arjona B. 2001).

Figura 1. Arbusto y frutos de agraz (Allina, 2015)



Este fruto se puede utilizar en almíbar, en jugo, en mermelada, vinos, helados, pastelería o en fresco; además de su reconocido valor nutracéutico, debido a su alto contenido de antioxidantes (vitaminas del complejo B y C) y minerales (K, Ca y P) (Arjona B. 2001). Según Gosch (2003), los frutos de *Vaccinium* tienen un efecto antioxidante tres veces más alto que otras berries como frambuesas o fresas, significativamente correlacionado con su contenido de antocianinas (Connor et al. 2002; Kalt et al. 1999). Según Arjona B. (2001), al fruto de agraz se usa con fines medicinales para restablecer los niveles normales de azúcar en la sangre, manejo de problemas digestivos, de estreñimiento y diarreicos. El contenido de antocianos en la piel de agraz es alto, aparentemente derivados de la delfinidina, estos pigmentos son los responsables del intenso color rojo-violáceo del agraz, es por esto que este fruto podría ser potencialmente usado como tinte natural debido a su color duradero y llamativo (López Ramirez et al. 2007; Arjona B. 2001).

Actualmente no se reporta la composición nutricional del agraz, es por esto que a continuación (Tabla 1) se presenta la composición nutricional de 100 gramos de arándanos (misma familia que el agraz), estos son valores aproximados pues se pueden presentar ligeras variaciones dependiendo de la variedad analizada y de su origen.

Tabla 1. Composición nutricional de los frutos de arándano (Adaptado de Ligarreto 2009 y Infoagro n.d.).

| Contenido por 100 gramos de sustancia comestible | |
|---|--------|
| Agua (g) | 87.4 |
| Proteínas (g) | 0.3 |
| Fibras (g) | 1.7 |
| Calorías (kcal) | 42 |
| Vitamina A (UI) | 30 |
| Vitamina B1 (mg) | 0.014 |
| Vitamina B2 (mg) | 0.0024 |
| Vitamina B6 (mg) | 0.012 |
| Vitamina C (mg) | 12 |
| Ácido nicotínico (mg) | 0.2 |
| Ácido pantotónico (mg) | 12 |
| Sodio (mg) | 2 |
| Potasio (mg) | 72 |

| | |
|----------------|------|
| Calcio (mg) | 14 |
| Magnesio (mg) | 6 |
| Manganeso (mg) | 0.5 |
| Hierro (mg) | 0.5 |
| Cobre (mg) | 0.26 |
| Fósforo (mg) | 10 |
| Cloro (mg) | 4 |

En Colombia, el mercado de agraz se concentra en los estratos 4, 5 y 6, por lo tanto, los parámetros de calidad establecidos son exigentes. Es necesario contar con niveles fitosanitarios óptimos, tener bayas enteras, limpias y sanas, libres de daños causados en la precosecha, como ataques de plagas y enfermedades, además de evidencia de daño mecánico. Según Ávila Rodríguez et al. (2007), las características físicas ideales son: color morado oscuro brillante (casi estado de madurez 5), bayas redondas y de tamaño mínimo 6 mm, que no estén despintonadas ni sobremaduras (en estado fresco), libres de humedad, sin ningún tipo de lesión (rajaduras o rupturas) en la epidermis y de textura suave pero firme al tacto.

1.3. Características Físicas y Químicas de Agraz

De manera general, el diámetro ecuatorial de los frutos de agraz oscila entre 6 y 20 mm y el número de semillas que contiene entre 15 y 37 dependiendo del tamaño del fruto (Magnitskiy & Ligarreto 2009; Chaparro de Valencia & Becerra de Lozano 1995). El agraz es un fruto climatérico altamente perecedero, según Kader (2001), presenta tasas de respiración moderadas de 10-20 mg CO₂ kg⁻¹ h⁻¹ y bajas tasas de producción de etileno de 0,1-1,0 µL C₂H₄ kg⁻¹ h⁻¹.

1.3.1 Peso

Durante la vida poscosecha los frutos presentan una pérdida de peso debido a la disminución del contenido de agua en sus tejidos, factores como la humedad relativa, la velocidad y temperatura del aire y la atmosfera que rodea al fruto afectan esta pérdida. La transpiración es el proceso por el que la fruta pierde mayor cantidad de agua, a través de aberturas microscópicas en su superficie,

provocando una disminución de su calidad, pues el fruto adquiere una apariencia arrugada (Fonseca et al. 2002; Wilson et al. 1999).

El agraz tiene un peso en fresco entre 1.6 y 6.8 g (Magnitskiy & Ligarreto 2009; Chaparro de Valencia & Becerra de Lozano 1995). Según Sanford et al. (1991), en arándanos la pérdida máxima permitida de peso durante el almacenamiento se estima entre el 5 y el 8%.

1.3.2 Color

El color de la piel del fruto es uno de los factores determinantes en la selección, clasificación y comercialización del producto, pues es el factor de calidad más empleado por el consumidor. Durante el proceso de maduración el agraz pasa de una coloración verde pálida en un estado de madurez 0, a una morada rojiza para finalmente durante su maduración presentar un color más oscuro (Figura 2). El color de la semilla varía desde blanco (en estado de madurez 0) hasta café para el estado de madurez 5 (Buitrago Guacaneme et al. 2015; Ligarreto 2009).

Figura 2. Color de la epidermis y de las semillas de agraz para sus cinco estados de madurez (Buitrago Guacaneme et al. 2015).



Según Buitrago Guacaneme et al. (2015), la descripción del color según el estado de maduración para el fruto de agraz es la siguiente (Tabla 2):

Tabla 2. Descripción de los estados de madurez según el cambio de color en la epidermis del fruto de agraz.

| Estado de madurez | Color del estado de madurez | Color del fruto |
|-------------------|-----------------------------|--------------------|
| 0 | Verde | 100% Verde |
| 1 | Verde | ≥ 75% Verde |
| 2 | Verde rojizo | > 25% Rojo |
| 3 | Rojo | 100% Rojo |
| 4 | Morado rojizo | 100% Morado |
| 5 | Morado oscuro | 100% Morado oscuro |

1.3.3 Comportamiento Reológico

Durante el proceso de maduración del fruto, se producen varias transformaciones en su composición química que cambian su apariencia. Una de estas transformaciones químicas corresponde a la síntesis de carbohidratos convertidos en azúcares, provocando una reducción de las fuerzas cohesivas que mantienen a las células unidas entre ellas, debilitando la pared celular, debido a la degradación de largas cadenas de carbohidratos. Es por esto que la textura o firmeza, como atributo reológico de las frutas frescas, depende de sus estados de madurez, pues se espera que a medida que se desarrolle el fruto pierda turgencia; además esta propiedad se relaciona con el estado de desarrollo al momento de la cosecha, el período de almacenamiento y la resistencia físico química durante las operaciones comerciales (Ospina et al. 2007; Feippe et al. 2006; Feippe 2003).

Según Hancock (2001), para arándanos, las características reológicas han sido uno de los criterios a considerar para el mejoramiento genético de especies, junto con el tamaño, productividad y propiedades del fruto; pues es necesario preservar su calidad, considerando el transporte a grandes distancias, debido al incremento de la demanda, lo cual requiere de variedades más resistentes a la manipulación.

Se sabe que los arándanos son perecederos, por lo tanto la firmeza o la resistencia de la pulpa y la piel, constituye una barrera importante al deterioro, causado por la deshidratación, desarrollo de enfermedades y daños físicos durante las operaciones de cosecha y poscosecha (Feippe Fernández 2013). De acuerdo a trabajos anteriores, Dussán-Sarria et al. (2008), reportan que algunos de los

cambios de la pared celular están determinados genéticamente, por ejemplo Zapata et al. (2010) encontraron en arándanos (*Vaccinium corymbosum* L.) que la variedad O'Neal resulta ser menos firme en comparación con las variedades Misty y Emerald, indicando que estas últimas, presentan una cutícula más resistente. Esta condición es de gran importancia al momento de seleccionar variedades que serán exportadas o transportadas, además del estado de madurez y volumen de producción.

1.3.4 Acidez Titulable

La acidez titulable es un parámetro que indica el porcentaje de ácidos orgánicos contenidos en la fruta que juegan un papel esencial en su sabor. Debido al proceso de respiración de las frutas durante la maduración, el contenido de ácidos disminuye debido a la degradación de los ácidos orgánicos. Estas diferencias en el perfil de ácidos pueden influir sobre factores, como el desarrollo del color del fruto, la susceptibilidad al deterioro y ataque de insectos y aves (Loaiza et al. 2014; Reina 1998; Ehlenfeldt et al. 1994). En el caso de arándanos Sapers G. et al. (1984), señalan que una mayor acidez en el fruto aumenta la intensidad del color de las antocianinas; así mismo reportan valores de acidez titulable entre 0.40 y 1.31% de ácido cítrico.

Según Ávila Rodríguez et al. (2007), frutos de agraz cosechados en Cundinamarca tienen 1.44% de acidez total titulable, su ácido predominante es el cítrico seguido del málico y tiene un contenido de 8 mg*100 mg⁻¹ de vitamina C.

1.3.5 Sólidos Solubles Totales

Los sólidos solubles totales son un parámetro de gran importancia en frutos maduros, pues determinan su sabor, olor y en general su calidad (Shoemaker 1975). Este parámetro corresponde a aquellos componentes que son solubles en agua, entre un 80% a 95% están constituidos de azúcares (como fructosa, glucosa y sacarosa) y en menor proporción por ácidos orgánicos, proteínas, grasas y varios minerales (Campana 2007; Pino P. 2007; Osterloh et al. 1996).

Según Ávila Rodríguez et al. (2007), frutos de agraz cosechado en Cundinamarca tienen cerca de 14.13 °Brix de sólidos solubles totales y Medina & Lobo (2004), reportan un valor de 9.7°Brix para agraz proveniente del departamento de Antioquia.

En el caso de los arándanos, Retamales & Hancock (2012) afirman que, cuando el fruto se acerca a la madurez y cambia de color rojo a azul, se produce un aumento en los azúcares totales, principalmente debido a un aumento en los azúcares reductores. Así mismo (Woodruff R. et al. 1960), establecieron que durante los primeros seis días después de la aparición de la coloración roja de las bayas se produce el mayor incremento de sólidos solubles totales, aunque es importante aclarar que este contenido varía con respecto al tiempo y al sitio de producción.

1.3.6 Relación de Madurez

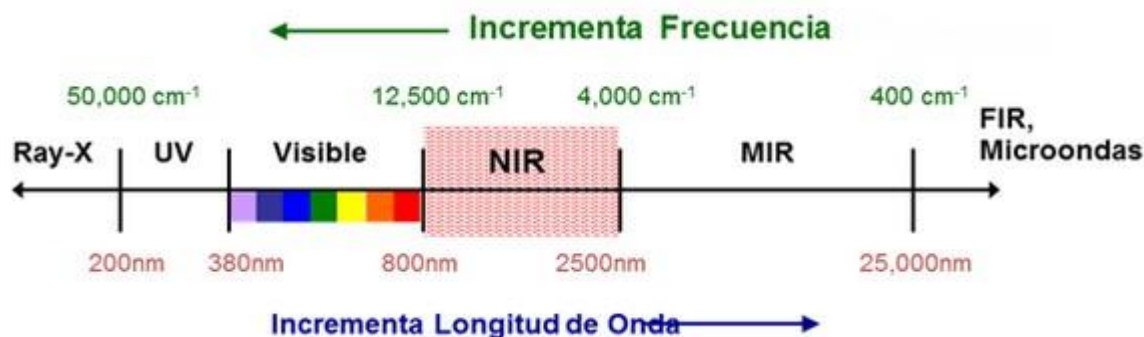
Para agraz se reportan valores de relación de madurez de 2.56 a 6.17 desde los estados de madurez 0 a 5 respectivamente (Figura 1) (Buitrago & Rincón 2011). Este parámetro corresponde a la relación entre los sólidos solubles totales y el porcentaje de acidez titulable, representativo del ácido orgánico predominante del fruto. Pinzón et al. (2007) reportan que en los frutos climatéricos un aumento del índice de la relación de madurez corresponde posiblemente al pico máximo de la tasa respiratoria del fruto, en respuesta al incremento de su metabolismo sus reservas se desdoblán rápidamente.

1.4 Espectroscopía

A Frederick William Herschel (1738- 1822) se le atribuye el descubrimiento de la luz infrarroja, pues en 1800 al hacer incidir luz solar a través de un prisma descubrió que esta se dispersaba en un arco iris, lo que se denominó luego como espectro, es por esto, que el espectro contiene todos los colores visibles que componen la luz del sol (Skoog et al. 2008). En general, cuando un haz de luz cae sobre un

objeto una parte de la radiación es reflejada debido a una diferencia de velocidad de propagación entre ambos medios, el resto de la luz que atraviesa el cuerpo es refractada (alterada en su velocidad de propagación) o dispersada (alterada en su dirección). La composición espectral de la radiación no se ve afectada por ninguno de estos dos procesos, es decir, si una señal roja entró, de igual manera saldrá roja debido a los efectos ya mencionados. También hay otro tipo de interacción conocida como fluorescencia, típica de aceites esenciales y de la clorofila, donde la composición química de un objeto condiciona su absorción a ciertas longitudes de onda, inclusive remisiones de radiación a longitudes de onda superiores a la incidente se pueden presentar. En el caso de la absorción, esta se produce en distintas bandas del espectro según sea absorción atómica (ultravioleta visible) o molecular (infrarrojo) (Dolz Zaera 2008).

Los pigmentos, son compuestos responsables de la coloración, asociados a transiciones electrónicas, que provocan un desequilibrio en la composición espectral de la radiación incidente, en general estos compuestos se absorben en el rango visible del espectro (400 nm a 700 nm). En la región del infrarrojo, la absorción de energía es asociada con diversos tipos de rotación y vibración de moléculas; esta región se divide en tres: el infrarrojo cercano (NIR), el infrarrojo medio (MIR) y el infrarrojo lejano (FIR), nombrados de esta manera por su relación con el espectro visible (Figura 3). La región NIR (entre 700-2500 nm), puede excitar vibraciones armónicas o sobretonos propias del agua y sus estados de agregación; la región MIR (entre 2500-25000 nm), es un rango más específico que permite la cuantificación e identificación de sustancias concretas, pues permite estudiar la estructura rotacional y las vibraciones fundamentales de estos; y la región FIR (entre 400-10 cm^{-1}) puede ser usado en espectroscopía rotacional y posee una baja energía en comparación a las otras regiones (Dolz Zaera 2008; Castillo Martínez 2007).

Figura 3. Regiones del espectro electromagnético (Fontal et al., 2005).

1.4.1 Espectroscopia NIR

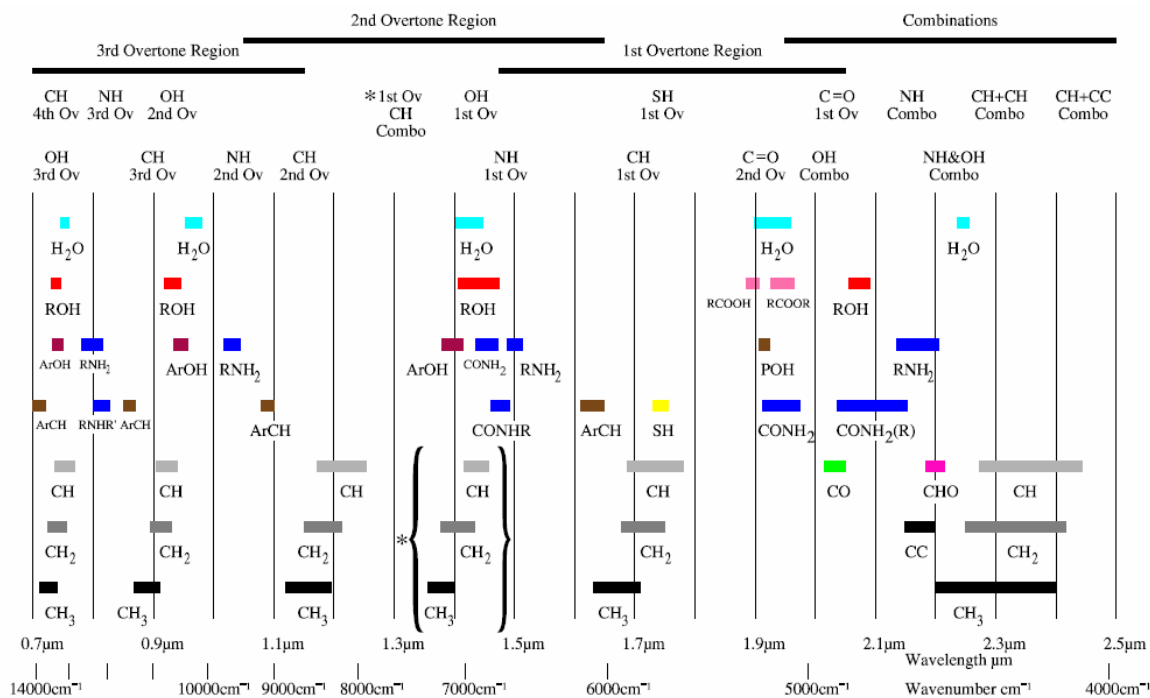
La espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) se basa en el hecho de que los componentes químicos de una muestra, son capaces de absorber energía en la región cercana de 700 a 2500 nm, lo que determina su espectro y hace posible conocer información sobre propiedades físicas, químicas y sensoriales de cierta muestra. Sin embargo, algunos problemas dificultan su medida como son: la débil señal de absorción cuando es comparada con efectos de dispersión propios de los fenómenos que intervienen entre la interacción de la partícula y la luz, además hay una superposición en varias regiones del espectro de ciertos picos de absorbancia de diferentes moléculas químicas. Por esto se hace necesario emplear técnicas matemáticas para procesar datos espectrales y así obtener información valiosa de propiedades físicas y químicas de una muestra. (Arruabarrena 2012).

La absorción en el infrarrojo cercano corresponde a bandas de combinación y sobretonos de las vibraciones fundamentales que se pueden observar en el infrarrojo medio. Estas bandas de combinación son aproximadamente la suma de diferentes energías de vibración, sin importar si son fundamentales o sobretonos y estos sobretonos resultan ser múltiplos aproximados de la frecuencia vibracional fundamental. Es posible que dichas bandas de combinación hagan parte de dos vibraciones diferentes, sin embargo, estas deben tener igual simetría y pertenecer

al mismo grupo funcional, por lo que bandas de combinación de diferentes grupos funcionales no son posibles, como por ejemplo C-H y O-H (Miller 2001).

Miller (2001) afirma que debido a que las bandas de combinación y los sobretonos tienen menor probabilidad de las transiciones fundamentales, la absorción en la región MIR es de mayor intensidad que la absorción en la región NIR. En esta región la anarmonicidad del enlace condiciona la intensidad de la absorción, entre más anarmónico sea este la probabilidad de sobretonos y bandas de combinación será mayor. Es por esto que enlaces como C-H, N-H, y O-H son muy absorbentes en la región NIR, pues la diferencia entre su peso atómico los hace muy anarmónicos (Figura 4). Bandas de grupos como C=O, C-C, C-F y C-Cl, son de menor intensidad y es poco probable que aparezcan en la región NIR (Arévalo Martín 2013; Miller 2001).

Figura 4. Principales enlaces absorbentes en la región del infrarrojo cercano NIR (Murray, 2004).



Una vez se tiene el conjunto de espectros NIR y los respectivos datos convencionales de laboratorio, se hace el análisis cuantitativo, por medio de un tratamiento matemático y estadístico para obtener una ecuación de calibración. Debido a la complejidad que implica tener un gran volumen de datos, se requiere la ayuda de disciplinas como la quimiometría; Según Massart et al. (1998) definida como la parte de la química que reúne la lógica formal, la estadística y las matemáticas para seleccionar y diseñar procedimientos experimentales óptimos, proporcionar información química importante a través de señales analíticas y obtener conocimiento de los sistemas químicos.

Generalmente la elaboración de modelos de calibración requiere de técnicas de regresión junto con algunos preprocesamientos aplicados a las respuestas espectrales.

1.4.2 Preprocesamientos

Este tipo de técnicas son usadas para remover cierta información irrelevante del espectro que va a generar algún tipo de ruido al aplicar las metodologías de regresión. Entre las más usadas se tienen:

1.4.2.1 Centering

También conocida como mean centering, consiste en hallar la media de cada variable, y su interpretación es en términos de variación alrededor de la media, es recomendable usarla en aplicaciones prácticas (Nicolai et al. 2007).

1.4.2.2 Suavizado (Smoothing)

Es una técnica que permite la remoción de ruido de alta frecuencia de un espectro, mejorando la relación ruido-síñal. Este pretratamiento puede ser: suavizado

promedio, Filtro de suavizado Gaussiano, filtro suavizado de la media y suavizado de Savitzky-Golay (Wang et al. 2015).

1.4.2.3 Estandarización

En este pretratamiento el espectro en cada longitud de onda es dividido por la desviación estándar del espectro a esa longitud de onda. Generalmente todas las longitudes de onda se estandarizan al valor de 1, lo que significa una influencia equitativa de todas las variables del modelo. Sin embargo, en el tratamiento de espectros NIR no es recomendable el uso de este método, pues el ruido de una variable puede intensificarse y afectar la confiabilidad del modelo (Nicolai et al. 2007; Næs et al. 2004).

1.4.2.4 Normalización

Uno de los métodos más usados en normalización es el MSC (Multiplicative Scatter Correction), que es usado para corregir efectos aditivos, correspondientes a cambios en la línea base del espectro y efectos multiplicativos, correspondientes a una inclinación de la línea base. Este método busca la linealización de cada espectro a un espectro ideal, que en teoría corresponde al espectro promedio de las muestras para la remoción de estos efectos de dispersión, causados principalmente por diferentes tamaños de partícula y el índice de refracción de la muestra (Wang et al. 2015; Nicolai et al. 2007; Næs et al. 2004).

Otro de los métodos más importantes en esta categoría es el SNV (Standard Normal Variation), que busca eliminar las desviaciones causadas por el tamaño de partícula y la dispersión. Basado en la hipótesis de que la absorbancia de cada longitud de onda en el espectro corresponde a ciertas distribuciones (como la distribución normal), el espectro es calibrado a partir del valor promedio del espectro dividido por su desviación estándar. Usualmente la capacidad del método

SNV es más fuerte en comparación con MSC (Wang et al. 2015; Barnes et al. 1989).

1.4.2.5 Transformación

La Derivación es usada para remover cambios en la línea base, supuestos picos que en realidad son ruido, además pueden mejorar la resolución espectral y la sensibilidad. La derivada de segundo orden es una de las más usadas pues puede corregir tanto efectos multiplicativos como aditivos (Næs et al. 2004), sin embargo la derivada de primer orden también es ampliamente usada para eliminar efectos de desviaciones en el espectro (Wang et al. 2015).

1.4.2.6 De-Trending

Es una técnica empleada en la eliminación de las desviaciones de la línea base del espectro, en este método se deriva una línea de tendencia de los valores espectrales y longitudes de onda a partir de un ajuste de mínimos cuadrados para luego ser restada del espectro original. Esta técnica se usa comúnmente en conjunto con el SNV (Wang et al. 2015).

1.4.3 Métodos Discriminantes

Los espectros contienen abundante información y como parte de su análisis cualitativo pueden usarse con fines de clasificación y agrupamiento de variables. Dentro de esta categoría los métodos más usados son:

1.4.3.1 Análisis de Componentes Principales (PCA)

En este método lo que se obtiene es un set de componentes principales (PCs). Un componente principal corresponde a una combinación lineal de un conjunto de

variables que están correlacionadas entre sí. El primer componente principal contiene el mayor porcentaje de varianza de los datos y es de esperarse que explique casi el 90% de dicha variabilidad del set de datos. El segundo componente es la combinación lineal del segundo grupo más numeroso de variables correlacionadas entre sí, y que no están correlacionadas con el primer grupo, de manera sucesiva los siguientes componentes van explicando la variabilidad que no ha sido explicada por los anteriores, siendo esta cada vez menor. Todos los componentes son ortogonales o perpendiculares entre sí. El número de PCs depende de la heterogeneidad de la muestra, pero en general con 4 o 5 componentes se explica cerca del 99% de su variabilidad (Wang et al. 2015; Wu et al. 2006).

Un análisis PCA es una herramienta útil en la identificación de agrupaciones en el set de muestras y como método de clasificación es de tipo “no supervisado” pues no es necesario un conocimiento previo de la categoría o clase a la que pertenecen (Wang et al. 2015).

1.4.3.2 Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA)

Consiste en la construcción de un modelo PCA para cada clase distinguida previamente de un set de calibración. Cada observación a clasificar es asignada a una clase basado en la distancia residual al modelo, sin embargo, cada modelo es establecido sin considerar los de las otras clases. Este método hace parte del grupo de técnicas “Supervisadas” (Wang et al. 2015).

1.4.3.3 Análisis Discriminantes (DA)

Este método hace parte del grupo de técnicas “supervisadas”, a partir de un grupo de muestras de las que se conoce a priori su pertenencia a una de las clases de clasificación, se buscan las variables (longitudes de onda) que mejor separan esas clases y que resultan útiles para clasificar muestras desconocidas (Wang et al.

2015). Entre los diferentes tipos de este método se tienen: El análisis Discriminante Lineal (LDA), donde se busca una combinación lineal de características que permitan la separación de diferentes clases, ofrece una transformación lineal de vectores de características dimensionales n en un espacio dimensional m ($m < n$) (Baranowski et al. 2012). Así como, el análisis discriminante por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), basado en la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR), este método utiliza variables de holgura (como 1, 2, 3,.. por ejemplo) como variables de la matriz Y en lugar de la concentración de algunos atributos de calidad. El número de componentes PLS óptimo se decide por validación cruzada (Liu et al. 2011).

1.4.4 Métodos de Regresión Multivariable

Para el desarrollo de los modelos de calibración se hace necesario el uso de técnicas de regresión Multivariable, entre las más comunes se tiene:

1.4.4.1 Regresión Lineal Múltiple (MLR)

Este método predice la variable dependiente a partir de una combinación lineal de los valores de absorbancia para cada longitud de onda. El error entre los valores predichos y medidos se minimiza en un sentido de mínimos cuadrados parciales. La multicolinealidad entre las variables del modelo reduce su precisión, principalmente en análisis espectral (Wang et al. 2015; Næs et al. 2004).

1.4.4.2 Regresión de Componentes Principales (PCR)

En este método un pequeño número de componentes principales se seleccionan a partir de un análisis PCA. Estos componentes principales son tomados como predictores en vez de los datos espectrales originales que se usan en el ajuste de un modelo MLSR (Wang et al. 2015). La principal ventaja con respecto a MLR es que las variables X (componentes principales) no están correlacionadas, el ruido

es filtrado. Por lo general un pequeño número de componentes es suficiente. Sin embargo, estos componentes principales se ordenan de acuerdo con la disminución de la varianza explicada de la matriz espectral y los primeros componentes que se utilizan para la construcción del modelo de regresión no son necesariamente los que más información aportan con respecto a la variable respuesta (Nicolai et al. 2007; Wold et al. 2001).

1.4.4.3 Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLSR)

En este método se construye una base ortogonal de variables latentes (o vectores PLS) una por una de tal manera que se orientan a lo largo de las direcciones de covarianza máxima entre la matriz de espectros X y el vector de la variable respuesta Y . Asegurando que las variables latentes se ordenan de acuerdo con su relevancia para predecir la variable Y . La interpretación de la relación entre la matriz X y el vector Y , se simplifica a medida que esta relación se concentra en el menor número posible de variables latentes, dicha relación corresponde a un modelo de la forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_{\lambda_1}X_{\lambda_1} + \dots + \beta_{\lambda_n}X_{\lambda_n} \quad (1)$$

dónde: Y es la variable que se quiere predecir, β_0 es la ordenada al origen, β_{λ_1} a β_{λ_n} son los coeficientes de regresión para cada longitud de onda y X_{λ_1} a X_{λ_n} son los valores de reflectancia (o absorbancia) para cada longitud de onda (Zossi et al. 2010).

Este método funciona específicamente bien cuando las diversas variables de la matriz X expresan información común, es decir, cuando hay una gran cantidad de correlación, o incluso colinealidad, que es el caso de datos espectrales de material biológico intacto. En general el número de variables latentes necesarias para PLSR es menor que las requeridas en un modelo PCR, bajo rendimientos similares (Nicolai et al. 2007; Næs et al. 2004; Wold et al. 2001).

Como un método para conocer esas longitudes de onda significativas en la construcción de un modelo de predicción se tiene:

Loadings Weights (LW)

Obtenidos a partir de la calibración PLSR, los *loadings weights* (LW) corresponden a uno de los métodos para seleccionar las variables significativas de un modelo. Bajo cada variable latente se pueden obtener un LW correspondiente a cada longitud de onda y su valor absoluto enseña el impacto de dichas longitudes de onda en el modelo de predicción. De este modo, se seleccionan las longitudes de onda con mayor LW como longitudes de onda características, el número de longitudes de onda escogido será igual al número de variables latentes (Wang et al. 2015).

1.4.5 Set de validación

Para este tipo de técnicas generalmente se emplean dos métodos de validación (Næs et al. 2004):

Validación Cruzada (Cross Validation): En este método todas las muestras del set de calibración se usan para calibrar y validar el modelo. Consiste en dejar una muestra fuera del set, con las restantes se calibra el modelo y la muestra que ha quedado fuera se valida dicho modelo. Este proceso se repite para todas las muestras del set, de modo que cada una de ellas quede afuera del proceso de calibración una vez. El número de las muestras que son dejadas afuera puede variar.

Validación Externa: En este método las muestras que se utilizan en la validación son distintas de las muestras de calibración y son empleadas para validar el modelo una vez se termina con el proceso de calibración.

1.4.6 Evaluación de los modelos de predicción

En general la calidad de las predicciones de los modelos se evalúa con los algunos de los siguientes parámetros, como medida de la proporción de la varianza explicada de la variable respuesta en el conjunto de calibración se tiene el R^2 o

coeficiente de determinación. Es posible obtener un R^2 para el modelo de calibración, la validación cruzada y la validación externa. Para tener una idea de la exactitud del modelo es usado el error cuadrático medio –RMSE (ecuación 2), de fácil interpretación pues está en las mismas unidades que la variable respuesta, de igual manera es posible obtener valores de RMSE para la calibración y validación del modelo. En algunos casos también es usado el error estándar –SE (ecuación 3) que da una idea de la predicción del modelo, pero sin tener en cuenta el valor del parámetro bias (b), el cual corresponde al error sistemático de la predicción, para conocerlo basta con restar la media de los valores estimados y los valores reales (Næs et al. 2004).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_i)^2}{n_p}} \quad (2)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_i - b)^2}{n_p}} \quad (3)$$

dónde: n_p es el número de muestras, \hat{y}_i es igual a los valores predichos y y_i a los valores medidos.

Otro de los parámetros importantes corresponde a la desviación residual de la predicción –RPD, que indica el comportamiento de la precisión de la predicción en relación con la media de las muestras (Næs et al. 2004).

1.5 Conclusiones

Es notable la importancia del cultivo de agraz en Colombia y su potencialidad como fruto de exportación, si bien se reportan estudios de caracterización para este fruto, estos son pocos y ninguno con el uso de diferentes técnicas de medición. Igualmente se reconoce la importancia de la espectroscopía como herramienta útil en la determinación de parámetros de calidad, así como de la variedad de técnicas estadísticas que pueden ser usadas para obtener los modelos de predicción.

1.6 Bibliografía

Allina, T., 2015. El agraz, la huerta y el patrimonio cultural. Available at: <http://www.trixiallina.com/blog/2015/5/14/el-agraz-la-huerta-y-el-patrimonio-cultural> [Accessed May 20, 2017].

Arévalo Martín, M.A., 2013. *Determinaciones cuantitativas en naranja mediante tecnologías nirs*. Universidad Pública de Navarra. Available at: http://academica-e.unavarra.es/xmlui/bitstream/handle/2454/8748/TyCIAA_TFM_Margarita_Arévalo_Martín1.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

Arjona B., B., 2001. El mortiño o agraz (*Vaccinium meridionale*, Ericácea) como planta promisoría en la región del parque Arvi (Antioquia, Colombia).

Arruabarrena, I.A., 2012. *Evaluación de calidad de la patata mediante tecnología NIRS y la influencia del sistema productivo convencional y ecológico*. UPNA.

Ávila Rodríguez, H.G. et al., 2007. Caracterización Físicoquímica y Organoléptica del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) Almacenado a 2°C. *Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín*, 60(2), pp.4179–4193. Available at: <http://www.scielo.org.co/pdf/rfnam/v60n2/a19v60n2.pdf>.

Baranowski, P. et al., 2012. Detection of early bruises in apples using hyperspectral data and thermal imaging. *Journal of Food Engineering*, 110(3), pp.345–355. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.12.038>.

Barnes, R.J., Dhanoa, M.S. & Lister, S.J., 1989. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy*, 43(5), pp.772–777.

Bernal-Roa, L.J., Melo, L.A. & Díaz-Moreno, C., 2014. Evaluación del Perfil Aromático y Propiedades Antioxidantes Durante la Maduración de Frutos de Mora (*Rubus Glaucus* Benth.). *Acta Horticulturae.*, 1016, pp.39–45.

Buitrago, C.M. & Rincón, M.C., 2011. *Determinación de los estados de madurez y evaluación del comportamiento del fruto de agraz (*Vaccinim Meridionale* Swartz) bajo refrigeración*. Universidad Nacional de Colombia.

Buitrago Guacaneme, C.M. et al., 2015. Tipificación de Diferentes Estados de Madurez del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz). , 68(26), pp.7521–7531.

Campana, B., 2007. Índices de madurez, cosecha y empaque de frutas. In B. Campana, ed. *Árboles frutales: ecofisiología, cultivo y aprovechamiento*. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires., pp. 705–768.

Castillo Martínez, M., 2007. *Aplicación de la Espectroscopia NIR al Control Analítico de Procesos de la Industria Química*. Universitat Autònoma de Barcelona.

Chamorro, F.J. & Nates-parra, G., 2015. Biología floral y reproductiva de *Vaccinium meridionale* (Ericaceae) en los Andes orientales de Colombia. *Revista de Biología Tropical*, 63(4), pp.1–9.

Chaparro de Valencia, M.L. & Becerra de Lozano, N., 1995. Anatomía del fruto del “Agraz” *Vaccinium Meridionale* SWARTZ. *Acta Biológica Colombiana*, 9(9), pp.159–172.

Connor, A.M. et al., 2002. Changes in fruit antioxidant activity among blueberry cultivars during cold temperature storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(4), pp.893–898.

Dolz Zaera, P., 2008. *Evaluación De La Calidad De Fruto En Manzano : Estudio De Métodos No Destructivos de Análisis*. Escuela Universitaria Politécnica La Almunia de Doña Godina.

Dussán-Sarria, S., Honório, S.L. & Matias, M.D.L., 2008. Resistencia mecánica, tasa respiratoria y producción de etileno de caqui “Fuyu” durante el almacenamiento. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 12(5), pp.498–502.

Ehlenfeldt, M.K., Meredith, F.I. & Ballington, J.R., 1994. Unique organic acid profile of rabbiteye vs. highbush blueberries. *HortScience*, 29(4), pp.321–323.

Feippe, A., 2003. Módulos de Evaluación de nuevas variedades de frutales de hoja caduca en empresas frutícolas de la zona sur. Características organolépticas,

calidad y almacenamiento. , pp.19–27.

Feippe, A. et al., 2006. Valoración de manzanas y citrus de Uruguay por el consumidor europeo. *Revista INIA*, 6, pp.17–21.

Feippe Fernández, M.A., 2013. Tecnologías Para Aumentar La Eficiencia En Cosecha-Poscosecha de Arándanos. , p.104.

Flores Rojas, K.U., 2009. *Determinación No Destructiva De Parámetros De Calidad De Frutas Y Hortalizas Mediante Espectroscopía De Reflectancia En El Infrarrojo Cercano*. Universidad de Córdoba.

Fonseca, S.C., Oliveira, F.A.R. & Brecht, J.K., 2002. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: A review. *Journal of Food Engineering*, 52(2), pp.99–119.

Fontal, B. et al., 2005. *El Espectro Electromagnético y sus Aplicaciones*, Mérida, Venezuela: Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química.

Garcia, J.C., Garcia, G. & Ciordia, M., 2013. Situación actual del cultivo del arándano en el mundo. *Tecnología Agroalimentaria. Boletín informativo del SERIDA*, pp.5–8. Available at: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4454466&orden=419260&info=link>

Gaviria Montoya, C. et al., 2009. Actividad antioxidante e inhibición de la peroxidación lipídica de extractos de frutos de mortiño (*Vaccinium meridionale* SW). *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromaticas*, 8(6), pp.519–528.

Gosch, C., 2003. Antioxidative effects of blueberries (*Vaccinium* sp.): an overview. *Erwerbs-Obstbau*, 45(6), pp.117–124.

Hancock, J., 2001. Blueberry characteristics range among the varieties. *The Fruit Growers News, May Issue*, pp.36–37.

HLPE, 2014. Las pérdidas y el desperdicio de alimentos en el contexto de sistemas alimentarios sostenibles. , p.133. Available at: <http://www.fao.org/3/a-i3901s.pdf>.

Hoyos, J., 1994. *Frutales en Venezuela (nativos y exóticos)*, Caracas: Sociedad de Ciencias Naturales La Salle.

Infoagro, El Cultivo del arándano: Valor Nutricional. Available at: http://www.infoagro.com/frutas/frutas_tropicales/arandano.htm [Accessed June 1, 2016].

Jimaré-Benito, M., Bosch-Ojeda, C. & Sánchez-Rojas, F., 2008. Química y Medio Ambiente Química analítica de procesos : Aplicaciones de la espectrometría de absorción en el infrarrojo cercano al análisis de biocombustibles y al análisis de alimentos. *Anales de Química*, 104(4), pp.290–301.

Jorgensen, P.M., 1999. Ericaceae. In P. M. Jorgensen & S. León-Yáñez, eds. *Catalogue of the vascular plants of Ecuador*. Missouri: Missouri Botanical Garden, pp. 452–454.

Kader, A.A., 2001. Biología Y Tecnología De Postcosecha: Una Revision General. *Postharvest Technology of Horticultural Crops Univ. California*, 3311, p.(311-324). Available at: <http://www.ecofisiohort.com.ar/wp-content/uploads/2010/04/Biologia-y-Tecnologia-de-Postcosecha-Abel-Kader.pdf>.

Kalt, W. et al., 1999. Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(11), pp.4638–4644.

León G., L., 2013. MONITOREO DE VARIABLES QUÍMICAS DE LAS UVAS Y SU RELACIÓN CON VINO FINAL PRODUCIDO. , pp.51–65.

Ligarreto, A., 2009. Descripción del género *Vaccinium*, estudio de caso: agraz o mortiño (*Vaccinium meridionale* Swartz). In A. Ligarreto, ed. *Perspectivas del cultivo de agraz o mortiño (Vaccinium meridionale Swartz) en la zona altoandina de Colombia*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, p. 134.

Liu, F. et al., 2011. Variety Identification of Rice Vinegars Using Visible and Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibrations. *International Journal of Food Properties*, 14(6), pp.1264–1276. Available at: <http://dx.doi.org/10.1080/10942911003647508>.

Liu, Y., Sun, X. & Ouyang, A., 2010. Nondestructive measurement of soluble solid content of navel orange fruit by visible-NIR spectrometric technique with PLSR and PCA-BPNN. *LWT - Food Science and Technology*, 43(4), pp.602–607. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2009.10.008>.

Loaiza, D.I.G. et al., 2014. Cambios en las propiedades fisicoquímicas de frutos de lulo (*So-lanum quitoense* Lam.) cosechados en tres grados de madurez. *Acta Agronomica*, 63(1), pp.11–17.

López Ramirez, R., Quiñonez, W. & Echeverri, F., 2007. PERFIL CROMATOGRÁFICO DE LAS ANTOCIANINAS PRESENTES EN ALGUNOS FRUTOS COLOMBIANOS. *Scientia et Technica*, 1(33), pp.275–276.

Lü, Q. et al., 2010. Long-term prediction of Zhonghua kiwifruit dry matter by near infrared spectroscopy. *Science Asia*, 36(3), pp.210–215.

Luteyn, J.L. & Pedraza-Peñalosa, P., 2012. Blueberry relatives of the New World tropics (Ericaceae). Available at: <http://sweetgum.nybg.org/ericaceae/index.php> [Accessed June 2, 2016].

MADR, 2016. Área, producción y rendimiento nacional por cultivo: Agraz 2007-2014. *Estadísticas Agronet, Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural*. Available at: <http://www.agronet.gov.co/estadistica/Paginas/default.aspx> [Accessed June 20, 2016].

MADR, 2015. Seguridad alimentaria cadenas productivas centrales mayoristas. , p.28.

Magnitskiy, S. & Ligarreto, G., 2009. Plantas de agraz o mortiño (*Vaccinium meridionale* Swartz): potencial de propagación sexual. In G. Ligarreto, ed. *Perspectivas del cultivo de agraz o mortiño (Vaccinium meridionale Swartz) en la zona altoandina de Colombia*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, pp. 75–91.

Massart, D.L. et al., 1998. Part A. Data Handling in Science and Technology. In *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. pp. 1–867.

Medina, C.I. & Lobo, M., 2004. Colecta, conservación y clasificación de diversas

poblaciones de *Vaccinium Meridionale* (mortiño) presente en los bosques altoandinos de la jurisdicción de Corantioquia para promover su utilización sostenible. , p.32.

Medina Cano, C.I. et al., 2015. Análisis del desarrollo de plantas de mortiño (*Vaccinium meridionale* Swart.) bajo dos sistemas de propagación : clonal y sexual. *Revista Corpoica: Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 16(1), pp.65–77.

Miller, C.E., 2001. *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*, American association of cereal chemist.

Murray, I., 2004. Scattered information: philosophy and practice of near infrared spectroscopy. *Proceedings of the 11th International Conference on Near Infrared spectroscopy. NIR Publications*, pp.1–12.

Næs, T. et al., 2004. *A User-friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification.*, Charlton, Chichester, UK.: NIR publications.

Nicolai, B.M. et al., 2007. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology*, 46(2), pp.99–118.

Ospina, D., Ciro, H. & Aristizábal, I., 2007. DETERMINACIÓN DE LA FUERZA DE LA FRACTURA SUPERFICIAL Y FUERZA DE FIRMEZA EN FRUTAS DE LULO (*Solanum quitoense* x *irtum Solanum hirtum*). *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 60(2), pp.4163–4178. Available at: <http://www.redalyc.org/pdf/1799/179914078018.pdf>.

Osterloh, A. et al., 1996. *Lagerung von Obst und Südfrüchten*, Stuttgart: Verlag Ulmer.

Pedraza-Peñalosa, P. & Luteyn, J.L., 2011. Andean *Vaccinium* (Ericaceae: Vaccinieae): Seven new species from South America. *Brittonia*, 63(2), pp.257–275.

Pino P., C.M., 2007. *Descripción del desarrollo vegetativo y de las características físicas y químicas de los frutos de cuatro clones de arándano alto (*Vaccinium corymbosum* L.)*. UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE. Available at:

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/myaccess.library.utoronto.ca/pubmed/11720961%5Cnhttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17920608%5Cnhttp://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.10.034%5Cnhttp://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0006320705000121%5Cnhttp://linkinghub.elsevi>.

Pinzón, I.M., Fisher, G. & Corredor, G., 2007. Determination of the maturity stages of purple passion fruit (*Passiflora edulis* Sims.). *Agronomía Colombiana*, 25(1), pp.83–95.

Piñeiro, M. & Díaz Ríos, L.B., 2004. Mejoramiento de la calidad e inocuidad de las frutas y hortalizas frescas: un enfoque práctico. , p.123. Available at: ftp://ftp.fao.org/es/esn/food/manualfruits_es.pdf.

Pissard, A. et al., 2012. Non-destructive measurement of vitamin C, total polyphenol and sugar content in apples using near-infrared spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(2), pp.238–244.

Rache Cardenal, L.Y. & Pacheco Maldonado, J.C., 2010. Propagación in vitro de plantas adultas de *Vaccinium meridionale* (Ericaceae). *Acta Botanica Brasilica*, 24(4), pp.1086–1095.

Ravindran, A., R, A. & Ravindran, A., 2015. A Review on Non-Destructive Techniques for Evaluating Quality of Fruits. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 4(9), pp.791–794.

Reina, C., 1998. Manejo poscosecha y evaluación de la calidad de Lulo (*Solanum quitoense*) que se comercializa en la ciudad de Neiva.

Retamales, J.B. & Hancock, J.F., 2012. *Crop pproduction Science Horticulture Series: No 21. Blueberries.*, Barbados: University of the West Indies.

Rincón Soledad, M.C. et al., 2012. Comportamiento del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) Cosechado en Diferentes Estados de Madurez y Almacenado en Refrigeración. *Revista Facultad Nacional de Agronomía*, 65(2), pp.6615–6625.

Ruiz Ortega, H., 2011. *Desarrollo De Un Vino De Mortiño (Arándanos) En La Corporación Gruppo Salinas De Ecuador.* Universidad Pública de Navarra. Available at: <http://academica-e.unavarra.es/mwg->

internal/de5fs23hu73ds/progress?id=AyDvLIVzgjURwro9x4B4wa2la3cXtxl-Yf5dOU6KfRY,.

Sanford, K.A. et al., 1991. Lowbush blueberry quality changes in response to mechanical damage and storage temperature. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 116(1), pp.47–51.

Sapers G., M. et al., 1984. Color and compositions of highbush blueberry cultivars. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 109, pp.105–111.

Shoemaker, J., 1975. Blueberries. In: Small fruit culture. , pp.249–285.

Skoog, D., Holler, F.J. & Stanley R. Crocuh, 2008. *Principios de análisis instrumental* Sexta Edic., Cengage learning.

Torres, W., Montoya, I. & Ligarreto, G., 2009. Aspectos sociales y productivos de agraz o mortiño (*Vaccinium meridionale* Swartz). In G. Ligarreto, ed. *Perspectivas del cultivo de agraz o mortiño (Vaccinium meridionale Swartz) en la zona altoandina de Colombia*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, pp. 113–134.

Wang, H. et al., 2015. Fruit Quality Evaluation Using Spectroscopy Technology: A Review. *Sensors*, 15(5), pp.11889–11927. Available at: <http://www.mdpi.com/1424-8220/15/5/11889/>.

Wilson, L.G., Boyette, M.D. & Estes, E., 1999. Postharvest Handling and Cooling of Fresh Fruits, Vegetables, and Flowers for Small Farms. *Horticulture Information Leaflet 800*, 95, pp.4–6.

Wold, S., Sjöström, M. & Eriksson, L., 2001. PLS-regression: A basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58(2), pp.109–130.

Woodruff R., E., Dewey D., H. & Sell H., M., 1960. Chemical changes or Jersey and Rubel blueberry fruit associated with ripening and deterioration. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, 75, pp.387–401.

Wu, D., He, Y. & Bao, Y.D., 2006. Fast discrimination of juicy peach varieties by Vis/NIR spectroscopy based on bayesian-sda and pca. *Lecture Notes in Computer*

Science, 4113, pp.931–936.

Zapata, L.M. et al., 2010. Estudio sobre cambios de la firmeza de bayas de arándanos durante su maduración. *Ciencia, docencia y tecnología*, 21(41), pp.159–171.

Zossi, S. et al., 2010. Espectroscopia por infrarrojo cercano (NIRS). Su aplicación en análisis de jugos de caña de azúcar. *Revista Industrial y Agrícola de Tucumán*, 87(1), pp.1–6.

2. Temas de investigación y artículos

2.1 Evaluación de Parámetros Físicos de Calidad y Pérdida de peso

Evaluación no destructiva de parámetros físicos de calidad y pérdida de peso para agraz durante su periodo de almacenamiento con espectroscopia en el infrarrojo cercano.

2.1.1 RESUMEN

El Agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) es una berrie Silvestre con un gran potencial en el mercado de Colombia y el mundo debido a sus propiedades nutricionales y nutracéuticas. Técnicas como la espectroscopia NIR pueden ser de gran utilidad para determinar parámetros de calidad en frutas de manera sencilla, rápida y económica con buena precisión. El objetivo de esta investigación fue construir y validar modelos de predicción de firmeza, color, peso y pérdida de peso para agraz durante el periodo de almacenamiento con espectroscopía en el infrarrojo cercano NIR. Se trabajó con agraz proveniente del Municipio de San Miguel de Sema (Boyacá - Colombia), cosechado en estado 3 de madurez. El producto se almacenó por 21 días a temperatura ambiente y durante este tiempo se monitoreó peso, pérdida de peso, firmeza y color. En la calibración de modelos se utilizó la metodología de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) y se realizó una validación cruzada. El set de calibración correspondía al 75% de muestras y el 25% restante a las muestras del set de validación externa. Se obtuvieron modelos con alta representatividad para firmeza y peso (R^2 de 0.80 y 0.76 respectivamente) y de representatividad aceptable para las coordenadas de color a^* y b^* (con R^2 de 0.60 y 0.41 respectivamente), para los parámetros L^* , IC y

pérdida de peso los modelos NIR no fueron aceptables. Los resultados encontrados confirman que la técnica NIR resulta ser adecuada para sustituir técnicas de laboratorio para parámetros físicos de calidad al menos para clasificaciones preliminares de agraz.

PALABRAS CLAVE: NIR, calidad de frutas, Colombian Blueberry.

2.1.2 INTRODUCCIÓN

Actualmente tendencias como el consumo de alimentos funcionales, sanos y atractivos para el público, inciden en el aumento del consumo de frutas y vegetales y por ende en la necesidad de controlar los procesos de gestión de calidad en alimentos. Colombia tiene una ventaja importante con el agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz), baya silvestre de la familia Ericácea, conocida por sus propiedades nutraceuticas y antioxidantes, con contenidos importantes de azúcares, vitaminas y minerales. En varias regiones de Colombia se destaca por su versatilidad en el mercado, se puede encontrar como jugo, mermelada, en dulces, vinos y ser utilizado en postres y helados (Bernal-Roa et al. 2014; Rache Cardenal & Pacheco Maldonado 2010).

Durante el proceso de maduración las frutas van sufriendo cambios físicos y químicos que condicionan su calidad. Parámetros como color resultan ser de gran importancia pues es el primer sistema de clasificación y selección de frutas; la firmeza hace parte de la experiencia sensorial de crocancia muy valorada por el consumidor, además de ser una característica importante a tener en cuenta durante el almacenamiento y transporte, pues condiciona la resistencia al daño mecánico de productos agrícolas; y el peso es uno de los parámetros fundamentales pues de este depende el precio del producto y su apariencia externa, al igual que hace parte de algunos sistemas de clasificación (Balic 2014).

Generalmente la firmeza se mide de dos formas, por la sensación al tacto o con la ayuda de un penetrómetro o texturómetro, sin embargo, la variabilidad de ambos

métodos está sujeta a la habilidad y cuidados tomados por el operador. La prueba táctil con la palma de la mano o los dedos es muy subjetiva y causa un daño evidenciable del producto (pardeamiento) y las medidas en texturómetro requieren de mucho tiempo para su realización y de un número considerable de muestras, además de que son de tipo destructivo (Fu et al. 2007). Aún hoy en día, la percepción humana se ha utilizado como uno de los métodos principales para cuantificar parámetros de calidad como color, pero la naturaleza subjetiva de la evaluación visual limita la precisión de estos parámetros dentro de la cadena poscosecha (Nicolai et al. 2007). Sin embargo, la industria de alimentos demanda por métodos más prácticos que permitan su implementación en líneas de producción, donde pueda ser posible la medición de varios parámetros al tiempo y donde la alta variabilidad por muestra no represente una gran desventaja.

Técnicas como la espectroscopía en el infrarrojo cercano se han propuesto como alternativas a los métodos convencionales de determinación de parámetros de calidad física en productos agrícolas. Esta técnica presenta un gran potencial por ser de carácter no destructivo, es más rápida en comparación con las técnicas convencionales y no necesita de insumos químicos que pueden generar impactos ambientales negativos, ni una preparación previa de la muestra. Esta técnica ha sido usada para determinar sólidos solubles totales, pH, materia seca, firmeza, acidez, peso, presencia de contaminantes, entre otros. Actualmente se reportan estudios para naranja, melocotón, kiwi, manzana, sandía, melón, cebolla, mandarina, arándanos, entre otros (Wang et al. 2015; Pissard et al. 2012; Liu et al. 2010; Lü et al. 2010). La absorción en el infrarrojo cercano corresponde a bandas de combinación y sobretonos de vibraciones fundamentales observadas en el infrarrojo medio, en general se observa la presencia de enlaces C-H, N-H, y O-H (Arévalo Martín 2013; Miller 2001).

Basándose en estos importantes aspectos, el objetivo de este estudio fue construir y validar modelos de predicción de firmeza, color, peso y pérdida de peso para

agraz durante el periodo de almacenamiento con espectroscopía en el infrarrojo cercano NIR.

2.1.3 MATERIALES Y METODOS

Material Vegetal

Se utilizaron 8 kg de agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz), cosechados de la siguiente manera: 5 kg provenientes de la vereda Siatiba alto y 3 kg de la vereda El Lirio, del Municipio de San Miguel de Sema, Boyacá (con coordenadas geográficas 5°31'04" N y 73°43'22" O y clima oceánico Cfb, según clasificación de Köppen). Se buscó que el material vegetal estuviera en un estado de madurez 3 uniforme (Figura 1), una vez se llegó al Laboratorio de Poscosecha de Productos Agrícolas del Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola de la Universidad Nacional de Colombia, el producto se clasificó y seleccionó teniendo en cuenta su estado fitosanitario. El lote de producto se distribuyó en 400 grupos de 15g \pm 5 g, para llevar a cabo pruebas destructivas (textura) y 100 grupos de 15g \pm 5 g para realizar pruebas de seguimiento (peso y color), todos los grupos se empacaron en cajas *air pack*, se marcaron y almacenaron a temperatura ambiente.

Figura 1. Color de la epidermis y de las semillas de agraz para sus estados de madurez. Adaptado de: Buitrago Guacaneme et al. (2015).



Equipo NIR

Para obtener las respuestas espectrales se usó un espectroradiómetro (FieldSpec 4 Hi-Res, scans cada 100 milisegundos, resolución espectral de 3 a 8nm, USA) que midió la región VIS – NIR (350-2500 nm), con una fibra óptica de 10 mm de diámetro de salida y una fuente de luz halógena. Para cada muestra se realizaron tres lecturas con el espectroradiómetro.

Métodos

A continuación, se presenta una breve descripción de la metodología utilizada para determinar los parámetros de calidad físicos como firmeza, peso y color, así como las relaciones que se pueden obtener a partir de ellos como pérdida de peso e índice de color.

Peso

Se determinó mediante una balanza electrónica (Precisa gravimetrics, modelo Model XT 220, ± 0.0001 g, Switzerland).

Pérdida de peso

A partir de los resultados de peso para cada uno de los días de medición se hallaron las pérdidas de peso en gramos y pérdida de peso porcentual, de la siguiente manera:

$$\text{Pérdida de peso (g)} = P_0 - P_1 \quad (1)$$

$$\text{Pérdida de peso (\%)} = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \times 100 \quad (2)$$

Dónde: P_0 corresponde al peso registrado para el día 1 y P_1 al peso del día 7, estas ecuaciones se usaron para los cálculos de pérdida de peso entre los días 1 y 7, 7 y 13 y 13 y 17 de medición.

Textura

La firmeza se determinó mediante el ensayo de textura de Magness Taylor con el uso de un Texturómetro (Brookfiel CT3, modelo CT3-4500, 0 to 4500 g, USA) y una probeta de 3 mm de diámetro. La prueba se aplicó para 5 frutos de cada grupo, para un total de 2000 frutos ensayados.

Color

El color de la epidermis del fruto se determinó en base a las coordenadas L^* (representa los cambios de luminosidad), a^* (variaciones entre verde y rojo) y b^* (variaciones entre azul y amarillo) del modelo cromático CIELAB, con ayuda de un Colorímetro digital (Konica Minolta CR-410, España).

Índice de Color (IC)

Como medida que permita cuantificar y visualizar de una manera precisa, fácil y de acuerdo con las paletas de color a nivel del mercado internacional el color de las muestras de agraz, se determinó el IC, con la siguiente relación (Magwaza et al., 2014):

$$IC = \frac{1000 \times a^*}{L^* \times b^*} \quad (3)$$

Dónde, L^* , a^* y b^* corresponden a las coordenadas del espacio CIELAB.

Análisis Estadístico y Construcción de Modelos

A los resultados de las pruebas convencionales se les determinó medidas de dispersión, intervalos de confianza y se realizó pruebas de normalidad de Shapiro-Wilk, análisis de varianza (ANOVA) con el día de almacenamiento como factor, bajo un nivel de significancia de 5% y se aplicó la Prueba de Grubbs ($p < 0.05$) con el fin de identificar posibles datos atípicos y proceder a su eliminación. Todo esto con ayuda del paquete estadístico Statgraphics Centurion XV (StatPoint Inc., Warrenton, Virginia del Norte, USA).

Para la construcción del set de calibración se usó el 75% del total de muestras y para el set de validación el 25%. Los datos de cada set se escogieron de manera aleatoria y equitativa para cada estado de madurez. Previo a la construcción de los modelos, se utilizaron varios pretratamientos a las respuestas espectrales como: Normalización, MSC (Multiplicative Scatter Correction) y segunda derivada, con el fin de corregir efectos de dispersión y ruido. En la calibración de modelos se usó la metodología de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) y se realizó una

validación cruzada. Este modelo PLSR corresponde a la siguiente ecuación (Zossi et al. 2010):

$$Y = \beta_0 + \beta_{\lambda_1}X_{\lambda_1} + \dots + \beta_{\lambda_n}X_{\lambda_n} \quad (4)$$

dónde: Y es la variable que se quiere predecir, β_0 es la ordenada al origen, β_{λ_1} a β_{λ_n} son los coeficientes de regresión para cada longitud de onda y X_{λ_1} a X_{λ_n} son los valores de reflectancia (o absorbancia) para cada longitud de onda.

Los parámetros estadísticos usados para seleccionar el mejor modelo fueron: coeficiente de determinación para el set de calibración (R^2), error estándar para el set de calibración (SEC), coeficiente de determinación para la validación cruzada (r^2), error estándar para la validación cruzada (SECV), coeficiente de variación – CV (calculado como la relación entre SECV y la media de los datos de referencia) y la desviación residual de la predicción-RPD (Calculada como la relación entre la desviación estándar de los datos de referencia y el SECV). Igualmente se realizó la validación externa de los modelos teniendo en cuenta los siguientes parámetros estadísticos: coeficiente de determinación para el set de validación (R^2), el error estándar para el set de validación (SEP). Para identificar las regiones del espectro que resultan significativas para predecir cierta variable, se usaron los Loadings Weights, que permiten conocer el grado de impacto de esas bandas y si tienen relación positiva o negativa con la variable (Pérez-Marín et al. 2009). Todos estos análisis estadísticos para las respuestas espectrales se realizaron con ayuda del software de estadística multivariable The Unscrambler X 10.4 (CAMO Software AS, Oslo, Noruega).

2.1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estadística Descriptiva

A continuación, se presenta una tabla resumen con los valores obtenidos en las pruebas convencionales para diferentes parámetros físicos de calidad en agraz (Tabla 1):

Tabla 1. Parámetros de estadística descriptiva para los set de calibración (Cal.) y validación (Val.) de los variables de calidad física en agraz.

| Variable | Días de almacenamiento | Set | Rango | Media | Desviación | CV (%) |
|----------|------------------------|---------------|----------------|---------|------------|--------|
| Firmeza | 1 | Cal. | 2.419-4.594 | 3.734 | 0.548 | 14.67 |
| | | Val. | 3.005-4.618 | 3.641 | 0.480 | 13.18 |
| | 7 | Cal. | 1.439-4.115 | 2.767 | 0.544 | 19.67 |
| | | Val. | 1.327-3.401 | 2.759 | 0.490 | 17.77 |
| | 13 | Cal. | 1.653-3.615 | 3.785 | 0.433 | 15.54 |
| | | Val. | 1.566-3.694 | 2.820 | 0.543 | 19.26 |
| 17 | Cal. | 0.745-1.559 | 1.137 | 0.167 | 14.69 | |
| | Val. | 0.896-1.476 | 1.145 | 0.141 | 12.32 | |
| L* | 1 | Cal. | 10.73-20.353 | 14.384 | 2.283 | 15.87 |
| | | Val. | 10.95-19.56 | 13.940 | 1.880 | 13.48 |
| | 7 | Cal. | 9.117-23.84 | 13.962 | 2.989 | 21.41 |
| | | Val. | 8.143-21.237 | 14.499 | 3.120 | 21.52 |
| | 13 | Cal. | 7.187-21.003 | 13.135 | 2.708 | 20.62 |
| | | Val. | 7.867-17.507 | 13.261 | 2.882 | 21.73 |
| 17 | Cal. | 7.463-23.0767 | 13.803 | 3.402 | 24.65 | |
| | Val. | 10.02-18.68 | 12.911 | 2.799 | 21.68 | |
| a* | 1 | Cal. | 7.117-16.773 | 11.516 | 2.111 | 18.33 |
| | | Val. | 8.213-16.89 | 11.506 | 2.194 | 11.51 |
| | 7 | Cal. | 4.173-11.46 | 8.358 | 1.728 | 20.67 |
| | | Val. | 2.91-11.777 | 7.966 | 2.238 | 28.09 |
| | 13 | Cal. | 2.187-12.377 | 6.195 | 2.050 | 33.09 |
| | | Val. | 2.53-9.2433 | 5.714 | 1.964 | 34.38 |
| 17 | Cal. | 1.653-11.687 | 4.736 | 2.269 | 47.9 | |
| | Val. | 2.033-10.607 | 4.940 | 2.438 | 49.35 | |
| b* | 1 | Cal. | 4.303-11.78 | 8.177 | 1.773 | 21.69 |
| | | Val. | 5.29-12.493 | 8.620 | 1.997 | 23.16 |
| | 7 | Cal. | 3.233-11.71 | 6.893 | 2.093 | 30.36 |
| | | Val. | 2.413-10.933 | 6.926 | 2.455 | 35.44 |
| | 13 | Cal. | 2.367-10.47 | 5.625 | 1.768 | 31.43 |
| | | Val. | 2.5-7.957 | 5.127 | 1.690 | 32.97 |
| 17 | Cal. | 1.993-9.373 | 4.163 | 1.643 | 39.48 | |
| | Val. | 2.463-8.047 | 4.357 | 1.685 | 39.67 | |
| IC | 1 | Cal. | 47.725-170.448 | 103.027 | 24.719 | 23.99 |
| | | Val. | 49.87-148.28 | 101.269 | 26.890 | 26.56 |
| | 7 | Cal. | 31.652-182.843 | 96.889 | 33.270 | 34.34 |
| | | Val. | 49.12-152.452 | 88.846 | 32.780 | 36.89 |
| | 13 | Cal. | 42.57-127.693 | 86.455 | 23.657 | 27.36 |
| | | Val. | 48.937-162.189 | 92.904 | 34.598 | 37.24 |

| Variable | Días de almacenamiento | Set | Rango | Media | Desviación | CV (%) |
|-------------|------------------------|------|----------------|--------|------------|--------|
| Peso | 17 | Cal. | 39.894-172.098 | 86.485 | 28.340 | 32.77 |
| | 1 | Val. | 35.317-149.466 | 84.139 | 28.715 | 34.13 |
| | | Val. | 14.361-15.367 | 14.794 | 0.294 | 1.98 |
| | 7 | Cal. | 13.573-14.881 | 14.395 | 0.301 | 2.09 |
| | | Val. | 13.746-15.446 | 14.385 | 0.454 | 3.15 |
| | 13 | Cal. | 9.765-14.119 | 12.627 | 1.032 | 8.18 |
| | | Val. | 11.490-14.69 | 12.931 | 0.852 | 6.59 |
| | 17 | Cal. | 8.558-13.863 | 11.785 | 1.292 | 10.97 |
| | | Val. | 8.733-14.496 | 11.825 | 1.364 | 11.54 |

Durante el periodo de almacenamiento, los frutos de agraz pasaron de una coloración roja (estado de madurez 3) a una morado oscuro (estado de madurez 5). Según Buitrago Guacaneme et al. (2015); Rincón Soledad et al. (2012); Ávila Rodríguez et al. (2007), durante el proceso de maduración los valores de L^* disminuyen al igual que los valores de a^* y b^* explicando las tonalidades características de este fruto. En este estudio las coordenadas de color presentaron una tendencia similar, donde disminuyen sustancialmente (Tabla 1). Estos mismos autores reportan valores de índice de color de 69.66, 90.90 y 169.53 para agraz en estados de madurez 3, 4 y 5 respectivamente, similares a los encontrados para los 4 tiempos diferentes de almacenamiento. Sin embargo los rangos para IC resultan ser muy amplios y sus coeficientes de variación altos.

Para firmeza se encontraron valores entre 4.61 y 0.74 N para frutos de agraz (Tabla 1), sin embargo varios autores reportan rangos mayores de firmeza para este fruto, Rincón Soledad et al. (2012) con valores de 4 a 9.4 N para agraz almacenado a 1°, 8°C y 20°C y Buitrago Guacaneme et al. (2015) con variaciones de 35 a 6 N para frutos en estado de madurez 0 y 5 respectivamente. Con base a los resultados obtenidos y referenciados anteriormente, es posible afirmar que el agraz posee una cutícula más resistente que la de otras especies como el mortiño, donde Roldán (2012) reporta variaciones de 1.3 a 2 N para agraz almacenado a 20°C. Es importante resaltar que el valor de firmeza disminuyó a lo largo del periodo de

almacenamiento, pues debido a la pérdida gradual de agua en el fruto ocasiona un ablandamiento y por lo tanto la pérdida de la turgencia (FAO 1987).

Se registró una pérdida de peso entre 2.12% y 11.23% durante los 17 días de almacenamiento, que resulta ser alta pues, Burg (2004), afirma que la mayoría de frutas pierden su calidad y frescura cuando transpiran más del 3% al 10% de su peso fresco, dependiendo de la especie. Según Kader (2001), la causa principal de la reducción del peso fresco y del deterioro del fruto (pérdidas en apariencia y frescura como el arrugamiento) es la pérdida de agua debido a la transpiración, generalmente los frutos pierden de tres a cinco veces más agua en los procesos de transpiración que en los de respiración (Winter et al. 1992).

El tiempo de almacenamiento es un factor que condiciona la calidad poscosecha de los productos agrícolas. Para los parámetros de firmeza, a^* , b^* , IC y peso se obtuvo diferencias significativas con respecto a los días de almacenamiento (Tabla 2), en algunos de los parámetros se evidenció que los días 7 y 13 de almacenamiento no eran estadísticamente significativos, por lo que se deduce que el día 1 corresponde al estado de madurez 3, los días 7 y 13 al estado de madurez 4 y el día 17 al estado de madurez 5. La coordenada L^* no presentó comportamiento significativo con respecto a los días de almacenamiento.

Tabla 2. Prueba de comparación de medias para los parámetros físicos de calidad en agraz con respecto a los días de almacenamiento.

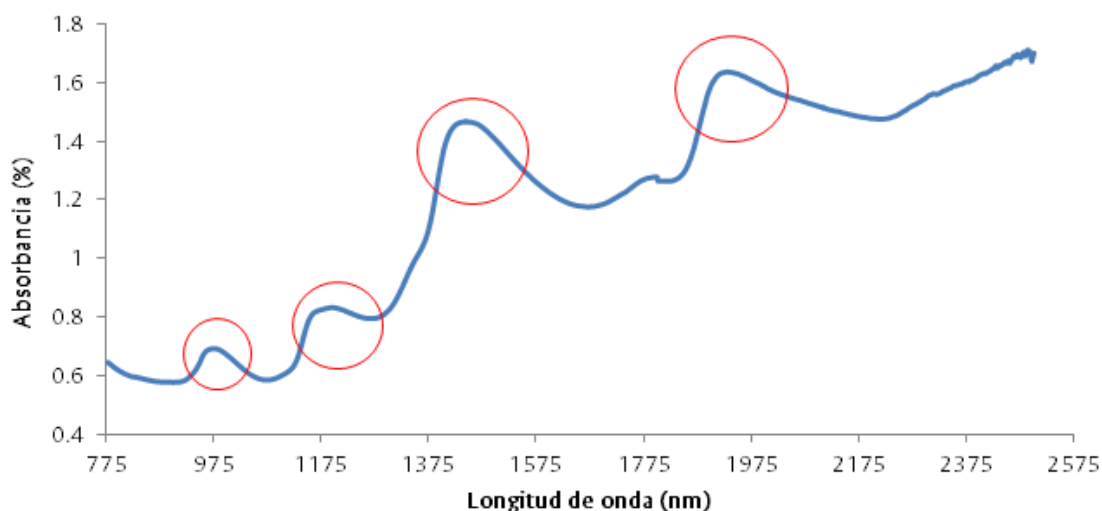
| Días de almacenamiento | Firmeza (N) | a^* | b^* | IC | Peso (gr) |
|------------------------|-------------|----------|---------|----------|-----------|
| 1 | 3.734 a | 11.516 a | 8.177 a | 103.03 a | 14.72 a |
| 7 | 2.767 b | 8.358 b | 6.893 b | 96.89 a | 14.39 b |
| 13 | 2.785 b | 6.195 c | 5.625 c | 86.49 b | 12.63 c |
| 17 | 1.137 c | 4.736 d | 4.163 d | 86.46 b | 11.78 d |

Medias con diferentes letras para cada parámetro difieren significativamente ($P < 0,05$) de acuerdo a la prueba de Diferencia Mínima Significativa (LSD) de Fisher.

Características Espectrales del Agraz

La respuesta espectral encontrada para las muestras de agraz (Figura 2), presenta picos importantes en la región NIR a los 975 nm, alrededor de los 1150 nm, alrededor de los 1410 nm y entre los 1880 y 2000 nm. Picos a los 970 nm son atribuidos a la combinación de efectos de los grupos OH de carbohidratos y a los 980 nm atribuidos a la presencia de agua, pues frutos de la familia Vaccinium contienen aproximadamente 6-15% de SST y 80-90% de agua (Leiva-Valenzuela et al. 2013). Resultados similares reporta Sinelli et al. (2008), para arándano (*Vaccinium corymbosum* L.) con picos importantes en las regiones de 967 nm relacionada con el segundo sobretono –OH de agua, de 1418 nm relacionada al primer sobretono –OH de agua y 1182 nm atribuido al tramo del primer sobretono de –CH.

Así mismo Nicolai et al. (2007), reportan para manzana, naranja, pera y durazno espectros similares y dominados por el contenido de agua, con bandas características de los sobretonos de enlaces –OH a los 760, 970 y 1450 nm y una banda de combinación a los 1940 nm. De manera general el espectro de frutas y vegetales es dominado por la presencia de agua seguido por la presencia de compuestos C-H, picos cercanos a los 983 nm corresponden al segundo sobretono de agua, a los 1173 nm al primer sobretono de compuestos C – H, a los 1446 nm al primer sobretono de agua, a los 1923 nm a la combinación de agua y enlaces O – H y a los 2313 a la combinación de banda de azúcar y ácido orgánico asociados a enlaces C – H (Nicolai et al. 2007; Workman & Weyer 2007).

Figura 2. Espectro de absorbancia para agraz con picos de importancia identificados.

Modelo de Predicción de Firmeza

A partir de la regresión de mínimos cuadrados parciales para cada una de las variables, se obtuvieron modelos de la forma de la ecuación 4, los valores de los coeficientes β para cada longitud de onda empleada en la construcción de los modelos que aquí se describen, se presentan en el anexo 1. Los resultados obtenidos para los parámetros estadísticos de los modelos de predicción de firmeza, color, índice de color, peso y pérdida de peso se presentan a continuación (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros estadísticos para la calibración y validación de variables de calidad física para agraz.

| Parámetro | Calibración | | | | | Validación | | |
|-----------------------------|----------------|--------|----------------|--------|--------|------------|----------------|-------|
| | R ² | SEC | r ² | SECV | CV (%) | RPD | R ² | SEP |
| Firmeza | 0.80 | 0.455 | 0.76 | 0.507 | 19.92 | 2.02 | 0.75 | 0.507 |
| L* | 0.03 | 2.852 | 0.01 | 2.902 | 20.99 | 1 | - | - |
| a* | 0.60 | 2.034 | 0.56 | 2.139 | 27.78 | 1.53 | 0.48 | 2.414 |
| b* | 0.41 | 1.801 | 0.35 | 1.893 | 30.43 | 1.24 | 0.39 | 2 |
| IC | 0.1 | 27.079 | 0.07 | 27.684 | 29.70 | 1.03 | - | - |
| Peso | 0.76 | 0.728 | 0.72 | 0.793 | 5.93 | 1.87 | 0.65 | 0.850 |
| Pérdida de peso (gr) | 0.51 | 0.565 | 0.43 | 0.614 | 61.39 | 1.34 | 0.28 | 0.556 |
| Pérdida de peso (%) | 0.57 | 3.813 | 0.42 | 4.454 | 61.66 | 1.32 | 0.15 | 0.414 |

Varios autores han reportado el uso de técnicas no destructivas para la determinación de firmeza y algunas propiedades mecánicas en diferentes frutas y vegetales, por ejemplo: Lu (2001), trabajaron con cerezas y predijeron su firmeza con R^2 de 0.80 y 0.65 y SEP de 0.79 N y 0.44 N usando reflectancia difusa en el rango de 800 a 1700 nm, Paz et al. (2008) aplicaron reflectancia VIS – NIR (515-1650 nm) para predecir firmeza en ciruelas usando PLS, obtuvieron un R^2 de 0.72 y un SECV de 2.54 N. Usando imágenes Hiperespectrales, Hu et al. (2016), reportan para arándanos coeficientes de determinación (R^2) de 0.75 y 0.60 y valores de RMSE de 0.11 y 0.12 para determinar firmeza, en la región de 675 a 1000 nm, usando como pre tratamientos derivada y SNV, así mismo, Tallada et al. (2006) evaluaron firmeza en fresas en el rango entre 650 a 1000nm y obtuvieron un R^2 de 0.79 y un SEP de 0.35 Mpa, al igual que picos representativos en las regiones de 685, 865 y 985 nm. Los mismos autores reportan resultados de R^2 de 0.66 y RPD de 1.35 para firmeza en el mismo fruto pero con reflectancia entre los 1600 y 2400 nm. Afirman que la predicción de firmeza es factible, pero se deben realizar más investigaciones con el fin de mejorar estos modelos. En durazno Martins Nascimento et al. (2016), obtuvieron R^2 de 0.67 y RMSE de 9.3 N para modelos de predicción de firmeza usando PLSR.

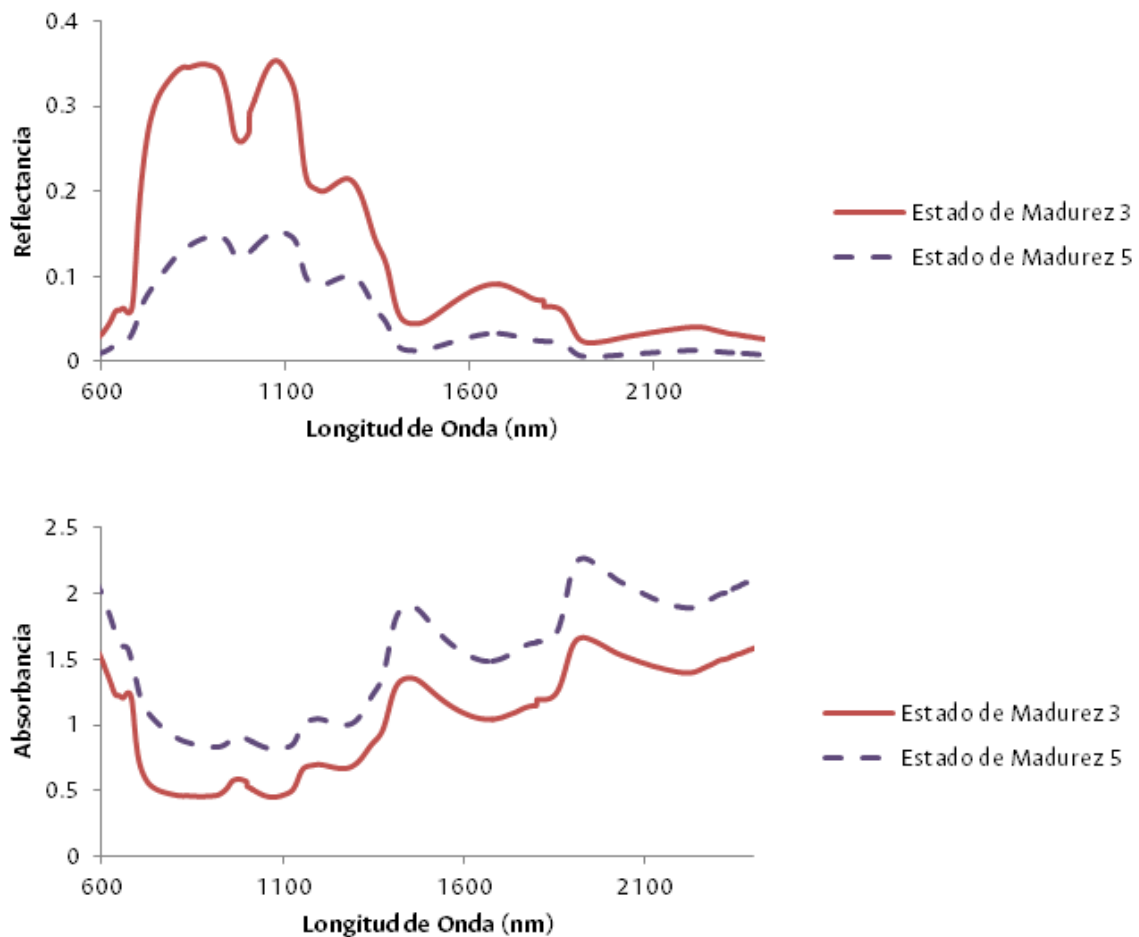
Igualmente, Flores-Rojas et al. (2009) reportan la construcción de modelos para fuerza de corte en espárragos con R^2 entre 0.67 y 0.50, RPD de 1.42 a 1.74 y SEC de 7.43 a 9.08 N y Leiva-Valenzuela et al. (2013), reportan resultados para la predicción de índice de firmeza en arándanos con R^2 entre 0.88 y 0.92, RMSEP de 0.23 y 0.26 N/mm y RPD entre 1.8 y 2.0.

En comparación los valores encontrados en esta investigación (Tabla 3), resultan ser similares a los reportados por otros autores, valores de R^2 de 0.80 para la calibración del modelo y de 0.75 para la validación externa resultan ser mayores o muy cercanos a los encontrados para arándanos y otras bayas; igualmente para valores de error entre 0.45 y 0.51 N, que resultan ser aceptables en la medición de firmeza. Si bien el modelo de calibración presenta una variabilidad baja (CV), el

valor de RPD obtenido permite obtener una amplia gama de predicciones e indica que el modelo puede ser usado para evaluar y correlacionar parámetros con buen nivel de precisión. Según Leiva-Valenzuela et al. (2014) y Viscarra Rossel et al. (2006), valores de RPD entre 1 y 1.4 indican que el modelo tiene una capacidad de predicción pobre y solo permite distinguir una variable entre niveles bajo y alto y valores entre 1.4 y 1.8 indican que se trata de un modelo con buena capacidad de predicción.

Dicho esto, cabe resaltar que sigue siendo necesario el desarrollo de métodos de análisis de datos espectrales, así como, el desarrollo de nuevas técnicas de medida con el fin de obtener modelos de firmeza más robustos y obtener mayores coeficientes de determinación y errores menores. Sin embargo, para procesos de selección y clasificación no es necesario saber el valor exacto de este parámetro para cada baya, sino poder clasificar el producto en dos categorías como suave o firme y a partir de la media del valor obtenido poder distinguir en un lote de bayas más o menos firmes que otras (Leiva-Valenzuela et al. 2014). Gráficamente es posible diferenciar los niveles de absorción de frutos de agraz con mayor o menor firmeza (Figura 3), según Pérez-Marín et al. (2009); Fu et al. (2007); Lu (2004), la absorción incrementa en medida que la firmeza del fruto disminuye, es decir, frutas más firmes reflejan más que aquellas que están más suaves.

Figura 3. Respuestas espectrales para agraz, frutos suaves (estado de madurez 5) y frutos firmes (estado de madurez 3).

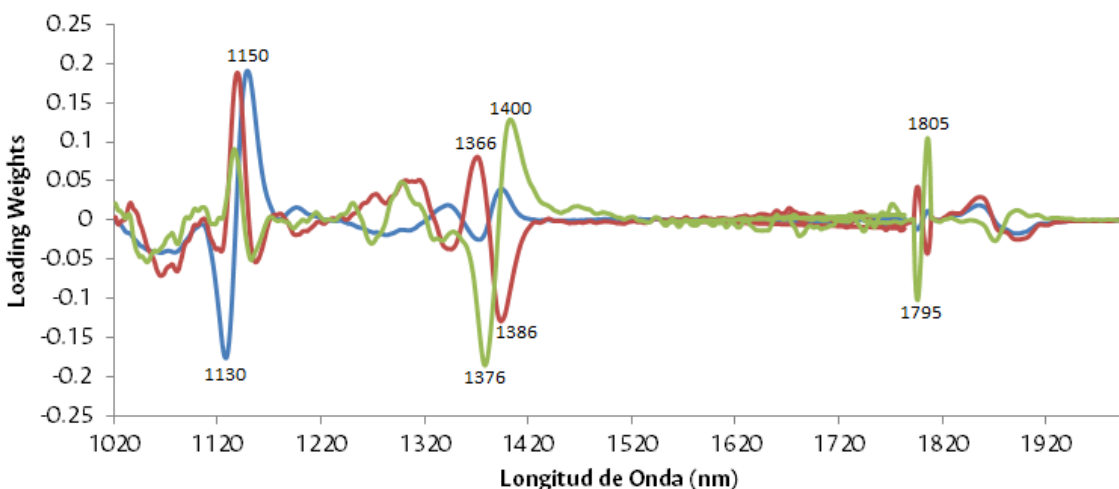


A partir de los Loadings Weights correspondientes al modelo de firmeza fue posible determinar que los picos de mayor importancia para esta variable se presentan alrededor de los 1130 nm y 1150 nm, seguidos por picos a los 1366, 1376, 1386, 1400, 1795 y 1805 nm (Figura 4). Maalouly & Jaillais (2006), señalan que cerca de la banda de 1160 nm es posible encontrar el primer pico que denota la presencia de grupos C – H asociados con glúcidos como la celulosa, biomolécula importante en la determinación de firmeza en el fruto, pues la pérdida de turgencia en frutas y vegetales se debe principalmente a procesos de remoldamiento y alargación de la pared celular. La pared celular secundaria está compuesta por celulosa y compuestos fenólicos como la lignina, análisis de la pared celular del mesocarpo en bayas con cierto grado de madurez demostraron la presencia de mayor cantidad

de celulosa, xiloglucano e hidroxipolininas en comparación con bayas en estados de madurez menos avanzados (Balic 2014; Nunan et al. 1997).

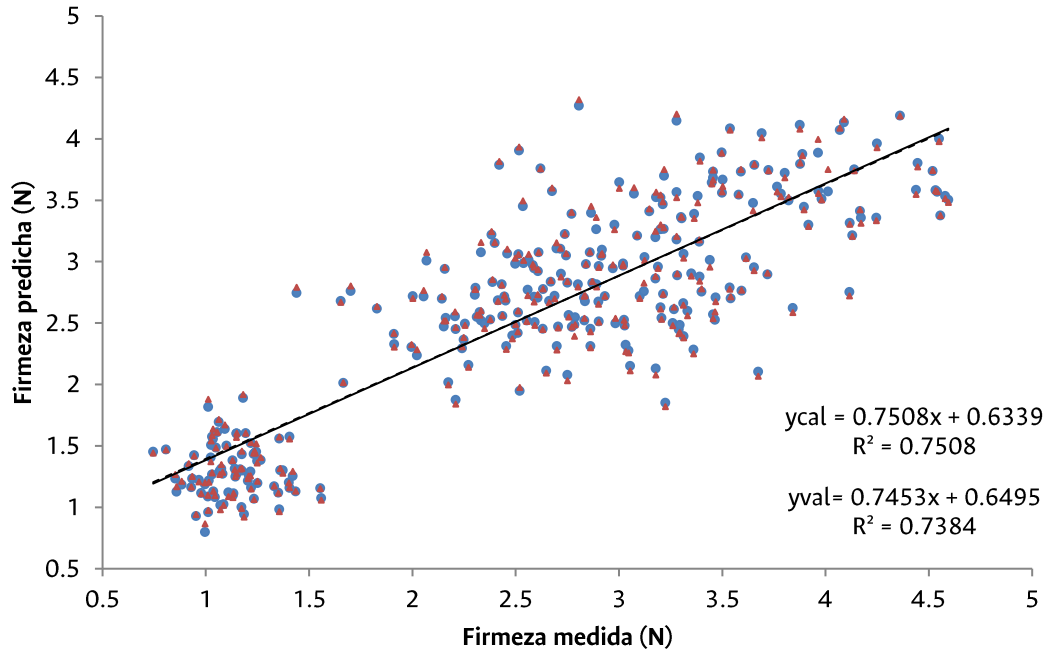
Como se mencionó anteriormente picos cercanos a la banda de 1400 nm y 1900 nm están relacionados con el contenido de agua del producto, respuesta que era de esperarse, pues la deshidratación a lo largo del proceso de maduración de frutas representa un ablandamiento aparente del futo que no resulta atractivo para el consumidor (Seymour et al. 2013).

Figura 4. Longitudes de Onda representativas para el parámetro de firmeza en agraz.



La validación cruzada entre los datos medidos y los estimados mediante NIR para firmeza evidencian el buen ajuste de este parámetro (Figura 5), la dispersión es baja, se obtuvieron valores de R^2 aceptables, para la calibración y la validación de los modelos, así mismo es posible observar que los grupos de calibración y validación presentan comportamientos similares.

Figura 5. Datos medidos versus Datos estimados NIR para Firmeza. ● Datos de calibración y ▲ Datos de validación; --- Calibración y — Validación.

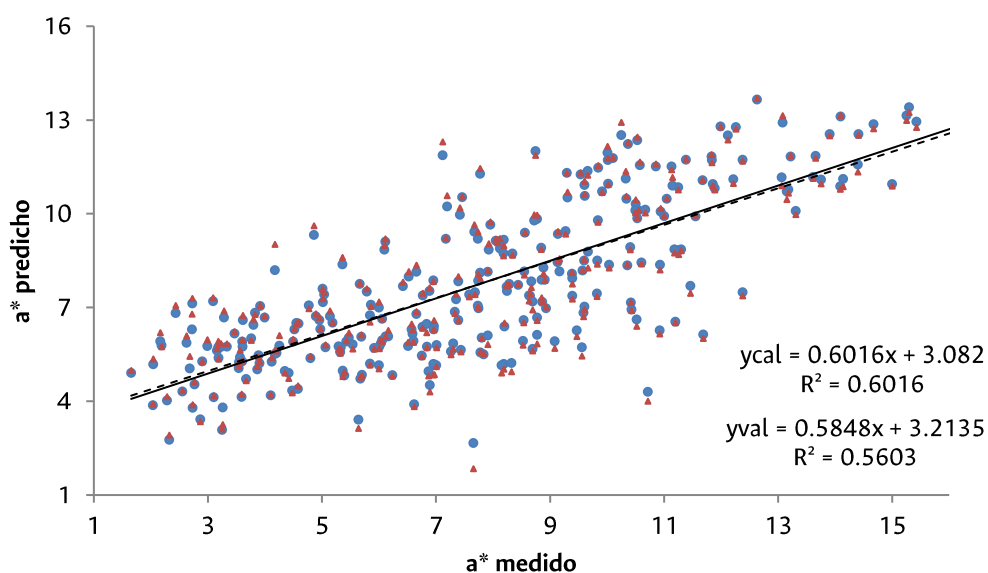


Modelo de predicción de Color

Para los parámetros L^* e IC se obtuvieron modelos con R^2 menores e iguales a 0.1, razón por la cual no se realizó la validación externa para estos parámetros, aunque cabe resaltar que para estos dos parámetros el error resulta ser cercano a la desviación estándar de los datos de referencia (Tabla 2 y Tabla 3). Sánchez et al. (2013), encontraron que en mandarinas es posible obtener modelos aceptables para los parámetros L^* , a^* , b^* e IC (R^2 de 0.63, 0.81, 0.54 y 0.79 respectivamente y SEC de 1.74, 7.34, 2.54 y 2.30 respectivamente) con un sensor NIR portátil. Para naranja y mandarina, Torres et al. (2017), compararon la regresión de mínimos cuadrados parciales modificada (MPLS) y algoritmos de regresión local para construir modelos de calibración encontrando mejores resultados para esta última con R^2 validación de 0.57, 0.52, 0.63 y 0.51 para L^* , a^* , b^* e IC respectivamente y valores de RPD de 1.51, 1.82, 1.64 y 1.85 respectivamente para los mismos parámetros.

Para agraz se obtuvieron valores menores a los mencionados anteriormente de R^2 y RPD, sin embargo, para a^* y b^* los valores de SEP y SEC resultan ser cercanos o incluso menores a las desviaciones estándar de los datos de referencia. Según Williams (2001), la exactitud del modelo para a^* ($R^2 = 0.6$) puede considerarse aceptable para clasificar la variable en valores alto, medio y bajo, pues se trata de una variable como color que hace parte del sistema de clasificación y selección de frutos agraz, la validación cruzada para este parámetro muestra una dispersión considerable que explica en parte lo dicho anteriormente (Figura 6). En el caso del parámetro b^* ($R^2 = 0.41$) la clasificación solo sería posible en niveles alto y bajo, lo que también resulta útil como acercamiento para un sistema de clasificación. Estos resultados sugieren que la tecnología NIR resulta ser una herramienta útil como primer acercamiento para clasificación de agraz y determinación de puntos óptimos de cosecha, sin embargo, se hace necesario el desarrollo de técnicas estadísticas y ajustes en la metodología aquí usada (tipo de equipo, número de muestras, longitud de onda y variedad del lote de muestras) para construir modelos más robustos.

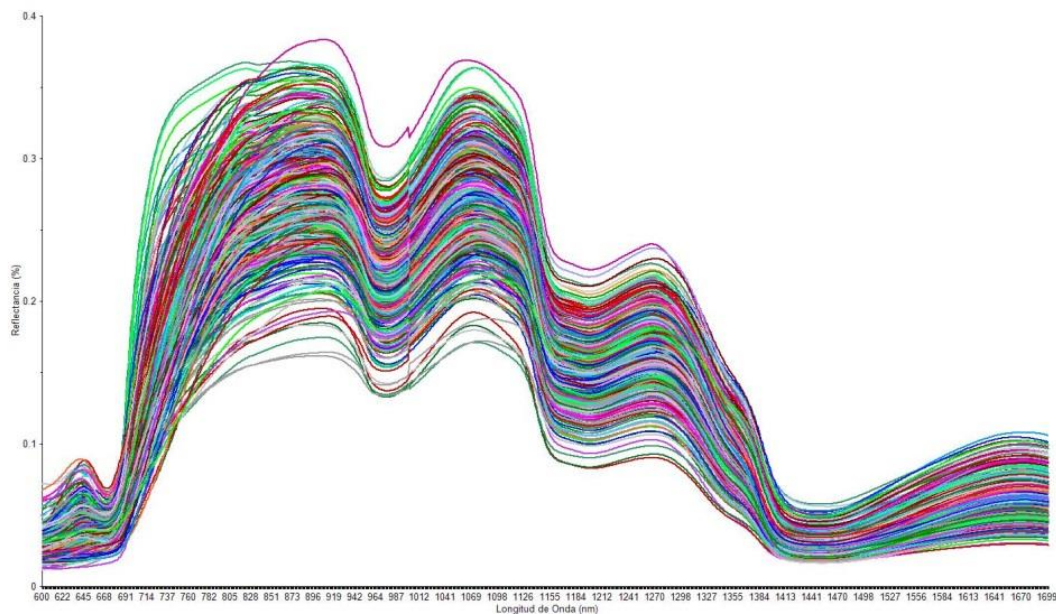
Figura 6. Datos medidos versus Datos estimados NIR para a^* . ● Datos de calibración y ▲ Datos de validación; --- Calibración y — Validación.



En la región VIS-NIR (440 nm – 2400 nm) las longitudes de onda más representativas en el modelo de predicción de la coordenada a^* fueron alrededor de 630 nm, 682 nm, 700 nm, seguidas de picos menos pronunciados alrededor de 765 nm, 870 nm, 980 nm, 1111 nm, 1160 nm, 1290 nm y 1364 nm. Para la coordenada b^* se presentaron picos en regiones similares a excepción de la región de 1293 nm donde el pico fue uno de los más significativos.

Regiones cercanas a las bandas de 970 nm, 1450 nm y 1940 nm corresponden a los picos representativos de sobretonos de agua, en la región del visible el pico de clorofila se presenta cerca a los 672 nm. Leiva-Valenzuela et al. (2013), afirma que debido a los cambios en la tonalidad de morado durante el proceso de maduración en arándanos debido principalmente al alto contenido de antocianinas, se evidencian picos importantes entre los 700 y 1000 nm. Peshlov et al. (2009), sugieren que el cambio de color característico de estos frutos también es debido en parte al contenido de clorofila, por lo que es de esperarse que los valores de reflectancia incrementen significativamente después de los 600 nm, comportamiento que se observó en las respuestas espectrales para agraz (Figura 7). Cozzolino et al. (2004), reportan que la región de 680 nm es significativa en la respuesta espectral de uva, relacionada con la clorofila a y b, a esta banda se le conoce como el “*red end*” o final del espectro visible correspondiente al color rojo; esta banda fue significativa para la coordenada a^* , que representa el color rojo, propio de los frutos de agraz entre los estados 3 y 4 de madurez.

Figura 7. Respuesta espectral de muestras de agraz para la región VIS – NIR de 600 nm a 1700 nm.

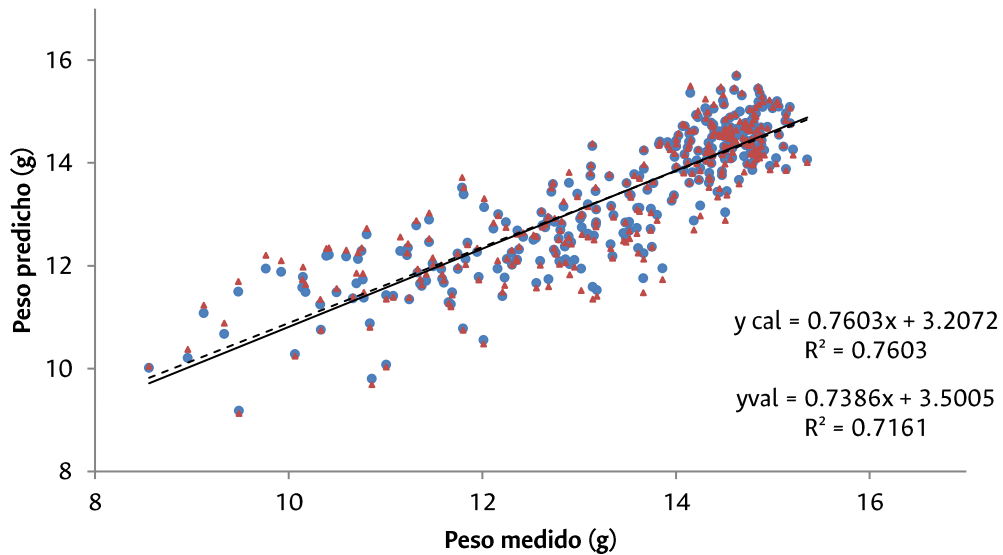


Modelo de predicción de Peso y Pérdida de peso

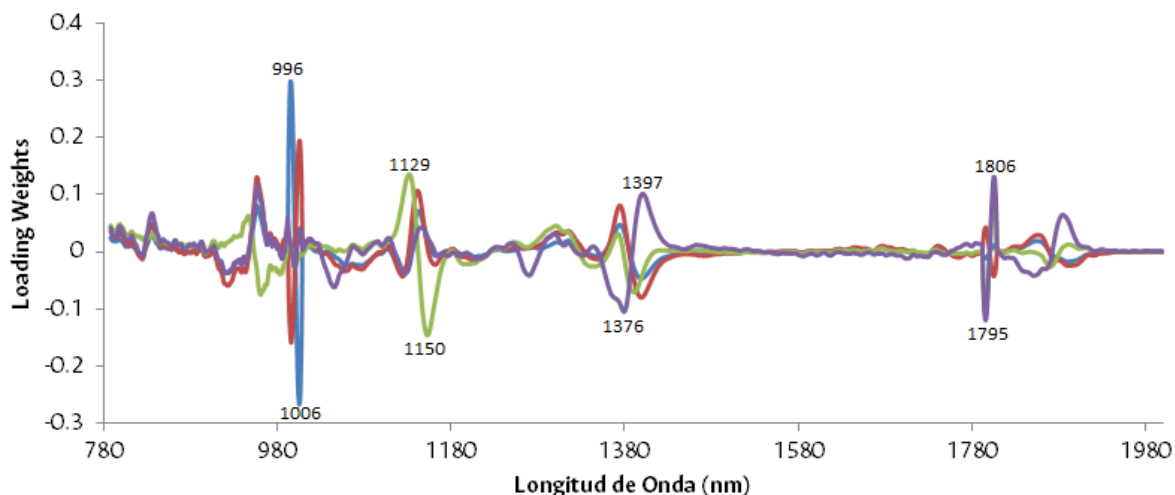
Para la variable peso se obtuvo una correlación alta (R^2 de 0.76) y un RPD de 1.87 cercano a 2 (Tabla 3), que según Viscarra Rossel et al. (2006), resulta ser suficiente para obtener predicciones razonables y permite categorizar la variable en valores alto, medio y bajo. Resultados similares se reportaron para naranja y mandarina, donde Torres et al. (2017), compararon la regresión de mínimos cuadrados parciales modificada (MPLS) y algoritmos de regresión local para construir modelos de calibración encontrando valores de R^2 de 0.65 y RPD de 1.66 y R^2 de 0.73 y RPD de 1.92 respectivamente para las dos metodologías. Estudios similares se realizaron para la predicción de peso en Durazno, donde obtuvieron R^2 de 0.53 y SEP de 31.69 g para MPLS y R^2 de 0.59 y SEP de 29.99 g para regresión local (Sánchez et al. 2011). Para mandarina (Sánchez et al. 2013), reportan R^2 de 0.53, RPD de 1.43, R^2 de validación de 0.39 y SEP de 23.12 g, para modelos de predicción de peso. En la Figura 8, se evidencia que para esta variable la dispersión

entre los datos medidos y predichos es baja, además los valores de R^2 de calibración y validación son cercanos.

Figura 8. Datos medidos versus Datos estimados NIR para peso. ● Datos de calibración y ▲ Datos de validación; --- Calibración y — Validación.



Los resultados obtenidos para las variables de pérdida de peso en gramos y pérdida porcentual para agraz en cuanto a la correlación (R^2) para el modelo calibración resultan ser aceptables y los errores son cercanos a la desviación estándar de los valores de referencia (Tabla 3), sin embargo, los valores de RPD de 1.34 y 1.32 para ambas variables significan que el modelo tiene una capacidad de predicción pobre al igual que los coeficientes de determinación para el set de validación con $R^2 < 0.3$. Es posible que los resultados obtenidos para estos dos parámetros sean consecuencia del procedimiento empleado en la construcción de los set de calibración y validación, pues usando metodologías como el algoritmo central, es posible que los modelos de calibración manejen el rango del set de validación, por lo tanto es posible que algunos datos de validación no se encontraran representados en la población de cobertura del modelo para pérdida de peso en agraz (Sánchez et al., 2011).

Figura 9. Longitudes de Onda representativas para el parámetro de peso en agraz.

Si bien no se obtuvieron modelos aceptables para los parámetros de pérdida de peso, se podría decir que como primer acercamiento hacia esta técnica, el modelo de peso resulta ser aceptable para determinar dicha pérdida, es decir, se sabe que la pérdida de peso está directamente relacionada con el contenido de agua dentro de la fruta y a través de los *Loading Weights* para la variable peso (Figura 9), se identifican como significativas las regiones alrededor de los 996 nm, 1006 nm, 1129 nm, 1150 nm, 1376 nm, 1397 nm, 1795 nm y 1806 nm. Como se ha mencionado anteriormente varias bandas de estas corresponden a los sobretonos de agua, según Pérez-Marín et al. (2009), para modelos de peso en durazno las regiones de 970 y 1400 nm corresponden a bandas de absorción de agua y bandas alrededor de 945 y 1300 nm se relacionan con la absorción de azúcares. Al igual que para agraz (Figura 9) estos autores resaltan la significancia de los picos entre 940 y 1000 nm, donde se presentan dos picos con direcciones alternas, para durazno el pico de 940 nm tiene dirección positiva y el de 970 nm dirección negativa, para agraz este comportamiento es similar con las longitudes de 996 y 1006 nm respectivamente, esto muestra la existencia de una relación inversa entre la variación del contenido de agua en la fruta (que disminuye a lo largo del proceso de maduración) y el contenido de azúcares en el jugo de la fruta (que aumenta durante el proceso de maduración).

2.1.5 CONCLUSIONES

La técnica de espectroscopía NIR es útil para determinar firmeza y peso de agraz durante su periodo poscosecha, con los modelos obtenidos es posible clasificar las variables en niveles alto, medio y bajo para este fruto. En cuanto a la determinación de color, es posible obtener predicciones aceptables para los cambios en las coordenadas a^* y b^* y hacer una aproximación en niveles alto y bajo. Para las variables L^* , IC, pérdida de peso porcentual y pérdida de peso (g) no se lograron modelos aceptables, por lo que se requiere el uso de nuevas metodologías para la construcción de los sets de calibración y validación, de diferentes técnicas estadísticas para el tratamiento de las respuestas espectrales y emplear otros equipos de medición.

Es posible diferenciar gráficamente los estados de madurez de agraz e identificar regiones significativas del espectro, es por esto que se sugiere seguir trabajando en la construcción de modelos más robustos de agraz, con mayor número de muestras de otras épocas de cosecha y de diferentes zonas del país, que permitan la construcción de una biblioteca espectral para este tipo de frutos autóctonos.

2.1.6 BIBLIOGRAFIA

Arévalo Martín, M.A., 2013. *Determinaciones cuantitativas en naranja mediante tecnologías nirs*. Universidad Pública de Navarra. Available at: http://academica-e.unavarra.es/xmlui/bitstream/handle/2454/8748/TyCIAA_TFM_Margarita_Arévalo_Martín1.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

Ávila Rodríguez, H.G. et al., 2007. Caracterización Físicoquímica y Organoléptica del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) Almacenado a 2°C. *Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín*, 60(2), pp.4179–4193. Available at: <http://www.scielo.org.co/pdf/rfnam/v60n2/a19v60n2.pdf>.

Balic, I.A., 2014. *Análisis fisiológico y molecular de la característica de firmeza en*

bayas de uva de mesa. Universidad Andrés Bello.

Bernal-Roa, L.J., Melo, L.A. & Díaz-Moreno, C., 2014. Evaluación del Perfil Aromático y Propiedades Antioxidantes Durante la Maduración de Frutos de Mora (*Rubus Glaucus* Benth.). *Acta Horticulturae.*, 1016, pp.39–45.

Buitrago Guacaneme, C.M. et al., 2015. Tipificación de Diferentes Estados de Madurez del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz). , 68(26), pp.7521–7531.

Burg, S.P., 2004. *Postharvest physiology and hypobaric storage of fresh produce* S. P. Burg, ed., CABI Publishing.

Cozzolino, D. et al., 2004. Prediction of colour and pH in grapes using a diode array spectrophotometer (400-1100 nm). *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 12(2), pp.105–111.

FAO, 1987. *Manual para el mejoramiento del manejo poscosecha de frutas y hortalizas*, Santiago de Chile: Oficina Regional de la FAO para America Latina y el Caribe.

Flores-Rojas, K. et al., 2009. Quantitative assessment of intact green asparagus quality by near infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 52(3), pp.300–306.

Fu, X. et al., 2007. FT-NIR diffuse reflectance spectroscopy for kiwifruit firmness detection. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 1(1), pp.29–35. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11694-007-9004-2>.

Hu, M.H., Dong, Q.L. & Liu, B.L., 2016. Classification and characterization of blueberry mechanical damage with time evolution using reflectance, transmittance and interactance imaging spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 122, pp.19–28. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compag.2016.01.015>.

Kader, A.A., 2001. Biología Y Tecnología De Postcosecha: Una Revision General. *Postharvest Technology of Horticultural Crops Univ. California*, 3311, p.(311-324). Available at: <http://www.ecofisiohort.com.ar/wp-content/uploads/2010/04/Biologia->

y-Tecnologia-de-Postcosecha-Abel-Kader.pdf.

Leiva-Valenzuela, G.A., Lu, R. & Aguilera, J.M., 2013. Prediction of firmness and soluble solids content of blueberries using hyperspectral reflectance imaging. *Journal of Food Engineering*, 115(1), pp.91–98. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.001>.

Leiva-Valenzuela, G. a., Lu, R. & Aguilera, J.M., 2014. Assessment of internal quality of blueberries using hyperspectral transmittance and reflectance images with whole spectra or selected wavelengths. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 24, pp.2–13. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1466856414000319>.

Liu, Y., Sun, X. & Ouyang, A., 2010. Nondestructive measurement of soluble solid content of navel orange fruit by visible-NIR spectrometric technique with PLSR and PCA-BPNN. *LWT - Food Science and Technology*, 43(4), pp.602–607. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2009.10.008>.

Lü, Q. et al., 2010. Long-term prediction of Zhonghua kiwifruit dry matter by near infrared spectroscopy. *Science Asia*, 36(3), pp.210–215.

Lu, R., 2004. Multispectral imaging for predicting firmness and soluble solids content of apple fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 31(2), pp.147–157.

Lu, R., 2001. Predicting Firmness and Sugar Content of Sweet Cherries Using Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 44(5), pp.1265–1271.

Maalouly, J. & Jaillais, B., 2006. Glucides. In D. Bertrand & E. Dufour, eds. *La Spectroscopie Infrarouge et Ses Applications Analytiques*. Paris, Francia: TEC&DOC Editions, pp. 175–227.

Magwaza, L.S. et al., 2014. The use of Vis/NIRS and chemometric analysis to predict fruit defects and postharvest behaviour of “Nules Clementine” mandarin fruit. *Food Chemistry*, 163, pp.267–274. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814614006554>.

Martins Nascimento, P.A. et al., 2016. Robust PLS models for soluble solids content

and firmness determination in low chilling peach using near-infrared spectroscopy (NIR). *Postharvest Biology and Technology*, 111, pp.345–351. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925521415300867>.

Miller, C.E., 2001. *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*, American association of cereal chemist.

Nicolai, B.M. et al., 2007. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology*, 46(2), pp.99–118.

Nunan, K. et al., 1997. Isolation and characterization of cell walls from the mesocarp of mature grape berries (*Vitis vinifera*). *Planta*, 61, pp.93–100. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007/s00050169>.

Paz, P. et al., 2008. Nondestructive determination of total soluble solid content and firmness in plums using near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(8), pp.2565–2570.

Pérez-Marín, D. et al., 2009. Non-destructive determination of quality parameters in nectarines during on-tree ripening and postharvest storage. *Postharvest Biology and Technology*, 52(2), pp.180–188.

Peshlov, B.N. et al., 2009. Comparison of three near infrared spectrophotometers for infestation detection in wild blueberries using multivariate calibration models. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 17(4), pp.203–212.

Pissard, A. et al., 2012. Non-destructive measurement of vitamin C, total polyphenol and sugar content in apples using near-infrared spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(2), pp.238–244.

Rache Cardenal, L.Y. & Pacheco Maldonado, J.C., 2010. Propagación in vitro de plantas adultas de *Vaccinium meridionale* (Ericaceae). *Acta Botanica Brasílica*, 24(4), pp.1086–1095.

Rincón Soledad, M.C. et al., 2012. Comportamiento del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) Cosechado en Diferentes Estados de Madurez y Almacenado

- en Refrigeración. *Revista Facultad Nacional de Agronomía*, 65(2), pp.6615–6625.
- Roldán, S., 2012. *Caracterización Molecular, Funcional y Estudio del Comportamiento Post Cosecha del Mortiño (Vaccinium floribundum Kunt) de la Comunidad de Quinticusig del cantón Sigchos de la Provincia de Cotopaxi*. Escuela Politécnica Nacional.
- Sánchez, M.T. et al., 2011. Testing of a local approach for the prediction of quality parameters in intact nectarines using a portable NIRS instrument. *Postharvest Biology and Technology*, 60(2), pp.130–135.
- Sánchez, M.T., De la Haba, M.J. & Pérez-Marín, D., 2013. Internal and external quality assessment of mandarins on-tree and at harvest using a portable NIR spectrophotometer. *Computers and Electronics in Agriculture*, 92, pp.66–74.
- Seymour, G.B. et al., 2013. *The Molecular Biology and Biochemistry of Fruit Ripening*, Iowa, USA: John Wiley & Sons.
- Sinelli, N. et al., 2008. Evaluation of quality and nutraceutical content in blueberries (*Vaccinium corymbosum*) by near and mid infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 50, pp.31–36.
- Tallada, J.G., Nagata, M. & Kobayashi, T., 2006. Non-destructive estimation of firmness of strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.) using NIR hyperspectral imaging. *Environmental and Control Biology*, 44(4), pp.245–255.
- Torres, I. et al., 2017. Developing universal models for the prediction of physical quality in citrus fruits analysed on-tree using portable NIRS sensors. *Biosystems Engineering*, 153, pp.140–148.
- Viscarra Rossel, R.A., McGlynn, R.N. & McBratney, A.B., 2006. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 137(1–2), pp.70–82.
- Wang, H. et al., 2015. Fruit Quality Evaluation Using Spectroscopy Technology: A Review. *Sensors*, 15(5), pp.11889–11927. Available at: <http://www.mdpi.com/1424-8220/15/5/11889/>.

Williams, P.C., 2001. Implementation of near-infrared technology. In P. C. Williams & K. H. Norris, eds. *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. St. Paul, Minnesota: AACC, Inc., p. 145–169.

Winter, F. et al., 1992. *Lucas' Anleitung zum Obstbau*, Stuttgart, Baden-Württemberg.

Workman, J. & Weyer, L., 2007. *Practical guide to interpretative near-infrared spectroscopy*, Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group.

Zossi, S. et al., 2010. Espectroscopia por infrarrojo cercano (NIRS). Su aplicación en análisis de jugos de caña de azúcar. *Revista Industrial y Agrícola de Tucumán*, 87(1), pp.1–6.

2.2 Evaluación de Parámetros Químicos de Calidad

Uso de espectroscopía en el infrarrojo cercano para la determinación no destructiva de parámetros de calidad interna en agraz

2.2.1 RESUMEN

Técnicas como la espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR) pueden ser usadas para determinar parámetros de calidad interna en frutas y hortalizas. El objetivo del presente estudio fue desarrollar y evaluar modelos de predicción NIR para determinar parámetros de calidad interna en agraz analizado en forma directa. El estudio se realizó con 400 muestras de agraz provenientes del Municipio de San Miguel de Sema (Boyacá). Se determinaron sólidos solubles totales (SST), acidez titulable (AT), relación de madurez (RM) y pH. Para la elaboración de los modelos se usó la metodología de mínimos cuadrados parciales y se realizó una validación cruzada y una validación externa. Se obtuvieron modelos con baja representatividad para sólidos solubles totales, acidez titulable y relación de madurez (R^2 de 0.42, 0.38 y 0.38 respectivamente). Para pH se obtuvo un modelo con un valor de R^2 de 0.71 y un valor de SEP de 0.07. Los resultados indican que la predicción de pH en agraz se puede lograr con gran precisión usando esta técnica, sin embargo, para las variables SST, AT y RM es necesario mejorar el desempeño de los modelos.

PALABRAS CLAVE: *Vaccinium meridionale* Swartz, NIR, sabor, calidad de frutas.

2.2.2 INTRODUCCION

El agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) es uno de los frutos silvestres con mayor potencial comercial en Colombia. Su contenido importante de azúcares y vitaminas, su alta capacidad antioxidante y sus propiedades nutraceuticas, lo ubican como una de las bayas con grandes posibilidades en el mercado internacional, además

de ser una alternativa a los cultivos ilícitos en el país (Medina Cano et al. 2015; Bernal-Roa et al. 2014; Rache Cardenal & Pacheco Maldonado 2010). Es por esto que es necesario garantizar la calidad poscosecha de frutas como esta para aprovechar todo su potencial. Actualmente el concepto de calidad se define bajo los criterios que exige el consumidor, en los que el estado de madurez de la fruta que se compra, juega un papel fundamental (Barón et al. 2012).

La calidad interna en frutas y hortalizas es un aspecto fundamental para la industria y los consumidores, el sabor es una característica que se expresa generalmente en términos de la combinación de dulces y ácidos, indicando la calidad gustativa y el estado de madurez. El contenido de sólidos solubles totales se usa como indicador para la estimación de azúcares totales en el fruto, además de ser un parámetro importante para determinar tiempos de cosecha óptimos; la técnica más común de medición de este parámetro es de tipo destructiva y se basa en la refractometría. Otro componente fundamental de la calidad interna del fruto son los ácidos orgánicos que tienden a disminuir a medida que el fruto madura, la técnica usada para su determinación es la acidez titulable (titración), que es de tipo destructiva; adicionalmente es posible determinar pH para cuantificar la cantidad de ácidos presentes en el fruto, su medida es de tipo destructiva con ayuda de un potenciómetro. A la relación entre los sólidos solubles totales y acidez se le conoce como relación de madurez, parámetro de importancia y característico de cada fruto (López Camelo 2003).

Sin embargo, estas mediciones destructivas resultan demandar mucho tiempo para su realización, requieren del uso de reactivos, se pueden ver afectadas por la alta variabilidad interna de las frutas y tienen un alto costo por muestra. Todo esto plantea la necesidad de aplicar métodos económicos, rápidos y precisos que permitan la determinación de parámetros de calidad de frutas. Entre las técnicas usadas actualmente se tienen rayos X, ultrasonido, sistemas de visión artificial, imágenes hiperespectrales y espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) (Ravindran et al. 2015). En particular, la espectroscopía en el infrarrojo cercano

(780 a 2500 nm) es una técnica analítica usada en la determinación de variables cuantitativas y cualitativas, aplicada en la medición de firmeza, contenido de materia seca, sólidos solubles totales, contenido de agua, vitamina C, acidez, además de ser usada como herramienta de clasificación por variedades y estados de madurez. Actualmente se reportan estudios en naranja, melocotón, sandía, melón, manzana, kiwi, cebolla, entre otros (Wang et al. 2015; Pissard et al. 2012; Liu et al. 2010; Lü et al. 2010).

Entre las ventajas de esta técnica se tienen su alta velocidad de respuesta, no es de carácter destructivo, no requiere del uso de reactivos y no produce residuos, tiene bajo costo analítico por muestra, es versátil para el análisis de varios productos y la muestra no necesita ser preparada con anticipación (Ravindran et al. 2015; Wang et al. 2015). Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, el objetivo de la presente investigación fue desarrollar y evaluar modelos de predicción NIR para determinar parámetros de calidad interna en agraz analizado en forma directa.

2.2.3 MATERIALES Y MÉTODOS

Material Vegetal

Se utilizaron 8 kg de agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz), de los cuales 5 kg venían de la vereda Siatiba alto y 3 kg de la vereda El Lirio, del Municipio de San Miguel de Sema, Boyacá (con coordenadas geográficas 5°31'04" N y 73°43'22" O, la zona corresponde a un clima oceánico Cfb, según clasificación de Köppen). Se buscó que el material vegetal estuviera en un estado de madurez 3 uniforme, una vez en el Laboratorio de Poscosecha de Productos Agrícolas del Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola de la Universidad Nacional de Colombia, el producto se clasificó y seleccionó teniendo en cuenta su estado fitosanitario. El producto se distribuyó en 400 grupos de 15g ± 5 g que se empacaron en cajas air pack, marcaron y almacenaron a temperatura ambiente.

Parámetros Evaluados

A continuación, se presenta una breve descripción de la metodología utilizada para determinar parámetros de calidad química. Se emplearon técnicas como la refractometría y la titración para determinar contenidos de azúcares y ácidos, características determinantes del sabor del agraz.

Acidez total titulable (AT)

Para todas las muestras se determinó la AT expresada como % de ácido cítrico. Se tomaron 2 g \pm 5 g de jugo de agraz y como base hidróxido de sodio (NaOH a 0.1 N), la titulación se realizó hasta que la muestra llegó a un pH de 8.2, con la ayuda de un titulador digital (TitroLine® 7000, dosificación de 0.1 ml, Alemania). Para determinar el contenido de ácido cítrico de agraz se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Ácido Cítrico} = \frac{(V_f - V_i) \cdot 0.64}{P_m} \quad (1)$$

Donde, V_f corresponde al volumen final leído y V_i al volumen antes de iniciar la titulación. P_m , corresponde al peso de la muestra de jugo de agraz a titular.

Sólidos solubles totales (SST)

Este parámetro se midió en todas las muestras con un refractómetro manual óptico (SO-RH, modelo SO-RHB18ATC, \pm 0.2°Brix, California, USA), los resultados se expresaron en °Brix.

Relación de Madurez

A partir de las medidas obtenidas de SST y AT se determinó la relación de madurez, parámetro indirecto que permite cuantificar el estado de madurez del fruto. Su cálculo se realizó aplicando la siguiente relación,

$$RM = \frac{SST}{AT} \quad (2)$$

Potencial hidrógeno (pH)

La determinación de los valores del pH de la pulpa de agraz se realizó en simultáneo con el ensayo de titulación, se midió con el potenciómetro de un titulador (TitroLine® 7000, dosificación de 0.1 ml, Alemania).

Equipo NIR

Para obtener las respuestas espectrales se usó un espectroradiómetro (FieldSpec 4 Hi-Res, scans cada 100 milisegundos, resolución espectral de 3 a 8nm, USA) que midió la región VIS – NIR (350-2500 nm), con una fibra óptica de 10 mm de diámetro de salida y una fuente de luz halógena. Para cada muestra se realizaron tres lecturas con el espectroradiómetro.

Análisis Estadístico y Construcción de Modelos

Para los resultados de las pruebas de referencia se hallaron medidas de dispersión, intervalos de confianza, se les realizaron pruebas de normalidad de Shapiro-Wilk y análisis de varianza (ANOVA) con el día de almacenamiento como factor bajo un nivel de significancia de 5%. Adicionalmente se utilizó la Prueba de Grubbs ($p < 0.05$) con el fin de identificar posibles datos atípicos y proceder a su eliminación. Para esto se usó el paquete estadístico Statgraphics Centurion XV (StatPoint Inc., Warrenton, Virginia del Norte, USA).

Para la construcción del set de calibración se usó el 75% del total de muestras y para el set de validación el 25%, los datos de cada set se escogieron de manera aleatoria y equitativa para cada estado de madurez. Previo a la construcción de los modelos, se realizaron varios pretratamientos a las respuestas espectrales como: Normalización, SNV (Standard Normal Variation) y segunda derivada, con el fin de corregir efectos de dispersión y ruido. En la calibración de modelos se aplicó la metodología de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) y se realizó una validación cruzada. Este modelo PLSR corresponde a la siguiente ecuación (Zossi et al. 2010):

$$Y = \beta_0 + \beta_{\lambda_1}X_{\lambda_1} + \dots + \beta_{\lambda_n}X_{\lambda_n} \quad (3)$$

dónde: Y es la variable que se quiere predecir, β_0 es la ordenada al origen, β_{λ_1} a β_{λ_n} son los coeficientes de regresión para cada longitud de onda y X_{λ_1} a X_{λ_n} son los valores de reflectancia (o absorbancia) para cada longitud de onda.

Los parámetros estadísticos usados para seleccionar el mejor modelo fueron: coeficiente de determinación para el set de calibración $-R^2$, el error estándar para el set de calibración -SEC, coeficiente de determinación para la validación cruzada $-r^2$, el error estándar para la validación cruzada -SECV, el coeficiente de variación -CV (calculado como la relación entre -SECV y la media de los datos de referencia) y la desviación residual de la predicción- RPD (Calculado como la relación entre la desviación estándar de los datos de referencia y el SECV). Igualmente se realizó la validación externa de los modelos teniendo en cuenta los siguientes parámetros estadísticos: coeficiente de determinación para el set de validación $-R^2$, el error estándar para el set de validación -SEP. Para identificar las regiones del espectro que resultan significativas para predecir cierta variable, se usaron los Loadings Weights, que permiten conocer el grado de impacto de esas bandas y si tienen relación positiva o negativa con la variable (Pérez-Marín et al., 2009). Todos estos análisis estadísticos para las respuestas espectrales se realizaron con ayuda del software de estadística multivariable The Unscrambler X 10.4 (CAMO Software AS, Oslo, Noruega).

2.2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados Pruebas Convencionales

Los resultados de las pruebas de referencia se presentan a continuación.

Tabla 1. Parámetros de estadística descriptiva para los sets de calibración (Cal) y validación (Val) de las variables de calidad química en agraz.

| Variable | Set | Rango | Media | Desviación | Cv (%) |
|----------|-----|------------|-------|------------|--------|
| SST | Cal | 8.33-14.27 | 11.78 | 1.21 | 10.28 |
| | Val | 8-14.27 | 11.74 | 1.14 | 9.71 |
| AT | Cal | 0.34-2.03 | 0.96 | 0.31 | 32.2 |
| | Val | 0.3-1.92 | 0.93 | 0.32 | 34.73 |
| RM | Cal | 5.41-31.91 | 13.46 | 4.68 | 34.73 |
| | Val | 6.09-31.74 | 14.07 | 5.14 | 36.49 |
| pH | Cal | 2.03-2.66 | 2.32 | 0.13 | 5.77 |
| | Val | 2.07-2.59 | 2.31 | 0.13 | 5.68 |

Los sólidos solubles totales para agraz presentan un rango entre 8 y 14 °Brix en esta experiencia (Tabla 1), Rincón Soledad et al. (2012), reportan valores de SST entre 9 y 13.6 para agraz en estados de madurez 3, 4 y 5 almacenado a 1°C, 8°C y 20°C, según estos autores para la temperatura más baja de almacenamiento, se presentaron valores más altos de SST. De manera similar Ávila Rodríguez et al. (2007), reportan para agraz en estado fresco (estado óptimo de consumo, estado 4 a 5, según exigencias del mercado) valores de SST cercanos a 14°Brix, al igual que Buitrago Guacaneme et al. (2015) y Buitrago & Rincón (2011), que encontraron una variación de 7 a 14 °Brix y 7 a 13° Brix respectivamente para frutos bajo los 5 estados de madurez. Para arándano alto (*Vaccinium corymbosum* L.) cv. Emerald, Rodríguez Beraud et al. (2015), reportan valores de 13 a 14°Brix, cumpliendo así con los requerimientos de calidad del mercado chileno para arándanos. Dicho esto, se evidencia que la muestra que se empleó en este estudio se encontraba en estados 3, 4 y 5 de madurez uniforme, los valores encontrados se encuentran acorde a los reportados por estos autores y al final de la experiencia el producto ya se encontraba en condiciones óptimas de consumo.

Para AT se encontraron valores menores (Tabla 1) en relación con los encontrados en la literatura para agraz, Buitrago Guacaneme et al. (2015); Buitrago & Rincón (2011) y Ávila Rodríguez et al. (2007), reportan valores de acidez titulable entre 1.5 y 3.0% de ácido cítrico para estados de madurez entre 0 y 5. Sin embargo Zapata et al. (2013), para arándanos (*Vaccinium corymbosum* L.) reportan que la AT tomó valores entre 0,5-1,3% en la variedad Emerald; 0,7-1,4% en la variedad Jewel; 0,3-0,9%, en variedad Misty; 0,2-0,5% en variedad O'Neal y 0,6-0,7% en variedad Snowchaser. De igual manera Roldán (2012), reporta para mortiño (*Vaccinium floribundum* Kunth) almacenado a 20°C que la AT varía de 0.8 a 1.8% de ácido cítrico. Estos últimos valores resultan ser similares a los encontrados en esta investigación, por lo tanto, es posible afirmar que los valores están acorde con los reportados para el género *Vaccinium*. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la diferencia en los valores de AT se puede deber a factores como la variedad, el clima y las prácticas culturales (Buitrago Guacaneme et al. 2015).

La relación de madurez mostró una variación de 5.4 a 31.9 para la muestra estudiada, valores menores son reportados para agraz por Buitrago & Rincón (2011) de 2.56 a 6.17 para los cinco estados de madurez. Sin embargo, Zapata et al. (2013) encontraron para arándanos valores entre 7.9 y 62 para las variedades Emerald, Jewel, Misty, O'Neal y Snowchaser. Aunque cabe la pena mencionar que los valores de esta relación dependen de los valores de SST y AT y de las exigencias del mercado en cuanto a sabor (balance entre el ácido y el dulce). Pino P. (2007), afirma que años anteriores arándanos más ácidos y aromáticos eran considerados de mayor calidad, sin embargo, hoy en día para consumo en fresco estos frutos deben poseer un nivel balanceado de SST y AT, al igual que textura y aroma agradable, también según su destino final es importante que las bayas tengan mayor contenido de SST, por ejemplo, para la elaboración de vinos.

Buitrago & Rincón (2011), encontraron un pH entre 2.07 y 2.32 para agraz bajo los estados de madurez de 0 a 5, estos valores son similares a los reportados en este trabajo (Tabla 1). Sin embargo para arándanos completamente maduros (*V. corymbosum*) Saftner et al. (2008), reportan pH entre 2.5 y 3.4 al igual que Pino P. (2007), con valores entre 2.68 y 3.35; mayores a los obtenidos para agraz.

En cuanto a la influencia del tiempo de almacenamiento sobre los parámetros químicos de calidad en agraz, se encontró para todos ellos que los días de almacenamiento son un factor significativo (Tabla 2).

Tabla 2. Prueba de comparación de medias para los parámetros químicos de calidad en agraz con respecto a los días de almacenamiento.

| Días de almacenamiento | SST (°Brix) | AT (% ácido cítrico) | RM | pH |
|------------------------|-------------|----------------------|----------|---------|
| 1 | 11.134 a | 1.182 a | 10.016 a | 2.187 a |
| 7 | 11.319 ab | 0.878 b | 14.578 b | 2.306 b |
| 13 | 11.54 b | 0.743 c | 16.371 c | 2.494 c |
| 17 | 12.992 c | 1.093 d | 12.128 d | 2.259 d |

Medias con diferentes letras para cada parámetro difieren significativamente ($P < 0,05$) de acuerdo a la prueba de Diferencia Mínima Significativa (LSD) de Fisher.

Como se observa en la tabla 2, los valores de SST aumentan a medida que avanza el proceso de maduración. Rincón Soledad et al. (2012), reportan un comportamiento similar para agraz almacenado a 20°C, se discute que este aumento no se debe solamente a un incremento de los azúcares presentes en el fruto, sino a un aumento de las tasas de transpiración que provocan una disminución del contenido de agua de la baya y por lo tanto un efecto de concentración de SST (generación de azúcares solubles).

En cuanto a la variable AT, los valores disminuyeron a medida que avanzó el tiempo de almacenamiento, sin embargo, a finales de éste se presentó un incremento (Tabla 2). Este comportamiento se debe a que durante el proceso de almacenamiento los ácidos orgánicos se usan en el proceso respiratorio e incluso algunos se convierten en azúcares (Buitrago Guacaneme et al. 2015). Caso contrario se presentó con los valores de pH que aumentaron del día 1 a 17 de almacenamiento (Tabla 2), de manera similar se reportó para agraz por Buitrago Guacaneme et al. (2015), quienes mencionan que dicho comportamiento se debe al llenado de los frutos, donde en la actividad de acumulación (vía simporte), los iones H^+ hacen parte de la formación de glucosa y sacarosa, lo que ocasiona una disminución de su concentración en las vacuolas al final del proceso de maduración. Según Flórez et al. (2000), un aumento en los valores de pH junto con una disminución del contenido de ácidos orgánicos es ideal para que los productos sean usados para elaborar postres, yogurt, mermeladas, néctares, etc.

Para el parámetro RM se registró un aumento entre los días 1 y 13, el día 17 se observa una disminución (Tabla 2), sin embargo, teniendo en cuenta que éste depende de los valores de SST y AT no resulta extraño, pues el valor de AT para el último día aumentó.

Modelos de predicción de parámetros químicos

A partir de la regresión de mínimos cuadrados parciales para cada una de las variables, se obtuvieron modelos de la forma de la ecuación 3, los valores de los coeficientes β para cada longitud de onda empleada en la construcción de los modelos que aquí se describen, se presentan en el anexo 1. Los parámetros estadísticos de cada uno de los modelos obtenido se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3. Parámetros estadísticos para la calibración y validación de SST, AT, RM y pH para agraz.

| Parámetro | Calibración | | | | | Validación | | |
|-----------|----------------|--------|----------------|--------|--------|------------|----------------|--------|
| | R ² | SEC | r ² | SECV | CV (%) | RPD | R ² | SEP |
| SST | 0.42 | 0.9196 | 0.36 | 0.9649 | 8.19 | 1.26 | 0.24 | 0.9948 |
| AT | 0.38 | 0.2449 | 0.30 | 0.2623 | 27.24 | 1.18 | 0.29 | 0.2695 |
| RM | 0.38 | 3.6847 | 0.31 | 3.9046 | 29 | 1.2 | 0.35 | 4.0709 |
| pH | 0.71 | 0.0719 | 0.64 | 0.0803 | 3.46 | 1.67 | 0.59 | 0.0834 |

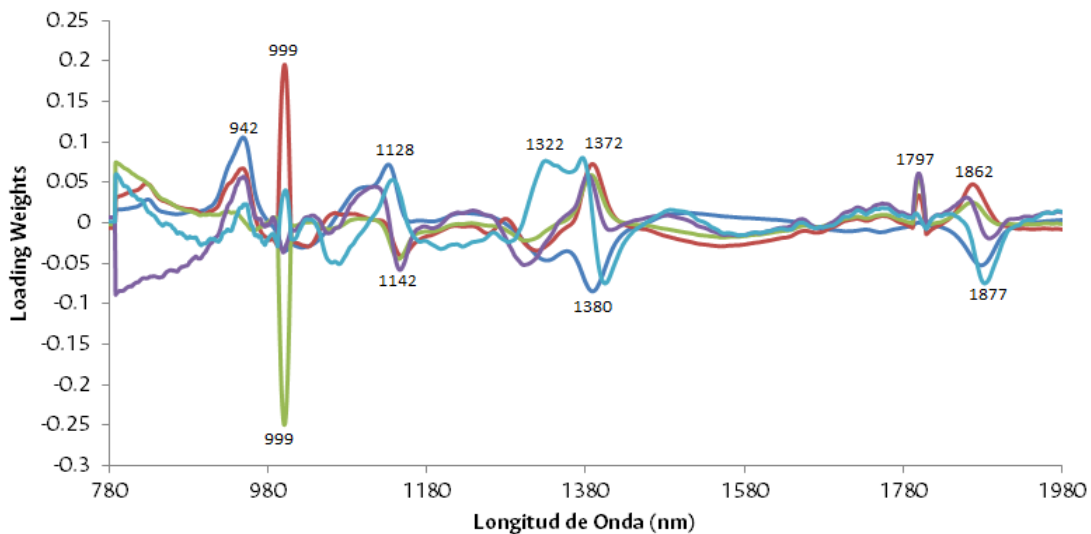
Sólidos Solubles Totales, acidez titulable y relación de madurez

Para la variable SST se obtuvo un R² de 0.42 en el modelo de calibración sugiriendo una correlación moderada, en el caso de la validación el valor de R² fue de 0.24 indicando una correlación baja (Tabla 3). Estos resultados resultan ser inferiores a los reportados por otros autores, en fresa EIMasry et al. (2007), usaron imágenes hiperespectrales en el rango VIS-NIR para predecir SST y obtuvieron R² de 0.85 y SEP de 0.184 y usando NIR (1600 a 2400 nm) Sánchez et al. (2012) reportan R² de 0.83 y RPD de 2.15 para predicción de SST. En diferentes variedades de uvas Cao et al. (2010), encontraron R² cercanos a 0.90 y RMSEP a 0.96 °Brix y sugieren mejores resultados para la región entre 400 y 1000 nm. Para arandanos (*Vaccinium corymbosum*) Sinelli et al. (2008) reportan R² mayores de 0.93, valores de RMSECV entre 0.5 y 0.3 para la predicción de SST y de RPD mayores a 2.52. Usando imágenes hiperespectrales Leiva-Valenzuela et al. (2013) obtuvieron valores menores de R² entre 0.69 y 0.82, de RMSEP entre 1.30 y 1.55 y de RPD

entre 1.3 y 1.6 para la predicción de SST. Para arándanos “Rabbit edge” (*Vaccinium corymbosum* Tifblue) Leiva-Valenzuela et al. (2014) reportan diferencias en la predicción de SST usando reflectancia con valores de RPD entre 2.1 y 2.3 y transmitancia con valores de RPD entre 1.4 y 1.5.

Posiblemente los resultados obtenidos para agraz difieren de los reportados para otras frutas debido a una superposición de algún efecto que causa una perturbación de las características de absorción en algunas regiones del espectro necesarias para la predicción de SST, además, las investigaciones reportadas trabajaron con diferentes equipos, diferentes rangos de longitud de onda y diferentes métodos de medición (reflectancia, transmitancia e interactancia). Por ejemplo, Flores et al. (2008) mencionan que para la predicción de SST en melones intactos se encuentran diferencias si se mide en modo transmitancia con $R^2 = 0.36$ y SEP = 2.18% y si se mide con una amplia gama instrumentos de medición (R^2 entre 0.16 y 0.64 y SECV entre 0.97 y 1.18%).

Figura 1. Longitudes de Onda representativas para el parámetro de SST en agraz.



Las longitudes de onda más representativas para la variable SST correspondieron a picos importantes a los 942 nm y 999 nm que según Rungpichayapichet et al. (2016) corresponden a bandas asociadas a la absorción de azúcares; al igual que picos a los 1128, 1142, 1322, 1372, 1380, 1797, 1862 y 1877 nm (Figura 1). Bandas

significativas similares fueron reportadas por Sinelli et al. (2008) Para la producción de SST en arándanos, estos autores destacaron las regiones entre: 1128 y 1152 nm, 1379 y 1397 nm, 1649 y 1733 nm, 1870 y 1937 nm y 2127 y 2222 nm (correspondientes respectivamente a picos del primer sobretono de enlaces C-H, primer sobretono de grupos O-H, segundo sobretono C-H, banda de combinación O-H y banda de combinación C-H).

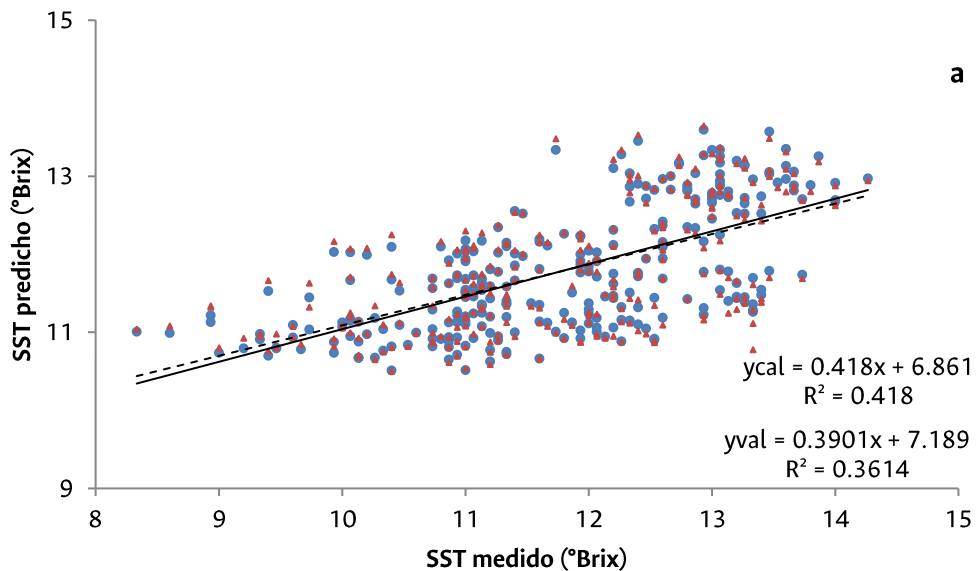
Para las variables AT y RM se obtuvieron modelos con baja representatividad (R^2 de 0.38), aunque, los valores SEP son menores que los valores de desviación estándar de estos parámetros (Tabla 2 y 3) indicando que se trata de modelos con errores aceptables. Sin embargo la predicción de AT con espectroscopía NIR aún es algo incierta depende del tipo de equipo utilizado y de los productos estudiados, según Sánchez et al. (2011), para fresa se obtienen modelos de predicción de AT con R^2 de 0.73 y RPD de 1.43, sin embargo Shao & He (2008) reportan modelos mejores con R^2 entre 0.86 y 0.92 y RMSEP de 0.026. En el caso del estudio de mandarinas intactas Sánchez et al. (2013), reportan que las predicciones de AT pueden hacerse con coeficientes de R^2 de 0.64, resultados similares reporta Liu et al. (2010) con R^2 de 0.65 y RMSEP de 0.09, los autores afirman que una posible causa a estos resultados puede ser la baja variabilidad del set de calibración lo que limita el rango de predicciones. En contraste, Fernández-Novales et al. (2009) encontraron que para uva el uso de un espectrómetro NIR de fibra óptica no permite obtener buenos modelos (con R^2 de 0.41 y RMSECV de 2.02) para predecir AT (% ácido tartárico).

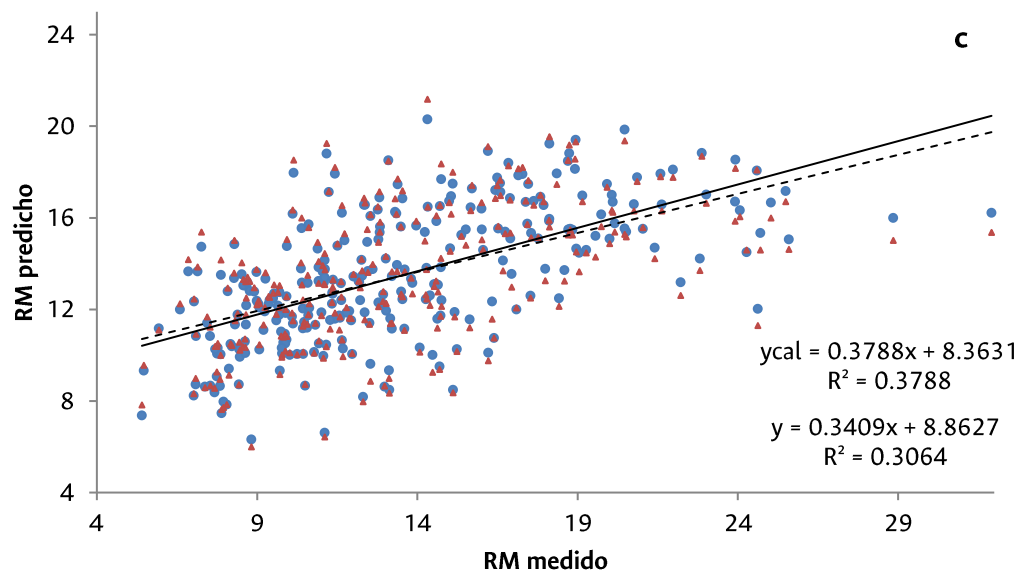
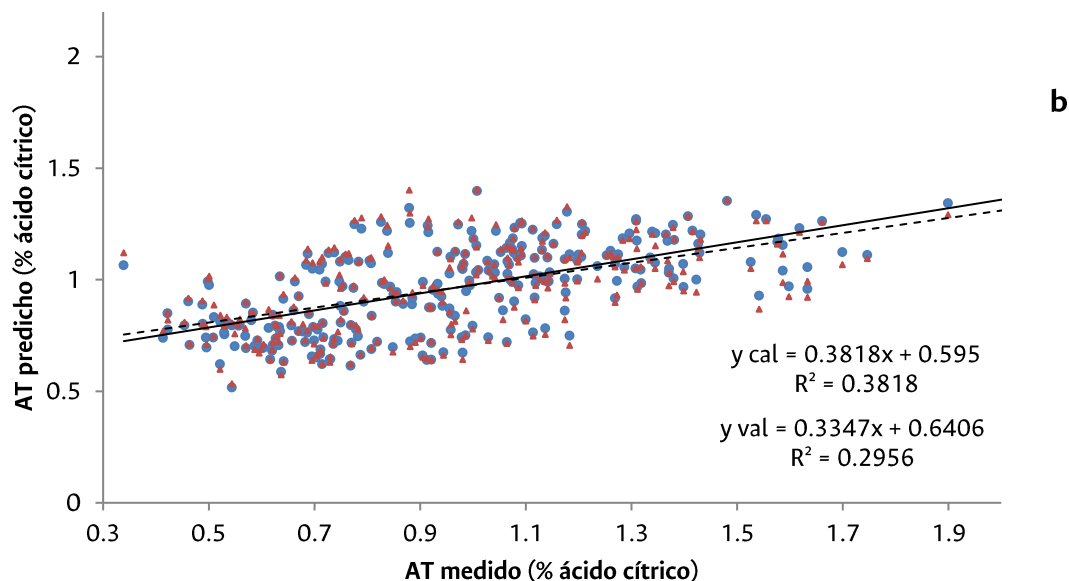
Al ser RM un parámetro que depende de los valores de SST y AT, la construcción de modelos de predicción resulta ser ambigua. Por ejemplo Fernández-Novales et al. (2009) reportan R^2 de 0.77 y RMSECV de 10.2 para la predicción de RM en uvas, resultados prometedores para ser usados en procesos de clasificación sin importar de la precisión de los modelos de SST y AT; al igual Sánchez et al. (2013), reportan valores de r^2 de 0.74 para la predicción de RM en mandarinas con un error SECV de 1.16. Sin embargo, Deng et al. (2010) reportan valores de R^2 de 0.44 para

la predicción de RM en naranjas. Lo que sugiere que en esta investigación es necesario mejorar los modelos obtenidos empleando otras técnicas estadísticas y metodologías de medición.

Para las variables SST, AT y RM los valores de RPD resultan ser menores de 1.4 (Tabla 3), razón por la cual según Viscarra Rossel et al. (2006), el modelo se considera poco o nada representativo y no es recomendable usar este modelo de calibración para predecir estas variables en agraz. De igual manera, para estas tres variables se observó dispersión en las validaciones cruzadas, debido a la baja correlación entre los datos observados y los predichos por los modelos y también se reconoce la presencia de valores atípicos, (Figura 2 a, b y c), lo que corrobora la baja capacidad de predicción de los modelos obtenidos para estos parámetros de calidad interna. En los ajustes para la validación cruzada se obtienen valores menores de R^2 en los grupos de validación en comparación con los de calibración.

Figura 2. Datos medidos versus Datos estimados NIR, a. SST, b. AT, c. RM. ● Datos de calibración y ▲ Datos de validación; — Calibración y --- Validación.



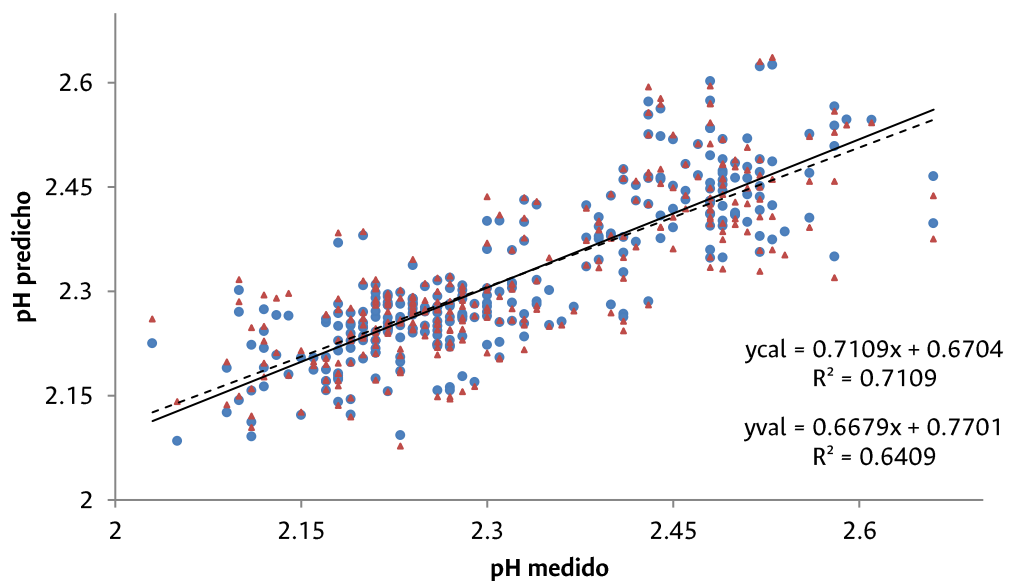


pH

Para la predicción de pH en agraz, se obtuvieron correlaciones altas con $R^2 > 0.6$ (Tabla 3) y errores aceptables comparados con la desviación estándar para esta variable. Según Williams (2001), los valores de los parámetros estadísticos obtenidos para pH permiten que el modelo se considere aceptable para poder clasificar la variable en niveles alto, medio y bajo, lo que resulta útil para ser aplicado en herramientas de clasificación y caracterización de frutos de agraz. De

manera similar EIMasry et al. (2007), encontraron valores de R^2 entre 0.87 y 0.94 y SEP de 0.091 a 0.13 usando imágenes hiperespectrales para modelos de pH en fresas, sin embargo los valores reportados aquí para agraz resultan ser mayores que los obtenidos por Sánchez et al. (2011) para fresas (R^2 de 0.48) y por Fernández-Navales et al. (2009) para uvas (R^2 de 0.52 y RMSECV de 0.22) usando fibra óptica. Estos autores afirman que posiblemente la baja capacidad predictiva de los modelos se debe a que la variación de los valores de pH durante el periodo de almacenamiento no fue significativa para estas frutas, sin embargo, se requieren más investigaciones, al igual es posible que las longitudes de onda escogidas no fueran las apropiadas.

Figura 3. Datos medidos versus Datos estimados NIR para pH. ● Datos de calibración y ▲ Datos de validación; — Calibración y --- Validación.

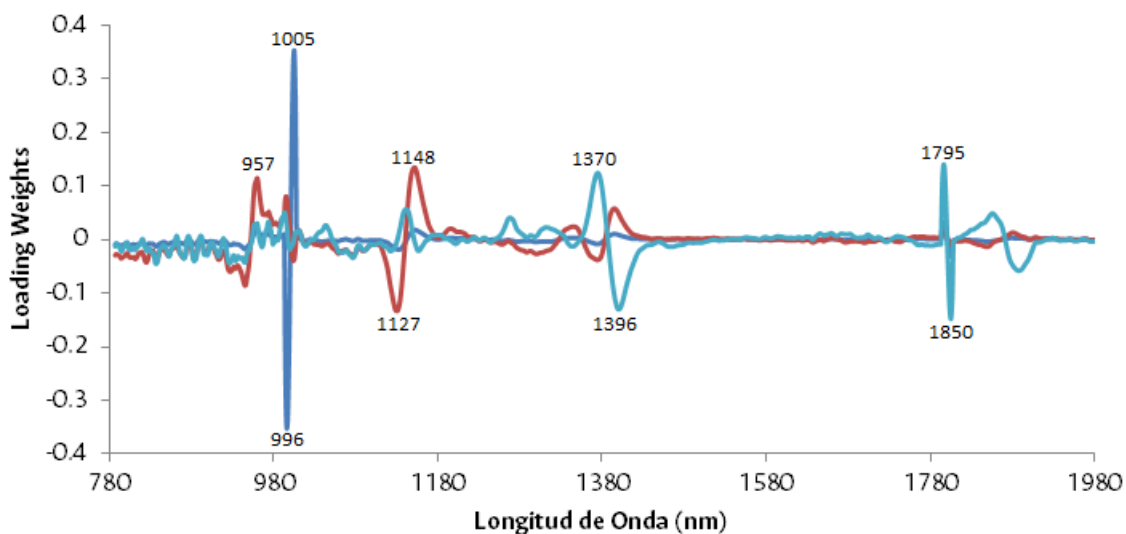


El valor de RPD (de 1.67) obtenido para pH sugiere que se trata de un modelo con buena capacidad de predicción que es capaz de diferenciar variabilidad de los datos (G. a. Leiva-Valenzuela et al. 2014; Viscarra Rossel et al. 2006), en este caso sería posible diferenciar estados de madurez en base a esta variable, pero se sugieren más estudios complementarios. Este comportamiento también se

evidencia en las validaciones cruzadas (Figura 3) donde es posible observar la baja dispersión de los datos, así como los altos valores de R^2 para calibración y validación.

En la siguiente figura se presentan las longitudes de onda significativas para el modelo de pH.

Figura 4. Longitudes de Onda representativas para el parámetro de pH en agraz.



Se observa en la figura 4 que para el modelo de predicción de pH las longitudes de onda significativas se encontraron alrededor de los 957 nm, 996 nm y 1005 nm asociadas con el segundo sobretono O-H en azúcares, alrededor de los 1127 nm y 1148 nm asociado con el segundo sobretono C-H, alrededor de los 1372 y 1396 asociados con absorción de agua y alrededor de los 1796 nm y 1850 nm correspondientes a bandas de combinación de enlaces O-H (González-Caballero et al. 2010; Sinelli et al. 2008).

2.2.5 CONCLUSIONES

De manera general los resultados obtenidos indican que las ecuaciones NIR construidas pueden ser consideradas como un primer acercamiento de la técnica como herramienta para predecir parámetros de calidad química en agraz.

La técnica de espectroscopia en el infrarrojo cercano resulta apropiada para la determinación de pH en diferentes estados de madurez de agraz, es posible predecir y clasificar los resultados de esta variable en niveles alto, medio y bajo. En el caso de los parámetros SST, AT y RM, no se obtuvieron modelos aceptables y por esto se hace necesario mejorar y que en un futuro se pueda pensar en reemplazar los análisis de laboratorio para agraz. Es recomendable el uso de otras técnicas estadísticas, otros equipos y metodologías de investigación y la construcción de modelos con longitudes de onda específicas para el estudio de estas variables en agraz.

2.2.6 BIBLIOGRAFIA

Ávila Rodríguez, H.G. et al., 2007. Caracterización Físicoquímica y Organoléptica del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale Swartz*) Almacenado a 2°C. *Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín*, 60(2), pp.4179–4193. Available at: <http://www.scielo.org.co/pdf/rfnam/v60n2/a19v60n2.pdf>.

Barón, C. et al., 2012. Evaluación de la calidad comercial de la Papa (*Solanum tuberosum L.*) en el Mercado Central de Buenos Aires. *Revista Latinoamericana de la Papa*, 17(1), pp.55–73.

Bernal-Roa, L.J., Melo, L.A. & Díaz-Moreno, C., 2014. Evaluación del Perfil Aromático y Propiedades Antioxidantes Durante la Maduración de Frutos de Mora (*Rubus Glaucus Benth.*). *Acta Horticulturae.*, 1016, pp.39–45.

Buitrago, C.M. & Rincón, M.C., 2011. *Determinación de los estados de madurez y evaluación del comportamiento del fruto de agraz (Vaccinim Meridionale Swartz)*

bajo refrigeración. Universidad Nacional de Colombia.

Buitrago Guacaneme, C.M. et al., 2015. Tipificación de Diferentes Estados de Madurez del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz). , 68(26), pp.7521–7531.

Cao, F., Wu, D. & He, Y., 2010. Soluble solids content and pH prediction and varieties discrimination of grapes based on visible-near infrared spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 71(SUPPL. 1).

Deng, L. et al., 2010. Study on synchronous correlation between fruit characteristic spectrum and the parameter of internal quality for hamlin sweet orange fruit. *Spectrosc. Spectr. Anal*, 30(4), pp.1049–1052.

ElMasry, G. et al., 2007. Hyperspectral imaging for nondestructive determination of some quality attributes for strawberry. *Journal of Food Engineering*, 81(1), pp.98–107.

Fernández-Novales, J. et al., 2009. Assessment of quality parameters in grapes during ripening using a miniature fiber-optic near-infrared spectrometer. *International journal of food sciences and nutrition*, 60 Suppl 7(915060982), pp.265–277.

Flores, K. et al., 2008. Prediction of total soluble solid content in intact and cut melons and watermelons using near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 16(2), pp.91–98.

Flórez, V.J., Fischer, G. & Sora, Á.D., 2000. *Producción, poscosecha y exportación de la uchuva (Physalis peruviana L.)*, Bogotá: UNIBIBLOS.

González-Caballero, V. et al., 2010. First steps towards the development of a non-destructive technique for the quality control of wine grapes during on-vine ripening and on arrival at the winery. *Journal of Food Engineering*, 101(2), pp.158–165.

Leiva-Valenzuela, G.A., Lu, R. & Aguilera, J.M., 2014. Assessment of internal quality of blueberries using hyperspectral transmittance and reflectance images with whole spectra or selected wavelengths. *Innovative Food Science and*

Emerging Technologies, 24, pp.2–13. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2014.02.006>.

Leiva-Valenzuela, G.A., Lu, R. & Aguilera, J.M., 2013. Prediction of firmness and soluble solids content of blueberries using hyperspectral reflectance imaging. *Journal of Food Engineering*, 115(1), pp.91–98. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.001>.

Leiva-Valenzuela, G. a., Lu, R. & Aguilera, J.M., 2014. Assessment of internal quality of blueberries using hyperspectral transmittance and reflectance images with whole spectra or selected wavelengths. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 24, pp.2–13. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1466856414000319>.

Liu, Y., Sun, X. & Ouyang, A., 2010. Nondestructive measurement of soluble solid content of navel orange fruit by visible-NIR spectrometric technique with PLSR and PCA-BPNN. *LWT - Food Science and Technology*, 43(4), pp.602–607. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2009.10.008>.

López Camelo, A.F., 2003. Capítulo 5. La calidad en frutas y hortalizas . In *Manual para la preparación y venta de frutas y hortalizas. Del campo al mercado*. Roma: FAO, pp. 95–111. Available at: <http://www.fao.org/docrep/006/y4893s/y4893s00.htm%5Cnfile:///C:/Users/MARIA T/AppData/Local/Mendeley Ltd./Mendeley Desktop/Downloaded/Camelo - 2003 - La calidad en frutas y hortalizas.pdf>.

Lü, Q. et al., 2010. Long-term prediction of Zhonghua kiwifruit dry matter by near infrared spectroscopy. *Science Asia*, 36(3), pp.210–215.

Medina Cano, C.I. et al., 2015. Análisis del desarrollo de plantas de mortiño (*Vaccinium meridionale Swart.*) bajo dos sistemas de propagación : clonal y sexual. *Revista Corpoica: Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 16(1), pp.65–77.

Pérez-Marín, D. et al., 2009. Non-destructive determination of quality parameters in nectarines during on-tree ripening and postharvest storage. *Postharvest Biology and Technology*, 52(2), pp.180–188.

Pino P., C.M., 2007. *Descripción del desarrollo vegetativo y de las características físicas y químicas de los frutos de cuatro clones de arándano alto (Vaccinium corymbosum L.)*. UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11720961> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17920608> <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.10.034> <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0006320705000121> <http://linkinghub.elsevi>.

Pissard, A. et al., 2012. Non-destructive measurement of vitamin C, total polyphenol and sugar content in apples using near-infrared spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(2), pp.238–244.

Rache Cardenal, L.Y. & Pacheco Maldonado, J.C., 2010. Propagación in vitro de plantas adultas de *Vaccinium meridionale* (Ericaceae). *Acta Botanica Brasilica*, 24(4), pp.1086–1095.

Ravindran, A., R. A. & Ravindran, A., 2015. A Review on Non-Destructive Techniques for Evaluating Quality of Fruits. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 4(9), pp.791–794.

Rincón Soledad, M.C. et al., 2012. Comportamiento del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) Cosechado en Diferentes Estados de Madurez y Almacenado en Refrigeración. *Revista Facultad Nacional de Agronomía*, 65(2), pp.6615–6625.

Rodríguez Beraud, M., Wyss Valdés, A. & Hormazábal Vásquez, N., 2015. Evaluation of modified atmosphere bag and sulphur dioxide concentrations applied on highbush blueberries fruit (*Vaccinium corymbosum* L.) cv. Emerald. *Scientia agropecuaria*, 6(4), pp.259–270. Available at: <http://revistas.unitru.edu.pe/index.php/scientiaagrop/article/view/1035>.

Roldán, S., 2012. *Caracterización Molecular, Funcional y Estudio del Comportamiento Post Cosecha del Mortiño (Vaccinium floribundum Kunt) de la Comunidad de Quinticusig del cantón Sigchos de la Provincia de Cotopaxi*. Escuela Politécnica Nacional.

Rungpichayapichet, P. et al., 2016. Robust NIRS models for non-destructive

prediction of postharvest fruit ripeness and quality in mango. *Postharvest Biology and Technology*, 111, pp.31–40. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925521415300533>.

Saftner, R. et al., 2008. Instrumental and sensory quality characteristics of blueberry fruit from twelve cultivars. *Postharvest Biology and Technology*, 49(1), pp.19–26.

Sánchez, M.T. et al., 2012. Non-destructive characterization and quality control of intact strawberries based on NIR spectral data. *Journal of Food Engineering*, 110(1), pp.102–108.

Sánchez, M.T. et al., 2011. Testing of a local approach for the prediction of quality parameters in intact nectarines using a portable NIRS instrument. *Postharvest Biology and Technology*, 60(2), pp.130–135.

Sánchez, M.T., De la Haba, M.J. & Pérez-Marín, D., 2013. Internal and external quality assessment of mandarins on-tree and at harvest using a portable NIR spectrophotometer. *Computers and Electronics in Agriculture*, 92, pp.66–74.

Shao, Y. & He, Y., 2008. Nondestructive Measurement of Acidity of Strawberry Using Vis/NIR Spectroscopy. *International Journal of Food Properties*, 11(1), pp.102–111. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10942910701257057%5Cnhttp://dx.doi.org/10.1080/10942910701257057%5Cnhttp://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10942910701257057#.U04xuaJssZ0>.

Sinelli, N. et al., 2008. Evaluation of quality and nutraceutical content of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) by near and mid-infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 50(1), pp.31–36. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925521408001221>.

Viscarra Rossel, R.A., McGlynn, R.N. & McBratney, A.B., 2006. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 137(1–2), pp.70–82.

Wang, H. et al., 2015. Fruit Quality Evaluation Using Spectroscopy Technology: A Review. *Sensors*, 15(5), pp.11889–11927. Available at: <http://www.mdpi.com/1424->

8220/15/5/11889/.

Williams, P.C., 2001. Implementation of near-infrared technology. In P. C. Williams & K. H. Norris, eds. *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. St. Paul, Minnesota: AACC, Inc., p. 145–169.

Zapata, L. et al., 2013. Evaluación de parámetros de calidad que ayuden a definir la frecuencias de recolección de bayas de arándanos. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 14(2), pp.186–194.

Zossi, S. et al., 2010. Espectroscopia por infrarrojo cercano (NIRS). Su aplicación en análisis de jugos de caña de azúcar. *Revista Industrial y Agrícola de Tucumán*, 87(1), pp.1–6.

2.3 Evaluación de NIR como Herramienta de Clasificación

Espectroscopía en el infrarrojo cercano como herramienta de clasificación de agraz.

2.3.1 RESUMEN

La importancia de los procesos de selección y clasificación en la industria de productos agrícolas y el aumento en la producción de frutas hacen necesario el desarrollo e implementación de nuevas técnicas que permitan hacer de manera eficiente estas labores. Técnicas como la espectroscopía NIR resultan ser una herramienta con gran potencial para cumplir con este propósito. El objetivo de esta investigación fue evaluar la capacidad de la espectroscopía en el infrarrojo cercano como herramienta de clasificación de agraz, según su estado de madurez. Para la obtención de los modelos de clasificación se usaron los métodos de PCA y SIMCA. Se obtuvieron resultados cercanos al 100% de precisión en la clasificación para los estados de madurez 4 y 5 y entre el 81 y 90% para el estado de madurez 3. La espectroscopía NIR resulta ser una técnica adecuada para la clasificación de frutos de agraz según su estado de madurez.

PALABRAS CLAVE: *Vaccinium meridionale* Swartz, NIR, SIMCA, estado de madurez.

2.3.2 INTRODUCCIÓN

En Colombia frutos silvestres como el agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz) tienen una ventaja importante y un gran potencial para ser parte de tratados de libre comercio, sustitutos de cultivos ilícitos y en general una demanda importante en el

mercado nacional e internacional (Medina Cano et al. 2015). Para el año 2014, la producción de agraz fue de 1400 ton aproximadamente, con un crecimiento de 66% con respecto al año anterior (MADR 2016).

Este aumento en la producción demanda una atención especial por el desarrollo de técnicas poscosecha ya existentes y de la aplicación de nuevas tecnologías que permitan cumplir con las exigencias del consumidor. La calidad comercial de un producto agrícola es un factor de gran importancia, pues hace referencia a su aspecto sanitario, características organolépticas, valor nutricional y propiedades físico-mecánicas. Dicho esto, los procesos de clasificación y selección de frutas y vegetales son una necesidad, agrupar el producto en lotes homogéneos tiene ventajas como: permitir que el agricultor y el vendedor proporcionen un producto que cumpla con las exigencias del mercado, hace más eficiente el sistema de comercialización al permitir que el consumidor pueda elegir la calidad que desea, hace posible que el producto pueda ser tratado de manera adecuada de acuerdo a su estado de madurez y que el manejo de los precios sea más confiable (Parra-Coronado 2010).

Técnicas no destructivas como la espectroscopía en el infrarrojo cercano resultan ser sencillas, versátiles, con bajo costo de implementación por muestra y alta velocidad de respuesta; características como estas permiten que pueda ser incorporada en líneas de producción, haciendo más eficientes los procesos de selección y clasificación de diferentes productos (Flores Rojas 2009). Se reportan varios estudios en los que se emplea esta técnica para clasificación de uvas, kiwi, manzanas, naranja, mango, entre otras, según su estado de madurez, estado fitosanitario o presencia de abrasiones y daño mecánico (Li et al. 2017; Wang et al. 2015; Sirisomboon et al. 2012; Pholpho et al. 2011). Sin embargo, estas técnicas de medición van acompañadas con métodos quimiométricos como, análisis de componentes principales (PCA), análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) y *Soft Independent Modeling of Class Analogy* (SIMCA) (Pholpho et al. 2011; Sirisomboon et al. 2009; Andre 2003). Teniendo en cuenta

esto, el objetivo de esta investigación fue evaluar la capacidad de la espectroscopía NIR como herramienta de clasificación de agraz, según su estado de madurez.

2.3.3 MATERIALES Y MÉTODOS

Material Vegetal

Se trabajó con material vegetal del Municipio de San Miguel de Sema (Boyacá) con coordenadas geográficas 5°31'04" N y 73°43'22" O, se utilizaron 8 kg de agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz), de los cuales 5 kg fueron cosechados en la vereda Siatiba alto y 3 kg de la vereda El Lirio. La zona corresponde a un clima oceánico Cfb (clasificación Köppen). Se buscó que el producto estuviera en un estado de madurez 3 uniforme y una vez en el Laboratorio de Poscosecha de Productos Agrícolas del Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola de la Universidad Nacional de Colombia los frutos se clasificaron y seleccionaron teniendo en cuenta su estado fitosanitario. El lote de producto se distribuyó en 400 grupos de 15g \pm 5 g para tomar medidas espectrales. Todos los grupos se empacaron en cajas *air pack*, se marcaron y almacenaron a temperatura ambiente, estas condiciones no se controlaron sin embargo se registró una temperatura promedio de 19.3 °C y una humedad relativa de 60% durante el periodo de almacenamiento.

Adquisición de Datos Espectrales

Para obtener las respuestas espectrales en la región VIS – NIR (350-2500 nm), se usó un espectroradiómetro (FieldSpec 4 Hi-Res, scans cada 100 milisegundos, resolución espectral de 3 a 8nm, USA), con una fibra óptica de 10 mm de diámetro de salida y una fuente de luz halógena. Para cada muestra se realizaron tres lecturas con el espectroradiómetro.

Procesamiento de Datos Espectrales

Se realizó la clasificación de muestras de agraz bajo los estados 3, 4 y 5 de madurez según la clasificación propuesta por Buitrago Guacaneme et al. (2015) (Figura 1). El set de calibración se conformó con: 61 muestras de agraz para el

estado 3 (correspondientes a las muestras que se midieron el día 1), 125 muestras para el estado 4 (correspondientes a las mediciones de los días 7 y 13) y 77 muestras para el estado 5 (correspondientes a las muestras medidas el día 17); para un total de 263 muestras. El set de validación contó con 91 muestras de agraz, entre las cuales se tenían 22 muestras para el estado de madurez 3, 46 muestras para el estado 4 y 23 para el estado 5.

Figura 1. Color de la epidermis y de las semillas de agraz para sus cinco estados de madurez. Adaptado de Buitrago Guacaneme et al. (2015).



Como primera herramienta de clasificación entre los tres estados de madurez se generó un análisis de componentes principales (PCA), que permite identificar patrones de diferenciación entre las muestras y evidenciar distintos grupos en una misma población (Pholpho et al. 2011). A partir de este análisis se obtuvieron los *loadings* como herramienta para identificar longitudes de onda representativas en los componentes del modelo y los *score plot* como herramienta para poder visualizar posibles subgrupos o similitudes dentro del grupo de muestras (Kim et al. 2000). Se usó el método de validación cruzada y el método de validación externa en la construcción del modelo PCA.

El modelo en un análisis PCA corresponde al arreglo matricial (Esbensen et al. 2002):

$$X = T P^T + E \quad (1)$$

Dónde: X es el modelo PCA, T es la matriz de los *scores*, P^T es la matriz transpuesta de los *loadings* y E corresponde al error del modelo.

Una vez identificados los tres estados de madurez se procedió a realizar un modelo PCA para cada uno de ellos con el fin de emplear la metodología SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*), que corresponde a una técnica supervisada de reconocimiento de patrones de una población donde varios submodelos PCA son creados para cada clase y sus límites son calculados. Estos submodelos son usados para clasificar nuevas muestras e identificar la capacidad de discriminación de las longitudes de onda para cada grupo (Mireei et al. 2017).

Previo a la construcción de los modelos se aplicó como pretratamiento a las respuestas espectrales, la primera y segunda derivada, con el fin de corregir efectos de dispersión y ruido. Todos estos análisis estadísticos para las respuestas espectrales y la construcción de modelos se realizaron con ayuda del software de estadística multivariable The Unscrambler X 10.4 (CAMO Software AS, Oslo, Noruega).

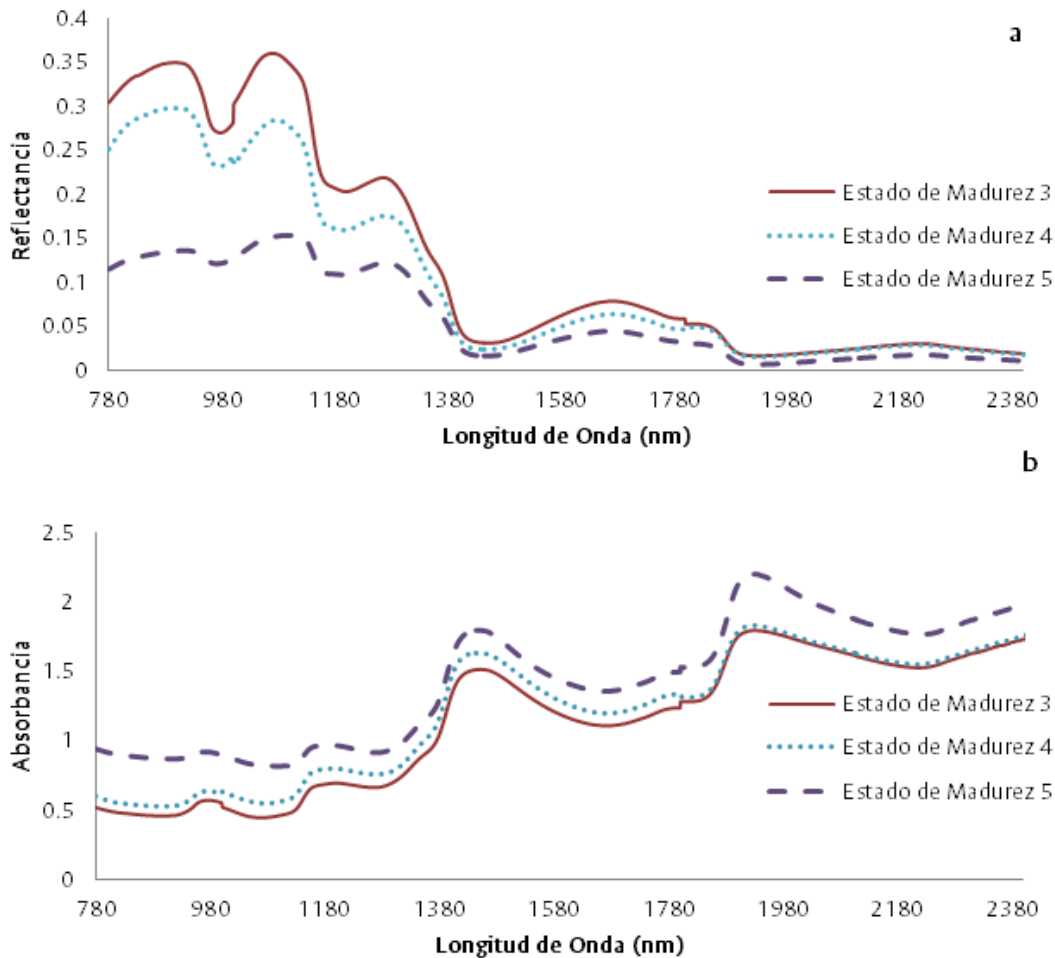
2.3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Modelos PCA

La figura 2 muestra las huellas espectrales para los tres estados de madurez de agraz. Se evidenció que todos presentan los mismos picos alrededor de los 900 nm, 1062 nm, 1258 nm y 1648 nm para el espectro de reflectancia y en el caso del espectro de absorbancia los picos corresponden a 962 nm, 1155 nm, 1425 nm y 1906 nm; pero con diferentes intensidades para los valores de reflectancia y absorbancia dependiendo del estado de madurez. Regiones cercanas a los 970nm, 1400 nm y 1900 nm corresponden a las bandas de absorción de agua y regiones alrededor de 1170 y 1300 se relacionan con la presencia de grupos C-H y azúcares (Leiva-Valenzuela et al. 2013; Pérez-Marín et al. 2009; Nicoletta Sinelli et al. 2008). Durante el periodo de almacenamiento, las frutas presentaron una pérdida de agua como respuesta a los procesos de respiración y transpiración, significando una pérdida de peso (Kader 2001). Para agraz, entre los estados de madurez 3 y 5 se

presenta un cambio gradual y significativo en la coloración de la epidermis del fruto pasando de una coloración roja a morada oscura (Figura 1), por lo que en las huellas espectrales es posible observar que las muestras en estado 3 reflejan más luz de la que absorben en comparación con las del estado 5, las cuales al ser más oscuras absorben más intensidad de luz (Figura 2).

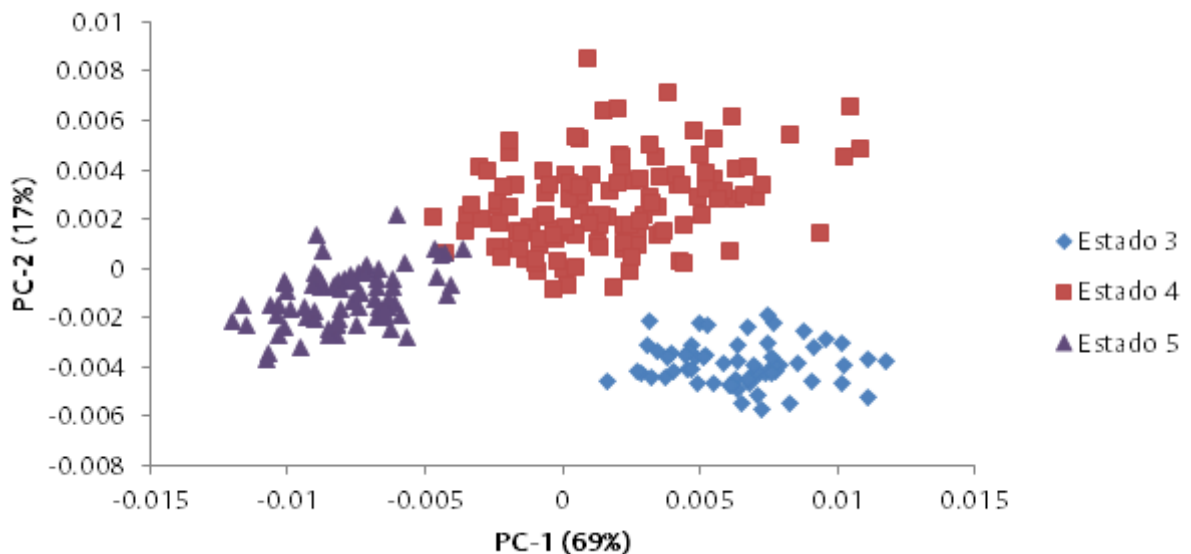
Figura 2. Huellas espectrales para los tres estados de madurez del fruto de agraz. a. Espectro de reflectancia y b. Espectro de absorbancia.



A partir del gráfico de comparación de los dos primeros componentes principales para las muestras de agraz es posible observar que los estados de madurez 3, 4 y 5 son fácilmente diferenciables bajo un 86% de la varianza explicada de la muestra. Con el primer componente principal es posible discriminar con facilidad entre los

estados 3 y 5, por ejemplo, muestras con mayor contenido de agua, más firmes y de color rojizo se encuentran a la derecha (PC-1 positivo) y muestras menos firmes, de color morado oscuro y con menor contenido de agua se observan a la izquierda (PC-1 negativo). De manera similar con el segundo componente principal sería posible distinguir de cierta manera entre el estado 3 (en la parte inferior, PC-2 negativo) y el estado de madurez 4 (parte superior, PC-2 positivo) (Figura 3). Datos reportados por de Oliveira et al. (2014), evidencian un comportamiento similar para muestras de maracuyá en diferentes estados de madurez bajo un análisis de componentes principales.

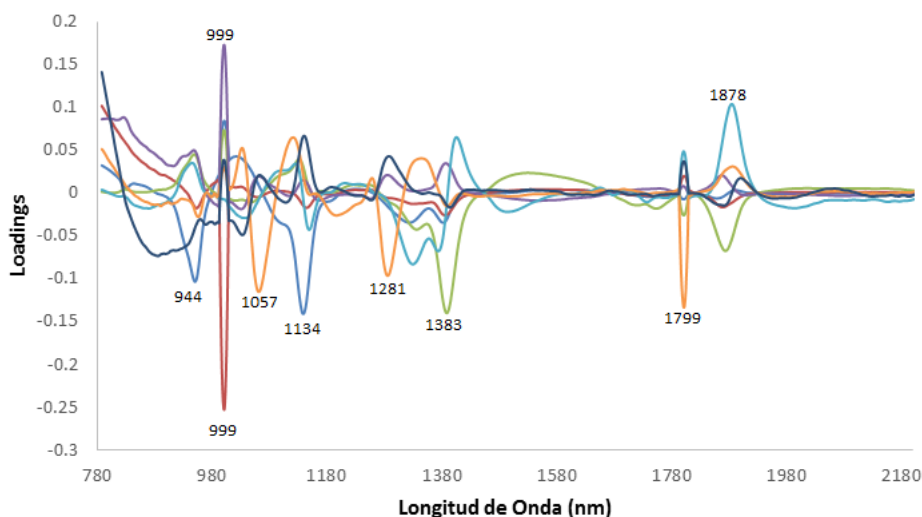
Figura 3. *Score plot* para el análisis de PCA para los tres estados de madurez de agraz.



Es posible conocer la contribución de cada longitud de onda a cada uno de los componentes principales del modelo PCA a partir de los *loadings* (Figura 4). Se evidencian los picos en las bandas características de presencia de agua, alrededor de los 999 nm y 1400 nm y los picos cercanos a las bandas de absorción de grupos C-H, alrededor de los 944 y 1878 (N. Sinelli et al. 2008). Estas longitudes de onda resultan ser las significativas en el cambio del estado de madurez 3 al estado de madurez 5 en agraz, una vez más se refuerza la idea que el contenido de agua de

la fruta durante el periodo de almacenamiento disminuye y que su contenido de SST aumenta (Rungpichayapichet et al. 2016).

Figura 4. Loadings para el análisis de PCA para los tres estados de madurez de agraz.



Modelos SIMCA

En la tabla 1 se registra el porcentaje de muestras del set de validación que son clasificadas exitosamente bajo los tres estados de madurez con ayuda de la técnica SIMCA. En total se construyeron 3 modelos; el primero corresponde a un modelo de clasificación que involucra los tres estados de madurez, que puede clasificar con 81.32% de precisión entre los tres estados de madurez. Sin embargo, este modelo resulta ser más preciso para clasificar muestras en estados 3 y 4 (con 81.82 % y 95.65% respectivamente) que muestras en estado 5 (52.17%) (Tabla 1). Debido a esto se decide elaborar dos modelos más en los que solo se clasifique entre dos estados de madurez; el modelo 2, corresponde a la clasificación entre muestras en estado de madurez 3 y 4, en este caso es posible clasificar con 91.18% de éxito en general y con mayor precisión muestras en estado de madurez 4 (95.65 %) (Tabla 1) y el modelo 3, que corresponde a un modelo de clasificación entre los estados 3 y 5 con 93.3 % de éxito y con mayor precisión para muestras en estado 5 con 95.65% (Tabla 1).

Tabla 1. Porcentaje de clasificación correcta para los tres estados de madurez de agraz.

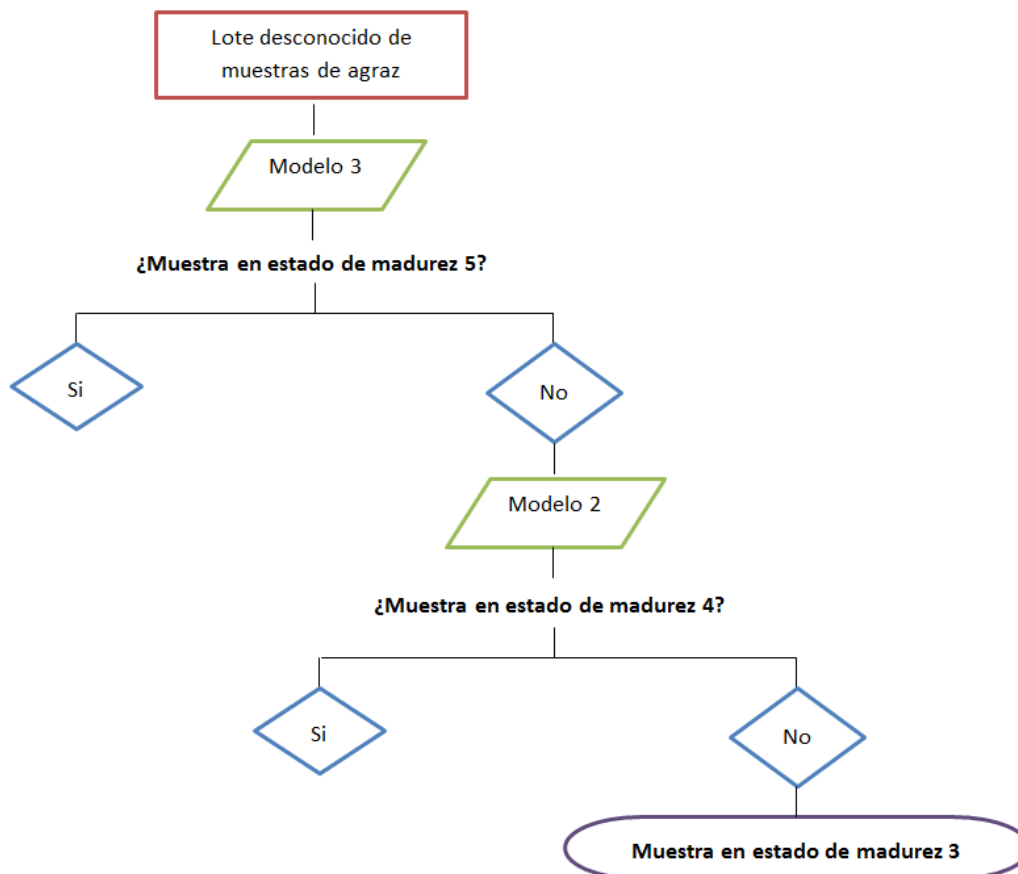
| Modelo de Clasificación | Estado 3 | Estado 4 | Estado 5 | Total |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|
| Modelo 1 | 81.82 | 95.65 | 52.17 | 81.32 |
| Modelo 2 | 81.82 | 95.65 | - | 91.18 |
| Modelo 3 | 90.91 | - | 95.65 | 93.33 |

Modelo 1: Estado 3, 4 y 5, Modelos 2: Estado 3 y Estado 4 y Modelos 3: Estado 3 y Estado 5

En clasificación de tomates según su estado de madurez, Sirisomboon et al. (2012) obtuvieron modelos con mejor precisión para clasificar tomates en estado verde de manera individual, que modelos de clasificación que involucran los tres estados de madurez (Verde, rosado, rojo), usando SIMCA como metodología de clasificación. En el caso de modelos de discriminación de frutas con algún tipo de daño mecánico o abrasión, Pholpho et al. (2011) reportan 86.49% de precisión para clasificar muestras de Longo (*Dimocarpus longan*) con algún tipo de daño o cambio en su superficie.

A manera de ejemplo para el caso de agraz el uso práctico de los modelos de clasificación podría ser de la siguiente manera (Figura 5): se tiene un lote de agraz sin clasificar, si usamos el modelo 3 podemos distinguir si las muestras están en estado de madurez 5 o no con una precisión cercana al 100%, de no ser ese su estado de madurez, se procede a usar el modelo 2 para clasificarlas en un estado de madurez 4 con 95.65 de precisión, para finalmente saber si se trata de muestras en estado 3 o estado 4 de madurez.

Figura 5. Ejemplo de aplicación de los modelos de clasificación de estados de madurez para agraz.



Cabe resaltar que esta metodología de discriminación de variables es una de las más sencillas y básicas y que existen otras que involucran mínimos cuadrados parciales o redes neuronales. Es posible que el uso de técnicas como estas y de un mayor de muestras en los *set* de calibración permita mejorar los resultados del modelo 1.

2.3.5 CONCLUSIONES

La técnica de espectroscopía NIR resulta funcionar como herramienta de clasificación según el estado de madurez para agraz, para estados de madurez 4 y 5 es posible obtener 95.65% de precisión en la clasificación. Sin embargo, puede

ser útil el uso de otras herramientas de clasificación para obtener modelos más robustos de discriminación de muestras de agraz para los tres estados de madurez.

Igualmente, se evidencian diferencias en las firmas espectrales de los tres estados de madurez para agraz, el efecto sobre el espectro del cambio de tonalidad de rojo a morado resulta ser más fuerte que el cambio en el contenido de agua, siendo el cambio de color de la epidermis una de las variables más características del fruto en cuanto a parámetros de clasificación se refiere.

2.3.6 BIBLIOGRAFIA

Andre, M., 2003. Multivariate analysis and classification of the chemical quality of 7-aminocephalosporanic acid using near-infrared reflectance spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 75(14), pp.3460–3467.

Buitrago Guacaneme, C.M. et al., 2015. Tipificación de Diferentes Estados de Madurez del Fruto de Agraz (*Vaccinium meridionale Swartz*). , 68(26), pp.7521–7531.

Esbensen, K.H. et al., 2002. *Multivariate Data Analysis: In Practice : an Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design* Quinta edi., CAMO.

Flores Rojas, K.U., 2009. *Determinación No Destructiva De Parámetros De Calidad De Frutas Y Hortalizas Mediante Espectroscopía De Reflectancia En El Infrarrojo Cercano*. Universidad de Córdoba.

Kader, A.A., 2001. Biología Y Tecnología De Postcosecha: Una Revisión General. *Postharvest Technology of Horticultural Crops Univ. California*, 3311, p.(311-324). Available at: <http://www.ecofisiohort.com.ar/wp-content/uploads/2010/04/Biologia-y-Tecnologia-de-Postcosecha-Abel-Kader.pdf>.

Kim, J. et al., 2000. Linear and non-linear pattern recognition models for classification of fruit from visible – near infrared spectra. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*.

Leiva-Valenzuela, G.A., Lu, R. & Aguilera, J.M., 2013. Prediction of firmness and soluble solids content of blueberries using hyperspectral reflectance imaging. *Journal of Food Engineering*, 115(1), pp.91–98. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.001>.

Li, M. et al., 2017. Quantitative prediction of post storage “Hayward” kiwifruit attributes using at harvest Vis-NIR spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 202, pp.46–55.

MADR, 2016. Área, producción y rendimiento nacional por cultivo: Agraz 2007-2014. Available at: <http://www.agronet.gov.co/estadistica/Paginas/default.aspx> [Accessed June 1, 2016].

Medina Cano, C.I. et al., 2015. Análisis del desarrollo de plantas de mortiño (*Vaccinium meridionale* Swart.) bajo dos sistemas de propagación : clonal y sexual. *Revista Corpoica: Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 16(1), pp.65–77.

Mireei, S.A., Amini-Pozveh, S. & Nazeri, M., 2017. Selecting optimal wavelengths for detection of insect infested tomatoes based on SIMCA-aided CFS algorithm. *Postharvest Biology and Technology*, 123, pp.22–32. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.08.009>.

de Oliveira, G.A. et al., 2014. Comparison of NIR and MIR spectroscopic methods for determination of individual sugars, organic acids and carotenoids in passion fruit. *Food Research International*, 60, pp.154–162. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.10.051>.

Parra-Coronado, A., 2010. Comercialización de frutas y hortalizas. *Ingeniería e Investigación*, pp.14–19. Available at: http://www.fruitveg.com/sp/articulos/art_fitoquimicos.php3.

Pérez-Marín, D. et al., 2009. Non-destructive determination of quality parameters in nectarines during on-tree ripening and postharvest storage. *Postharvest Biology and Technology*, 52(2), pp.180–188.

Pholpho, T., Pathaveerat, S. & Sirisomboon, P., 2011. Classification of longan fruit bruising using visible spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 104(1), pp.169–

172. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.12.011>.

Rungpichayapichet, P. et al., 2016. Robust NIRS models for non-destructive prediction of postharvest fruit ripeness and quality in mango. *Postharvest Biology and Technology*, 111, pp.31–40. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925521415300533>.

Sinelli, N. et al., 2008. Evaluation of quality and nutraceutical content in blueberries (*Vaccinium corymbosum*) by near and mid infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 50, pp.31–36.

Sinelli, N. et al., 2008. Evaluation of quality and nutraceutical content of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) by near and mid-infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 50(1), pp.31–36. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925521408001221>.

Sirisomboon, P. et al., 2012. Nondestructive estimation of maturity and textural properties on tomato “Momotaro” by near infrared spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 112(3), pp.218–226. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.04.007>.

Sirisomboon, P., Hashimoto, Y. & Tanaka, M., 2009. Study on non-destructive evaluation methods for defect pods for green soybean processing by near-infrared spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 93(4), pp.502–512. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.02.019>.

Wang, H. et al., 2015. Fruit Quality Evaluation Using Spectroscopy Technology: A Review. *Sensors*, 15(5), pp.11889–11927. Available at: <http://www.mdpi.com/1424-8220/15/5/11889/>.

3. Conclusiones generales

Modelos de predicción de parámetros de calidad

Los modelos construidos en esta investigación son los primeros que se presentan para el fruto de agraz y resultan ser el primer acercamiento de la técnica como herramienta de medición de parámetros de calidad. Los resultados y la metodología presentados serán útiles para la construcción de futuros modelos.

La técnica en el infrarrojo cercano NIR resultó útil en la determinación de los parámetros físicos como firmeza y peso y químicos como pH. Con los modelos obtenidos para estos tres parámetros es posible clasificar muestras de agraz en niveles alto, medio y bajo. En el caso de parámetros de color como a^* y b^* se obtuvieron modelos que permiten una clasificación de muestras de agraz, entre niveles alto y bajo. Para variables como L^* , IC, SST, AT y RM no se lograron modelos aceptables.

Predicción de vida de anaquel

Se reconoce el efecto significativo del periodo de almacenamiento para la mayoría de parámetros de calidad en agraz. Se distinguen los cambios característicos del fruto de agraz durante su proceso de maduración (entre estados 3 y 5).

A partir de las firmas espectrales es posible diferenciar gráficamente los estados 3, 4 y 5 de madurez en agraz. En los espectros de agraz es más fuerte el efecto del color de la superficie del fruto que un cambio en el contenido de agua en el mismo. Si bien no se obtuvieron modelos aceptables para pérdida de peso, se pueden predecir características determinantes de la vida de anaquel de un producto como la firmeza, el color y el peso.

NIR como herramienta de clasificación

La técnica NIR funciona como herramienta de clasificación según el estado de madurez para frutos de agraz. Se reconoce la construcción de un sistema de toma de decisiones en base a dos modelos de los tres desarrollados, con más del 90% de éxito en la predicción y clasificación del estado de madurez de nuevas muestras.

Recomendaciones para futuros trabajos

Se recomienda mejorar los modelos de predicción que aquí se obtuvieron, usando en el *set* de calibración un mayor número de muestras, muestras de diferentes orígenes y con diferentes épocas de cosecha. Igualmente, se sugiere el uso de diferentes técnicas estadísticas para la calibración y validación de modelos de regresión y clasificación, así como el uso de otros equipos de medición que permitan conocer diferentes interacciones entre el haz de luz y el fruto de agraz. Con el fin de ajustar protocolos de medición, se recomienda trabajar con diferentes grupos de longitudes de onda y otras regiones del espectro como el infrarrojo medio (MIR).

4. Anexos

4.1 Anexo 1

A continuación, se presentan los coeficientes de las regresiones de mínimos cuadrados parciales (PLSR) para todos los modelos que se obtuvieron en esta investigación y el modelo general para cada una de las variables. Este modelo responde a la ecuación:

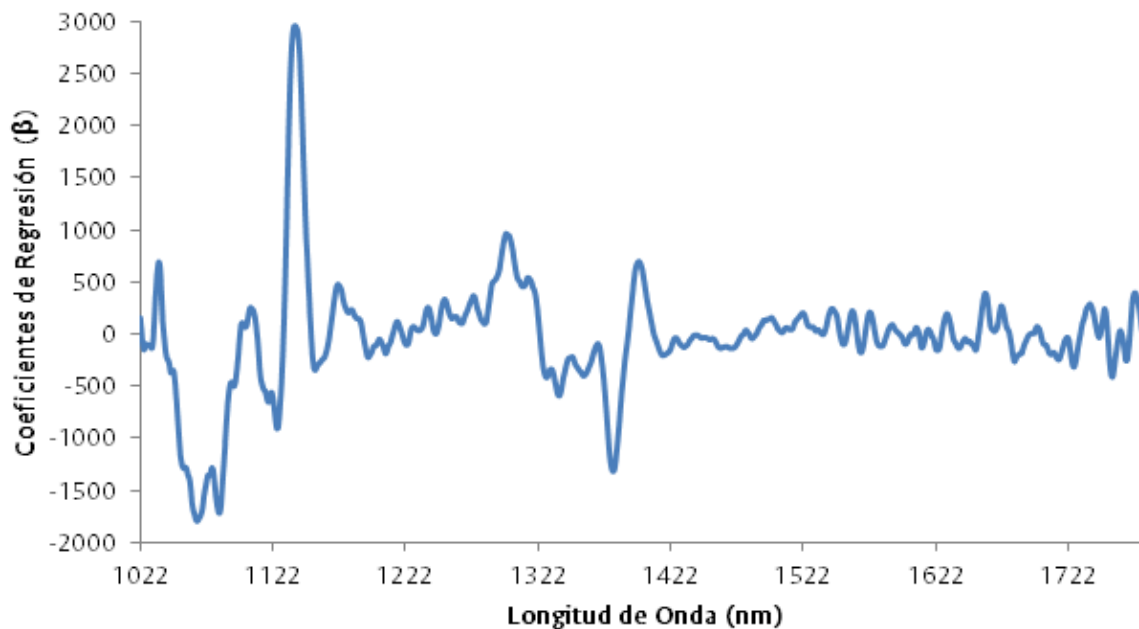
$$Y = \beta_0 + \beta_{\lambda 1}X_{\lambda 1} + \dots + \beta_{\lambda n}X_{\lambda n}$$

dónde: Y es la variable que se quiere predecir, β_0 es la ordenada al origen, $\beta_{\lambda 1}$ a $\beta_{\lambda n}$ son los coeficientes de regresión para cada longitud de onda y $X_{\lambda 1}$ a $X_{\lambda n}$ son los valores de reflectancia (o absorbancia) para cada longitud de onda.

4.1.1 Firmeza

Modelo general

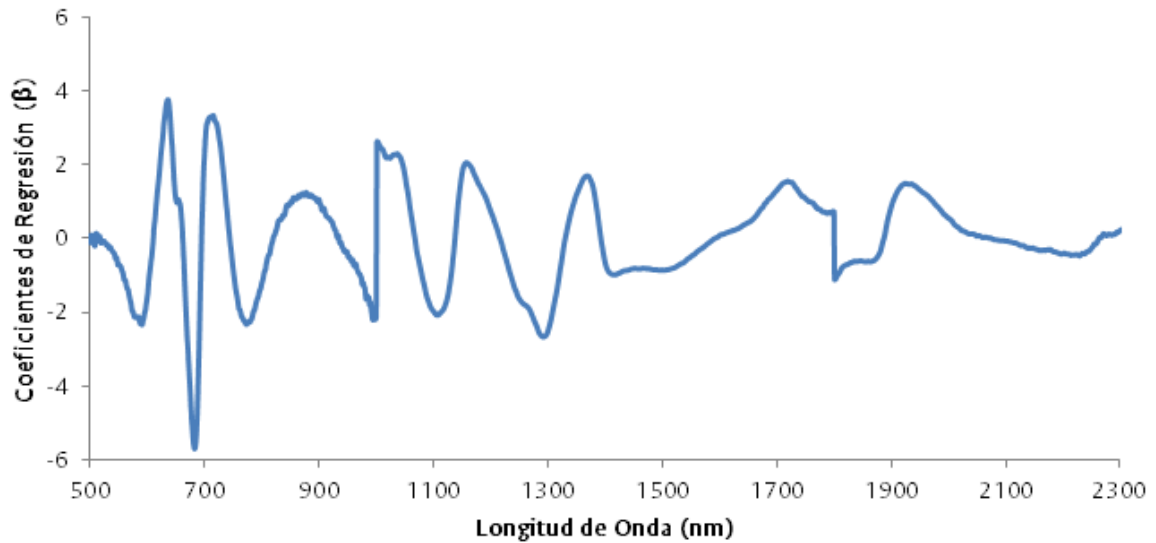
$$\text{Firmeza} = 0.9091 + 157.6559X_{1022} + \dots - 133.4889X_{1783}$$



4.1.2 a*

Modelo general

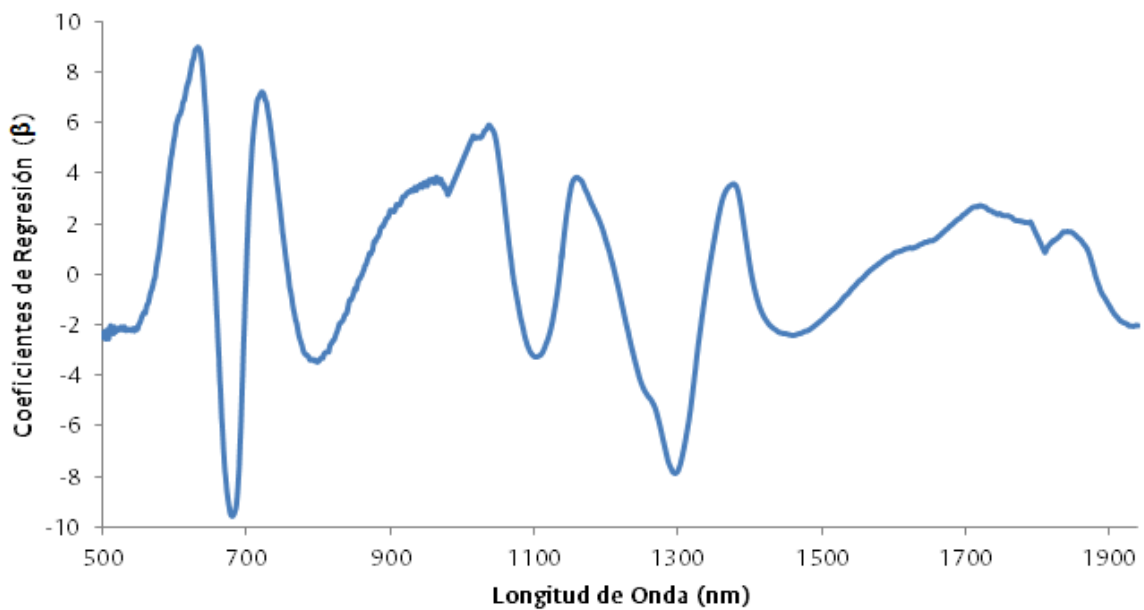
$$a^* = 7.7089 - 0.1062X_{500} + \dots - 0.0591X_{2400}$$



4.1.3 b*

Modelo general

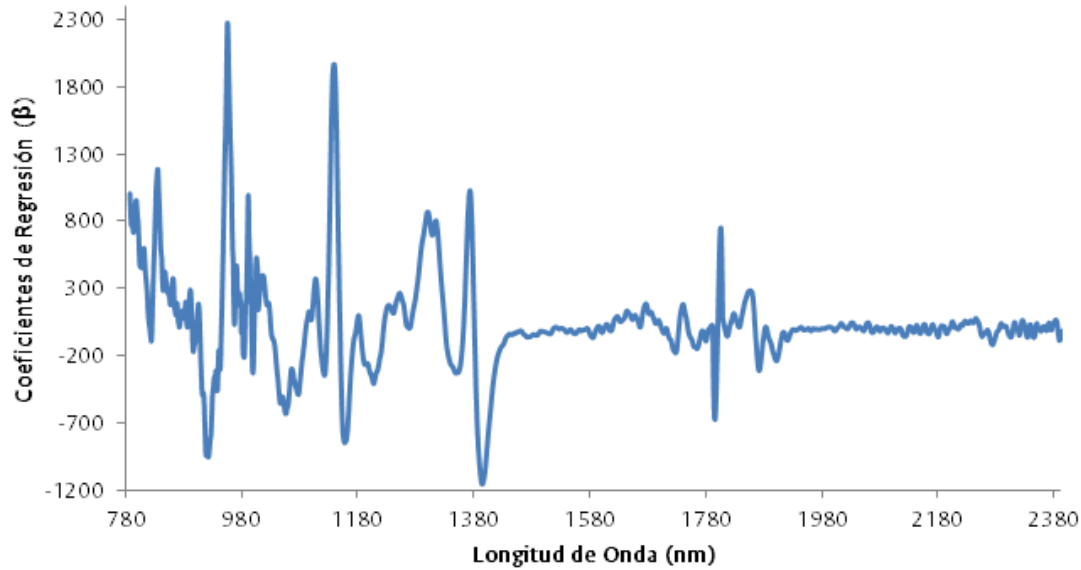
$$b^* = -3.4443 - 2.6342X_{500} + \dots - 2.0267X_{1940}$$



4.1.4 Peso

Modelo general

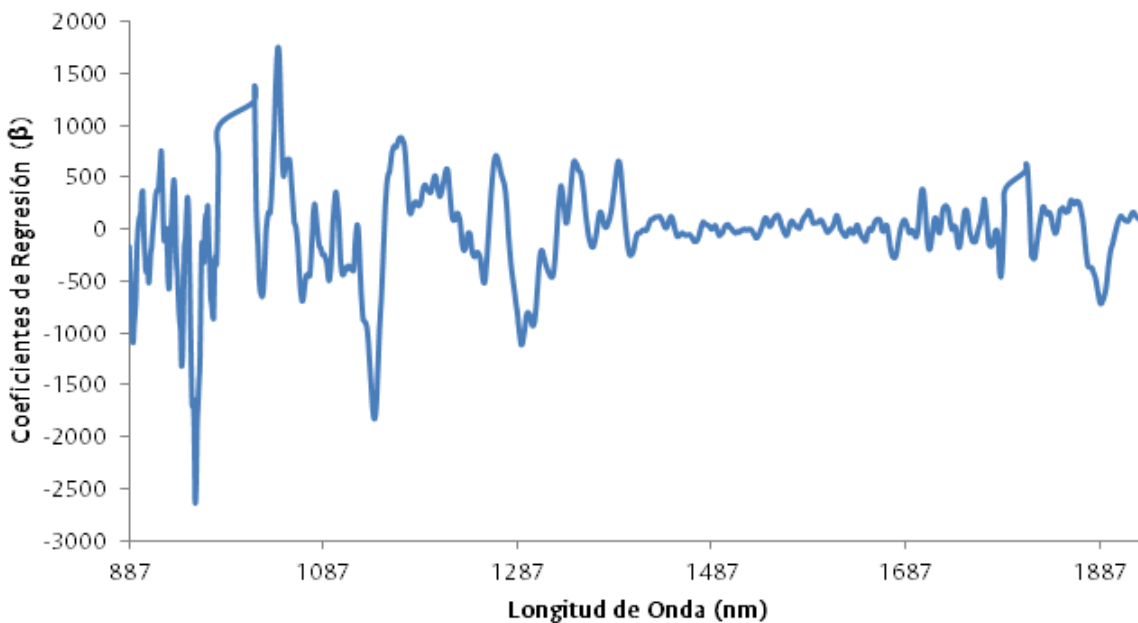
$$\text{Peso} = 13.8633 + 1005.511X_{788} + \dots - 14.9306X_{2392}$$



4.1.5 Pérdida de peso (g)

Modelo general

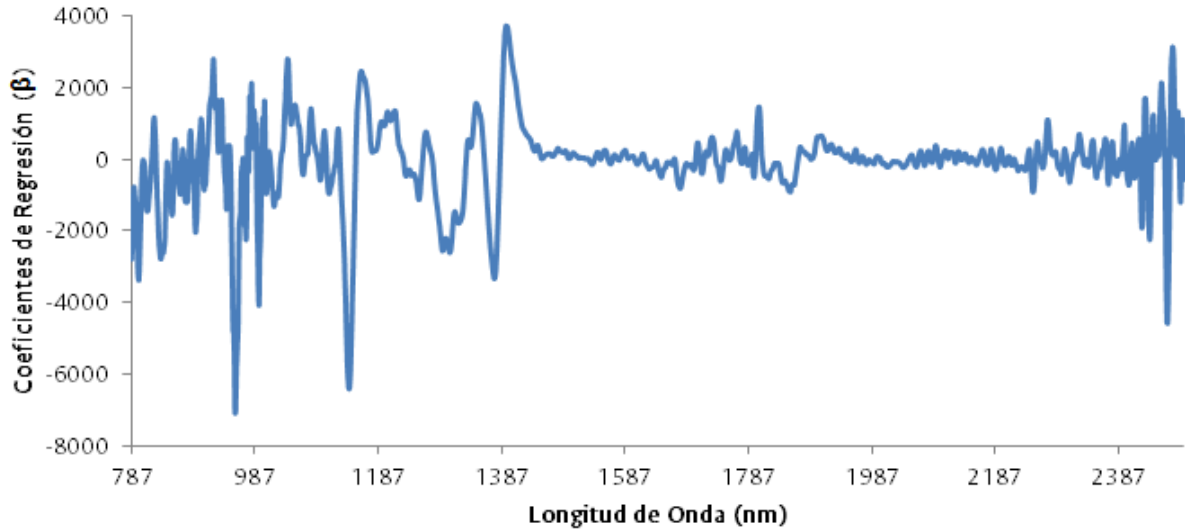
$$PP(g) = 0.0543 - 166.1176X_{887} + \dots + 151.1821X_{1933}$$



4.1.6 Pérdida de peso (%)

Modelo general

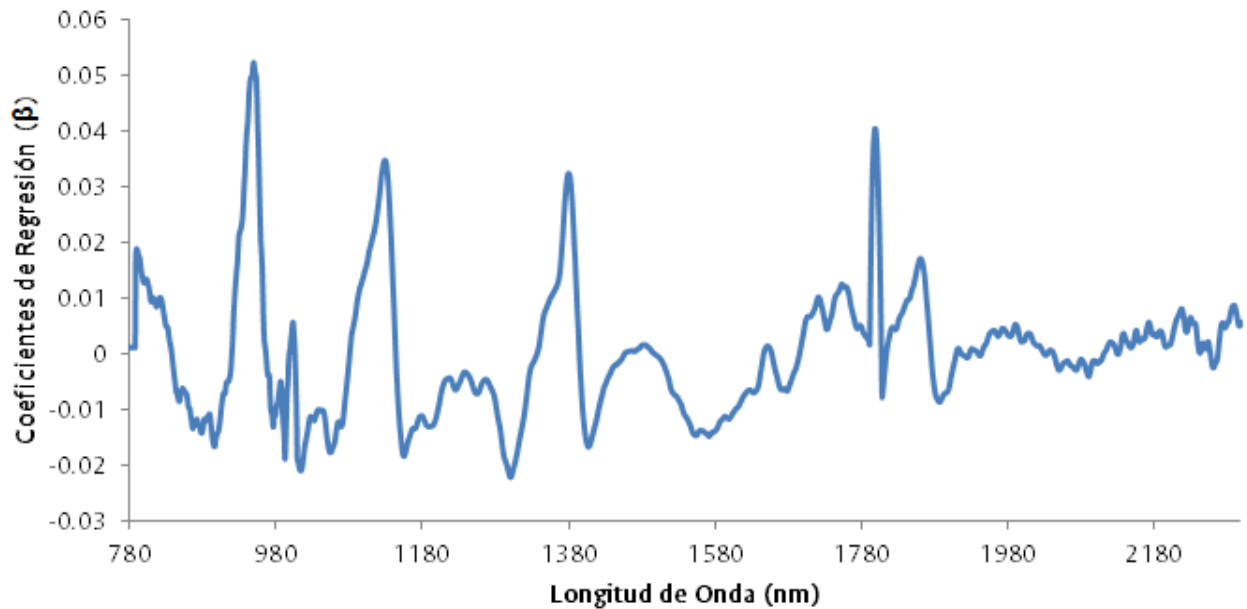
$$PP (\%) = -0.1637 - 2800.619X_{787} + \dots - 561.6961X_{2493}$$



4.1.7 Sólidos Solubles Totales

Modelo general

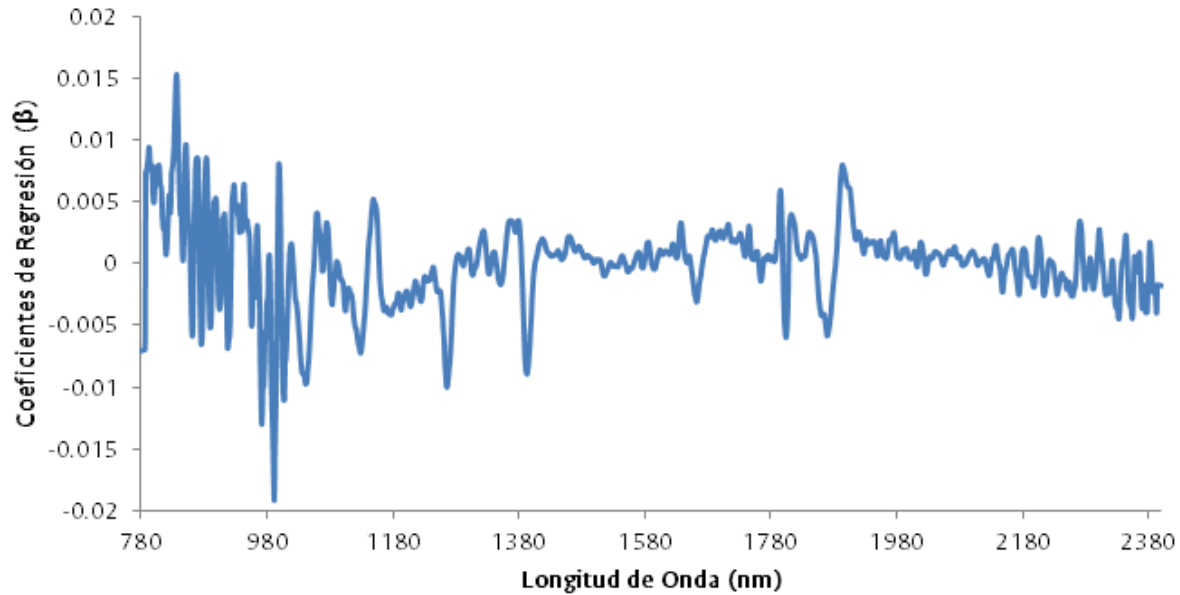
$$SST = 18.6627 + 0.001097X_{780} + \dots - 0.006869X_{2392}$$



4.1.8 Acidez Titulable

Modelo general

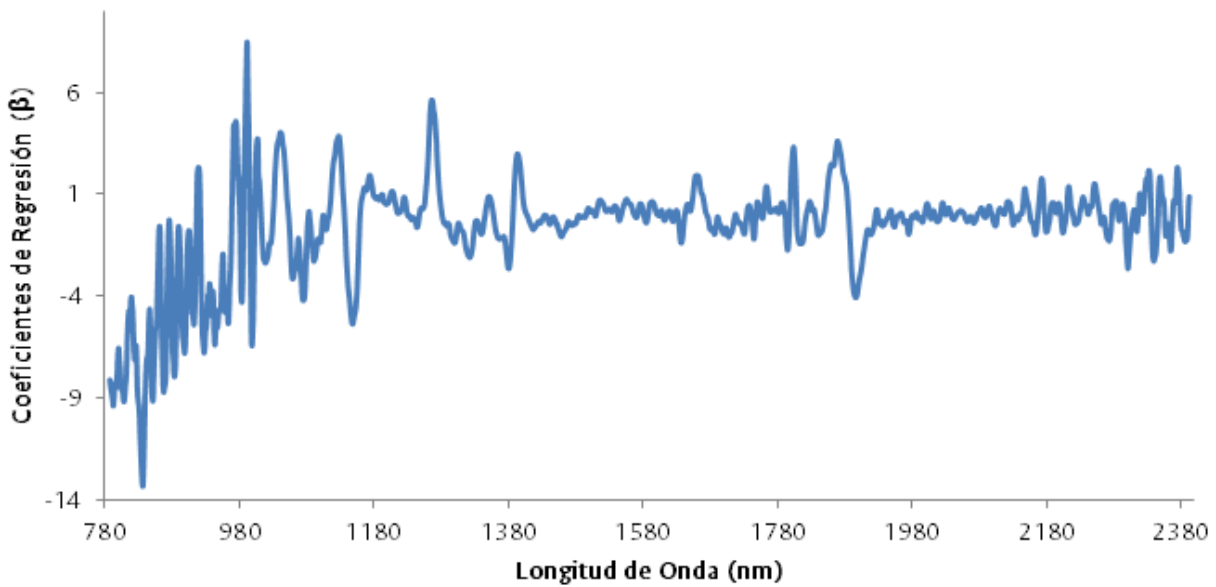
$$AT = 0.9015 - 0.0071X_{780} + \dots - 0.0018X_{2400}$$



4.1.9 Relación de Madurez

Modelo general

$$RM = 17.1691 - 0.811X_{788} + \dots + 0.8923X_{2392}$$



4.1.9 pH

Modelo general

$$pH = 2.0329 - 110.4854X_{787} + \dots + 29.1012X_{2393}$$

