



**CUANTIFICACIÓN DE PESTICIDA ORGANOFOSFORADO EN
EL DURAZNERO CON LA IMPLEMENTACION DE UN
ANÁLISIS MULTISENSORIAL.**

MANUEL ANDRES RIVERA GUERRERO

**Universidad de Pamplona
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Maestría en Controles Industriales
Pamplona, Colombia
2019**

**CUANTIFICACION DE PESTICIDA ORGANOFOSFORADO EN
EL DURAZNERO USANDO ANÁLISIS MULTISENSORIAL E
INTELIGENCIA ARTIFICIAL.**

MANUEL ANDRES RIVERA GUERRERO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:
Magister en Controles Industriales

Director:

Leónides Castellanos González
Doctor en Ciencias Agrícolas

Co-director:

Oscar Eduardo Gualdron Guerrero
Doctor en Ingeniería Electrónica

Universidad de Pamplona
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Maestría en Controles Industriales
Pamplona, Colombia

2019

Dedicatoria

Agradecimiento

Contenido

CAPITULO 1.....	6
1.1 Introducción.....	7
1.2 Motivación.....	8
1.3 Objetivos.....	12
1.4 Organización de la memoria.....	13
CAPITULO 2	15
2.1 Marco teórico	16
2.1.1 Variedad agrícola colombiana.....	16
2.1.2 Pesticidas	18
2.1.3 Cromatografía	19
2.1.4 Sistemas multisensoriales.....	20
2.1.5 Reconocimiento de patrones	22
2.1.5.1 Análisis de componentes principales (PCA).....	22
2.1.5.2 Mínimos cuadrados parciales (PLS).....	23
2.1.6 Redes neuronales.....	23
2.2 Estado del arte	25
CAPITULO 3	28
3 Metodología.....	29
3.1 Preparación de la muestra	29
3.2 Nariz electrónica	32
3.3 Adquisición de datos	34
Capítulo 4	35
4 Procesamiento de datos	36
PCA.....	37
Mínimos Cuadrados Parciales PLS.....	39
REDES	41
CAPITULO 5	42
5 Análisis de resultados.....	43
5.1 Análisis de componentes principales PCA.....	43
5.2 Redes neuronales.....	47
5.3 Mínimos cuadrados Parciales PLS.....	48

CAPITULO 6	51
6 Discusión	52
7 Conclusiones	55
8 Trabajos futuros.....	57
9 Referencias	59

Lista tablas

<i>Tabla 1. Sensores utilizados en la nariz electrónica</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 2. Porcentajes de acierto en la validación de cada tipo de red.....</i>	<i>47</i>

Lista de figuras

<i>Figura 1. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna (Skoog et al., 2001).....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2. Diagrama de bloques de un sistema multisensorial electrónico de nariz (Lozano, 2006)</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3. Pesticida utilizado en el cultivo de durazno.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4. Dilución de pesticida a 100 ppm.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 5. Muestra impregnada del pesticida por inmersión</i>	<i>31</i>
<i>Figura 6. Nariz electrónica Universidad de Pamplona</i>	<i>32</i>
<i>Figura 7. Tarjeta de adquisición de datos DAQ 6009</i>	<i>34</i>
<i>Figura 8. Ejemplo PCA</i>	<i>37</i>
<i>Figura 9. Respuesta de los sensores al fruto sin pesticida.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 10. PCA de frutos con y sin presencia de pesticida.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 11. Número de componentes PCA vs porcentaje de varianza</i>	<i>45</i>
<i>Figura 12. Analisis PCA del fruto puro e impregnado con concentraciones variadas de pesticida</i>	<i>46</i>
<i>Figura 13. Numero de componentes de los predictores y las respuestas</i>	<i>48</i>
<i>Figura 14. Regresión del análisis de mínimos cuadrados</i>	<i>49</i>

CAPITULO 1

1.1 Introducción

La agricultura es un amplio sector productivo en el departamento de Norte de Santander, a la cual se le exige una estricta normatividad, que limita el contenido de pesticidas en los alimentos, por esto se han venido desarrollando tecnologías como la cromatografía de gases para el análisis cualitativo y cuantitativo de este tipo de analitos, este método es eficaz en la separación, identificación y control de estos compuestos, sin embargo esta técnica suele ser cara, de difícil puesta a punto, mantenimiento y operación compleja, por ende se planteó un método de análisis alternativo al tradicional, basado en sistema multisensorial. El proyecto “jóvenes investigadores” financiado por la gobernación, operado por la Universidad de Pamplona y supervisado por Colciencias, planteo como objetivo crear una metodología para la detección de pesticidas organofosforados en frutos tipo exportación, el fruto que se eligió fue el durazno por su alta producción en el municipio de Pamplona, al desarrollarlo y tener resultados satisfactorios, se planteó la clasificación de la cantidad de pesticida añadida al fruto y posteriormente la predicción de esta cantidad exacta. Para esto se acoplaron métodos de reconocimiento de patrones al sistema multisensorial.

1.2 Motivación

El desarrollo del país está muy influenciado por la agricultura, dado que es la principal fuente de ingresos para el área rural, debido a la gran diversidad de climas se pueden cultivar infinidad de vegetales, frutas, tubérculos, la gran variedad y el incremento significativo de estos productos agrícolas se debe a la implementación de pesticidas los cuales eliminan las plagas de los mismos, pero su uso indebido ha contaminado los alimentos, el medio ambiente y los productos agrícolas (Chawla, Kaushik, Shiva Swaraj, & Kumar, 2018).

Los pesticidas que se usan para el manejo de plagas son los organoclorados (POC's) y organofosforados (POF's), el uso incorrecto en el cultivo de los alimentos al implementarlos en exceso, que se usa para mejorar los rendimientos, causa efectos negativos en la salud de las personas y en el medio ambiente (Muñoz-Quezada et al., 2016), lo que lleva a que se realicen estudios para un mejor uso de estos, como en el arroz (Berg & Tam, 2018), en el café (Reis, Fernandes, Lopes, Gorri, & Alves, 2015), en las ciruelas (Alister et al., 2018), pero en Colombia el uso aún se lleva a cabo de manera inadecuada y no se cumplen con las normas establecidas de manera interna e internacionalmente, lo cual es un problema a la hora de llevar los productos a competir con los mercados extranjeros.

En nuestro país se trata de aprovechar esta diversidad en la agricultura, por su clima y diferentes pisos térmicos en la mayoría del territorio, una familia de productos son los caducifolios la cual la conforman manzanas, peras, ciruelas, cerezas, nectarinas y duraznos, la cual muestra un aumento significativo en el mercado mundial a través de los últimos años, en el cual los países importan más fruta fresca (Miranda, Fischer, & Carranza, 2013), en el departamento de Norte de Santander se produce durazno (*Prunus persica*) en una cantidad considerable, el cual necesita una mezcla de pesticidas, debido a las plagas y enfermedades que puede tener (Minas, Tanou, & Molassiotis, 2018).

Una de las técnicas más usada para la detección y control de estos pesticidas, es la cromatografía de gases (CG), dado que este es el método que se utiliza para identificar y cuantificar compuestos orgánicos, se utiliza en investigación y a su vez en la industria alimenticia, en análisis médicos y ambientales de rutina, se utiliza por su confiabilidad al cuantificar el analito de interés en la muestra, pero cuenta con una serie de desventajas en las cuales se encuentran la generación de residuos contaminantes, un costo elevado del equipo y mantenimiento, por esto se están buscando técnicas alternativas que estén tengan mayor disponibilidad para la mediana y pequeña industria, para un mayor control y así tener capacidad de pelear en el mercado local e internacional (Płotka et al., 2013).

Teniendo en cuenta la necesidad de buscar técnicas alternativas que sirvan para cuantificar la cantidad de pesticida en un fruto, que compitan con la CG, que sean rápidos en la determinación y cuantificación de los plaguicidas, pero que sean menos costosos, no contaminen el medioambiente y que sean más asequibles para los productores a mediana y pequeña escala, se plantea un método que está en auge en la actualidad y que cumple con los anteriores requisitos, son las narices electrónicas o sistemas olfativos multisensoriales, este método no es invasivo con la muestra, por tanto no destruye el producto final, posee la capacidad analítica de detectar en poco tiempo los compuestos volátiles que emite la muestra y no es costoso comparándolo con el equipo de CG (Loutfi, Coradeschi, Mani, Shankar, & Rayappan, 2015).

Comparado con otros métodos analíticos, las narices electrónicas son muy amigables con las muestras ya que son capaces de detectar los compuestos volátiles que emiten y tener unas respuestas prometedoras de las muestras de interés, sin llevar a cabo un pre tratamiento (Boeker, 2014), el cual es necesario para que sea posible realizar el procedimiento con otros métodos analíticos, el cual sirve para intensificar la señal del compuesto de interés, pero tiene puntos negativos como la destrucción de la muestra y en la mayoría de los casos este pre tratamiento utiliza químicos contaminantes, que con un uso repetitivo crea un problema ambiental.

El gran desarrollo de las aplicaciones de tecnologías electrónicas y de sensores múltiples en el análisis de alimentos ha desembocado en un interés considerable en el desarrollo de técnicas alternativas con las cuales se puedan obtener resultados en un análisis rápido de los alimentos. La nariz electrónica posee una variedad de sensores de gas, la cual se desarrolla principalmente para imitar el sistema olfativo humano, proporcionando una detección rápida de la muestra. Este proceso de detección ahorra tiempo comparado con los tradicionales, que generalmente tarde de una a dos horas por muestra. Como tecnologías analíticas rápidas se encuentra una gran gama de aplicaciones en la medición de calidad de los alimentos, como las frutas (Lihuan, Liu, Xiaohong, Guohua, & Zhidong, 2017; M. Xu, Wang, & Zhu, 2019).

Una de las principales virtudes de la nariz electrónica es la capacidad de crear una “huella digital”, esta es la representación de la salida emitida por la matriz de sensores, estos la forman captando los diferentes volátiles emitidos por la muestra, dado que cada “huella dactilar” es característica para cada muestra, se puede extraer información potencial, con un algoritmo correspondiente. Uno de estos algoritmos sirven para clasificar o separar cualitativamente los diferentes datos, uno de estos métodos es el análisis de componentes (PCA) el cual es método de reconocimiento de patrones no supervisado donde la matriz X se descompone en un producto de otras dos matrices: puntajes (T) y cargas (Pt) (Bona, Marçó, & Valderrama, 2018; Qiu & Wang, 2017).

Los sistemas multisensoriales tienen una amplia aplicabilidad en el manejo de los datos acoplados a métodos de reconocimiento de patrones, los cuales les permiten clasificar y si es el caso llegar a cuantificar el parámetro de interés dependiendo del análisis, uno de estos métodos que se utilizan para predecir cuantitativamente son bosque aleatorio (RF), máquina de soporte vectorial (SVM), máquina de aprendizaje extremo (ELM) y regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR). Siendo estos últimos un método que muestra aplicación en gran variedad de trabajos, este es un modelo de regresión multilínea para encontrar una relación

lineal entre las variables observables y las variables pronosticadas, y tiene cierta conexión con el análisis de componentes principales, la regresión lineal múltiple y el análisis de varianza (Bona et al., 2018; Qiu & Wang, 2017; Qiu, Wang, & Gao, 2015).

Todo esto se ve reflejado en los resultados de este libro, donde a través de la implementación de una nariz electrónica se adquirieron los datos representativos de los volátiles emitidos por el fruto (durazno), sin presencia de pesticida y luego con las respectivas concentraciones añadidas, una herramienta que nos fue muy útil fue el acoplamiento de la nariz a un sistema de reconocimiento de patrones PCA, el cual nos mostró que se puede diferenciar entre un fruto puro a uno con presencia de pesticidas, este método nos permite entrenar una red neuronal, con este se pudo llevar a cabo la clasificación de las muestras, dependiendo su concentración, a su vez se utilizaron estos datos para la implementación de un método que nos permitiera la predicción de la cantidad de pesticida presente en las muestras, este fue el de mínimos cuadrados parciales PLS).

1.3 Objetivos

Basados en la búsqueda de nuevos métodos analíticos, que sean capaces de detectar la presencia de los pesticidas en los frutos y que a su vez tengan capacidad de predecir la cantidad del mismo y a su vez presentes ventajas comparadas con los métodos tradicionales, como rapidez en el muestreo, bajo costo y facilidad en la operabilidad se planteó como objetivo principal cuantificar pesticida organofosforado en el duraznero usando un sistema multisensorial, acoplado a un análisis de reconocimiento de patrones e inteligencia artificial.

Con este trabajo de investigación se desea probar que el sistema multisensorial es capaz de detectar la presencia de un pesticida organofosforado, realizar una clasificación tanto cualitativamente como cuantitativamente, a través de métodos de reconocimiento de patrones, para este fin el trabajo se subdivide en diferentes etapas como se muestra a continuación:

- Evaluar la respuesta de los sensores químicos resistivos ante la presencia de volátiles provenientes de la fruta objeto de estudio.
- Diseñar una metodología para realizar la adquisición de datos de diferentes tipos de muestra con varias concentraciones de pesticidas.
- Implementar un análisis de reconocimiento de patrones y clasificación mediante técnicas de inteligencia artificial.
- Evaluar la capacidad de respuesta del sistema multisensorial y la eficiencia de las medidas.

1.4 Organización de la memoria

Este documento cuenta con 5 capítulos en el que se explica detalladamente la manera en que se fueron desarrollando las actividades, secuencialmente, de tal forma que se cumplieran cada uno de los objetivos. El primer capítulo nos muestra la importancia de este trabajo, donde se manifiesta el interés por el cual se desarrolló el proyecto y el planteamiento de los objetivos del mismo. El segundo capítulo nos da los conocimientos básicos para entender con fluidez el desarrollo del trabajo y a su vez da los fundamentos para seguir sin inconvenientes el estado del arte, que se basa en la cuantificación utilizando las señales obtenidas través de una nariz electrónica.

En el tercer capítulo se describen detalladamente los procedimientos a seguir para llevar a cabo la adquisición de los datos de las diferentes muestras utilizando la nariz electrónica, sin presencia de pesticida y con un aumento gradual de la concentración, que luego se impregnaba al fruto. Estos procedimientos se describen con profundidad, desde la preparación de la muestra, con equipos volumétricos adecuados, pasando por los pasos necesarios para llevar a cabo el análisis a través del sistema multisensorial, con los tiempos característicos en cada etapa de muestreo y por últimos la descripción del proceso de adquisición de datos.

En el cuarto capítulo se lleva a cabo el procesamiento de las señales adquiridas anteriormente, donde se describen los métodos de reconocimiento de patrones utilizados, para la clasificación cualitativa de las muestras se realizó a través del análisis de componentes principales (PCA), posteriormente se utilizan estos resultados para entrenar un sistema de inteligencia artificial, en nuestro caso redes neuronales, y por último la explicación del método mínimos cuadrados parciales (PLS), que se utilizó para predecir la cantidad de pesticida presente en las muestras.

En el quinto capítulo se encuentran los resultados obtenidos con todos los métodos descritos anteriormente, además cada uno de estos resultados lleva su respectivo análisis, se observó que todos los métodos tiene resultados positivos con respecto a la determinación de presencia de pesticida, agrupación de las diferentes clases planteadas y la cuantificación de los pesticidas.

Para finalizar, el sexto capítulo muestra las conclusiones obtenidas, que se obtienen en base a los análisis descritos en los capítulos previos.

CAPITULO 2

En este capítulo se encuentran los conceptos necesario para entender la investigación llevada a cabo, de tal manera que alguien pueda llevar una lectura amena del documento si no tienen ningún conocimiento previo del mismo, adema se pueden encontrar trabajos parecidos los cuales van a contextualizar porque se lleva a cabo esta investigación.

2.1 Marco teórico

Siguiendo el objetivo del grupo de investigación Sistemas multisensorial y reconocimiento de patrones, el cual es estudiar y desarrollar diferentes estrategias en la adquisición y procesado de datos en tiempo real para ser aplicados a sistemas multi-sensoriales y a otros sectores, se quiere desarrollar la metodología para solucionar una problemática regional que en la cuantificación de pesticidas en el durazno, utilizando técnicas de reconocimiento de patrones basado en los datos obtenidos de la nariz electrónica, tomando la iniciativa a partir de trabajos realizados por el grupo, en los que se utiliza la nariz electrónica (E-nose) con diferentes propósito en los frutos como el tomate de árbol y en la fresa (Durán-Acevedo, Gualdron-Guerrero, & Hernández-Ordoñez, 2014; Ortiz & Gualdron, 2016; Ortiz, Gualdron, & Duran, 2015, 2016).

2.1.1 Variedad agrícola colombiana

Colombia es un país muy rico en diversidad de productos agrícolas gracias a que presenta gran variedad de climas y pisos térmicos, los cual permite el cultivo de todo tipo vegetales, frutas y tubérculos, el cual es una de las fuentes económicas más grandes, pero aun con esta gran variedad no se transforman las materias primas el productos de valor agregado, por ende la economía de los agricultores se basa en la venta en mercados locales e internacionales, en estos últimos se tienen que cumplir unos requisitos para su respectiva comercialización.

En el departamento de Norte de Santander, no es la excepción, ya que su economía depende del sector agrícola en un gran porcentaje, siendo la mayoría de los cultivos comercializados por agricultores a mediana o pequeña escala, uno de los productos agrícolas de la región es el durazno que se produce en climas templados, dentro de la llamada fruticultura de clima frío, pertenece a la familia de los frutos caducifolios que a su vez se cultivan en mayor cantidad en el municipio de Boyacá (Miranda, D, Fischer, G, & Carranza, 2013; Pinzón, Cruz Morillo, & Fischer, 2014), aunque una gran cantidad de los duraznos se comercializan nacionalmente, incluso a veces solo regionalmente y con poco control en la cantidad de pesticidas que se le agrega, lo que hace que no cumpla con la reglamentación de los países de Europa y Norte América.

El durazno (*Prunus persica*) (Figura 1) es una de las frutas más favorables en el mercado debido a su alto contenido de nutrientes y agradable sabor, sin embargo, el uso indiscriminado de pesticidas para evitar el crecimiento de patógenos, que se pierdan por alguna plaga, o el aumento de su vida útil después de la cosecha, se puede ver reflejado en la salud de los consumidores como en la de los agricultores, es necesario seguir unas cantidades mínimas permitidas, las cuales se pueden medir mediante métodos analíticos, los cuales son efectivos y precisos, son costosos, su operación es complicada y además son destructivos con el fruto. Por ende, es importante desarrollar un método rápido, sensible y no destructivo para monitorear estas cantidades de pesticidas.



Figura 1. Durazno (*Prunus persica*)

Imagen tomada de <https://www.iperu.org/durazno-fruta-dulce> (31/10/2019)

2.1.2 Pesticidas

Se utiliza el término pesticidas para referirse a los productos fitosanitarios, estos tienen la aplicación en los cultivos para mantenerlos sanos y protegerlos de enfermedades y plagas. Los pesticidas contienen sustancias activas, que pueden ser microorganismos o un producto químico, basados en estos productos se pueden agrupar en familias, las más grandes incluyen los organoclorados, organofosforados y los carbamatos. Los productos fitosanitarios se clasifican según el peligro ambiental y para la salud humana, los riesgos para esta son: corrosión (irritación de la piel), sensibilización respiratoria, de la piel, daño ocular grave, toxicidad aguda (oral, dérmica, inhalación), mutagenicidad, carcinogenicidad y toxicidad para la reproducción (Georgiadis et al., 2018).

Para llevar control sobre estos pesticidas, se utilizan reglamentaciones, que nos indican cuáles están prohibidos y la cantidad permitida de los que no lo están, el uso indebido causa problemas ambientales, estudios se han realizado para monitorear y determinar los que perjudican el ambiente (Carazo-Rojas et al., 2018; Guida, Meire, Torres, & Malm, 2018), a su vez tiene consecuencias en la salud humana tanto para las personas que los manipulan al añadirseles a los productos, tanto para los consumidores si estos tienen cantidades fuera de los límites permitidos (Denghel & Göen, 2018; Muñoz-Quezada et al., 2016).

Por esto los pesticidas se consideran un problema de salud pública, dado que se han relacionado con una cantidad considerada de enfermedades humanas, que van desde enfermedades agudas hasta enfermedades crónicas, como trastornos reproductivos, difusión del sistema endocrino y cáncer. Por esta razón, los niveles de estos contaminantes deben ser monitoreados constantemente. Actualmente se llevan controles de los pesticidas en los alimentos, la cual se centra en el cumplimiento de los límites máximos de residuos (LMR), los cuales son las concentraciones máximas de un residuo de pesticida (expresada en $\mu g.kg^{-1}$) permitida legalmente sobre o en los productos alimenticios (Mac Loughlin et al., 2018).

2.1.3 Cromatografía

Uno de los métodos analíticos que se utiliza para determinar la cantidad de pesticidas en alimentos es la Cromatografía de Gases, permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que la diferencia de otras técnicas, este proceso se lleva a cabo desplazando la muestra con una fase móvil, en nuestro caso esta fase es un gas, esta fase móvil se hace pasar por una estacionaria con la que es inmisible, y que se fija a una columna. Esta técnica necesita en la mayoría de los casos un pre tratamiento de la muestra para eliminar interferencias indeseadas, por lo cual hay que conocer bien la composición de la muestra para saber que pre tratamiento y fase se utiliza. Una clasificación que se usa normalmente según la fase es la que se muestra en la figura 2 (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

Clasificación general	Método específico	Fase estacionaria	Tipo de equilibrio
Cromatografía de líquidos (LC) (fase móvil: líquida)	Líquido-líquido, o reparto	Líquido adsorbido sobre un sólido	Distribución entre líquidos inmiscibles
	Líquido-fase unida químicamente	Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el líquido y la superficie enlazada
	Líquido-sólido, o adsorción	Sólido	Adsorción
	Intercambio iónico	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	Exclusión por tamaño	Líquido en los intersticios de un sólido polimérico	Distribución/exclusión
Cromatografía de gases (GC) (fase móvil: gas)	Gas-líquido	Líquido adsorbido sobre un sólido	Distribución entre un gas y un líquido
	Gas-fase unida químicamente	Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el líquido y la superficie enlazada
	Gas-sólido	Sólido	Adsorción
Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) (fase móvil: fluido supercrítico)		Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el fluido supercrítico y la superficie enlazada

Figura 2. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna (Skoog et al., 2001).

La aplicación de la cromatografía es muy amplia debido a separación de especies químicas estrechamente relacionadas entre sí. A su vez, se emplea para la identificación cualitativa y la determinación cuantitativa de las especies separadas.

Esta determinación cuantitativa fue la que le dio mayor aplicabilidad a este método y consiste en comparar la altura o el área del pico del analito con la de uno o más patrones. Dada esta cualidad para cuantificar se ha utilizado en la determinación de la cantidad de pesticidas presente en varios alimentos, en tomate y naranja (Cutillas, Galera, Rajski, & Fernández-Alba, 2018), en pimientos (da Costa Morais, Collins, & Jardim, 2018), en el mango (Pano-Farias et al., 2017) y en hojas de té (Wu, 2017) entre otros.

Este método tiene sus puntos positivos, como negativos, los cuales son los residuos de los solventes en el pre tratamiento, es destructivo con la muestra, necesita de un operador capacitado, el equipo tiene un costo elevado, como lo es pasar la muestra en un laboratorio especializado, por estas razones está lejos del alcance de los agricultores a mediana y pequeña escala, por lo que no pueden saber si tienen cultivos con los límites permitidos, por esto se ha buscado un método alternativo.

2.1.4 Sistemas multisensoriales

La nariz humana es muy compleja comparada con los otros sentidos humanos como el oído y el ojo. El olfato sigue siendo el principal “instrumento” para evaluar el olor de una gran variedad de productos, actualmente se utiliza para identificar el deterioro de los alimentos, pero esta evaluación sensorial, en la cual se utiliza el sentido del olfato es subjetiva. Para mejorar este uso se capacitan rigurosamente asesores, lo que permite tener una herramienta más objetiva pero con un costo más elevado. Por esta razón se ha planteado un sistema multisensorial el cual tiene como potencial el análisis de olores de rutina (Ghasemi-Varnamkhasti, Apetrei, Lozano, & Anyogu, 2018).

Una nariz electrónica según Gardner y Barlett “es un instrumento que comprende una serie de sensores químicos electrónicos con especificidad parcial y un sistema de reconocimiento de patrones apropiado, capaz de reconocer olores simples o

complejos”, si le damos una definición coloquial consiste en reemplazar las células receptoras de olor con sensores de gas, el procesamiento neuronal por una computadora y un software (Boeker, 2014).

E-nose está diseñado para imitar el sentido del olfato del sistema biológico con sensores no selectivos que interactúan con las moléculas de olor. Por ende es un instrumento que incluye esta matriz de sensores con especificidad parcial y un sistema de reconocimiento de patrones que pueda identificar y distinguir olores simples o complejos. Esta matriz de sensores forma un perfil de olor único dependiendo de los compuestos volátiles emitidos por las muestras, denominado huella digital (Sanaeifar, ZakiDizaji, Jafari, & Guardia, 2017).

El proceso que se lleva a cabo por una nariz electrónica se puede resumir de la siguiente manera: el primer paso es la interacción entre los compuestos volátiles (generalmente es una mezcla compleja) y una matriz de sensores, a continuación el sistema almacena la señal generada por los receptores en una base de datos de reconocimiento de patrones, la cual se conoce como etapa de aprendizaje y posteriormente la identificación de los olores almacenados (etapa de clasificación) (Ghasemi-Varnamkhasti et al., 2018).

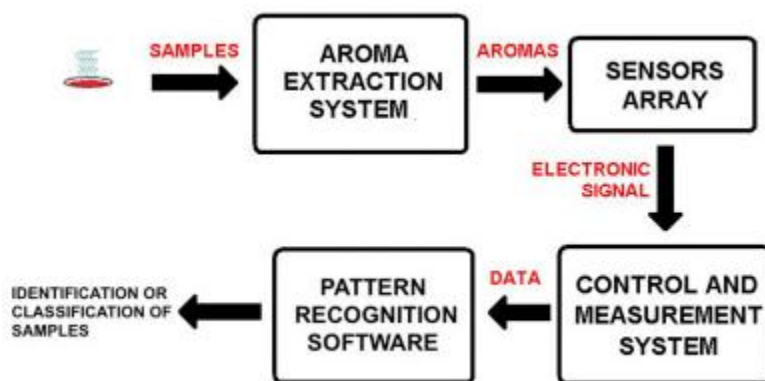


Figura 3. Diagrama de bloques de un sistema multisensorial electrónico de nariz (Lozano, 2006)

2.1.5 Reconocimiento de patrones

La mayoría de las investigaciones que tienen como método analítico la nariz electrónica se basa en la detección de los compuestos volátiles característicos de cada muestra, basados en estos se eligen los sensores que aumenten la eficiencia en la nariz electrónica, después de obtener los sensores adecuados, se elige un método de reconocimiento de patrones pertinente para los datos obtenidos, que varían dependiendo del uso que se le quiera dar, estos pueden hacer una clasificación cualitativamente o cuantitativa, los más usados son el análisis de componentes principales (PCA), los mínimos cuadrados parciales con análisis discriminante (PLS-DA) y la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) (Bona et al., 2018; K. Xu et al., 2017).

2.1.5.1 Análisis de componentes principales (PCA)

El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica multivariada que analiza una tabla de datos en la que las observaciones se describen mediante varias variables dependientes cuantitativas interrelacionadas. La PCA se puede realizar mediante la descomposición de valores propios de una matriz de covarianza de datos o la descomposición de valores singulares de una matriz de datos. El primer componente principal tiene la mayor varianza posible, y cada componente subsiguiente, a su vez, tiene la mayor varianza posible bajo la restricción de que sea ortogonal a los componentes anteriores. La mayor tasa de contribución acumulada es y la información más original se reflejará (Qiu et al., 2015).

PCA es un método de reconocimiento de patrones no supervisado donde la matriz X se descompone en un producto de otras dos matrices: puntajes (T) y cargas (Pt). Para estos nuevos ejes, los componentes principales (PC) se calculan a través de algoritmos. La primera PC, por lo general, pero no siempre, contiene la varianza máxima explicada del conjunto de datos. La segunda PC contiene una varianza

explicada más baja que la PC₁ y más alta que la PC₃, y así sucesivamente (Bona et al., 2018)

2.1.5.2 Mínimos cuadrados parciales (PLS)

La regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) es un modelo de regresión multilineal para encontrar una relación lineal entre las variables observables y las variables pronosticadas, y tiene cierta conexión con el análisis de componentes principales, la regresión lineal múltiple y el análisis de varianza. El procedimiento de ortogonalidad del componente principal alivia el problema de multicolinealidad y separa el ruido de muestra. PLSR reduce el número de variables observables y extrae un número de componentes (menos que el anterior), para describir la máxima correlación entre las variables observadas y las variables pronosticadas (Qiu & Wang, 2017).

La Regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) intenta encontrar hiperplanos de varianza mínima entre la respuesta y las variables independientes, y trata de establecer relaciones entre las variables observables y la variación de los predictores. PLSR se encuentra al minimizar la suma de errores de los cuadrados de un conjunto de datos, la mejor función de coincidencia, y puede realizar un modelo de regresión al mismo tiempo, simplificar la estructura de datos y el análisis de correlación entre los dos grupos de variables. PLSR es particularmente adecuado cuando la matriz de predictores tiene más variables que observaciones, y cuando existe multicolinealidad entre variables independientes (Qiu et al., 2015).

2.1.6 Redes neuronales

Las redes neuronales artificiales (ANN) son unidades de procesamiento las cuales están interconectadas, estas se inspiraron en la estructura biológica del cerebro, se utilizan a menudo para el reconocimiento de patrones y la clasificación de datos. A cada unidad de procesamiento se le llama neurona. Estas neuronas se organizan de

tal forma que se defina la arquitectura de la red. El perceptrón multicapa (MLP) es el tipo más común de redes neuronales de alimentación directa. Las redes se caracterizan por organizar las neuronas en diferentes capas, en un MLP, las neuronas van en una capa de entrada, una o más capas ocultas y una capa de salida. La salida de neuronas se produce al procesar las entradas ponderadas a través de las funciones de transferencia establecidas, estas pueden ser lineales o no lineales. Durante este entrenamiento se calcula el error, este se distribuye en la red, para ajustar los pesos de conexión entre las neuronas. El método más común para obtener el menor error en redes de alimentación directa, es el algoritmo de back propagation (BP). Esta técnica utiliza un descenso de gradiente y tiende a converger lentamente (Khoshroo, Emrouznejad, Ghaffarizadeh, Kasraei, & Omid, 2018).

Uno de los tipos más comunes de redes neuronales son las redes Feedforward, las cuales tiene su mayor aplicabilidad en tareas supervisadas de aprendizaje automático, en las que la función objetivo ya se conoce, o dicho de otra manera el resultado que se espera de la red neuronal. La funcionalidad de este tipo de red es aproximar una función, dándole unos datos de entrada y que ella nos de la respuesta esperada, para esto aprende parámetros óptimos, los cuales resultan en la mejor aproximación de la función. Estas redes tienen mejores resultados cuando la función es lineal, cuando se requieren funciones no lineales no tienen buenos resultados y es necesario utilizar algoritmos optimizadores (L. Zhang, Li, & Kong, 2019).

Otra red ampliamente utilizada es la red neuronal probabilística (PNN), la cual consiste en un aprendizaje supervisado de alimentación directa a la red neuronal artificial. Es un clasificador basado en un algoritmo estadístico llamado análisis discriminador del núcleo. Este tipo de entrenamiento, requiere ejemplos de tipos conocidos para poder inferir las funciones aproximadas que mejor describan los datos de entrada. PNN tiene ventajas, las principales son, su entrenamiento rápido, una estructura esencialmente paralela y la convergencia a clasificadores óptimos al aumentar los ejemplos de entrenamiento (Salama & Saatchi, 2019).

2.2 Estado del arte

En la búsqueda de nuevos métodos analíticos, que sean económicos, de fácil acceso, manejo y que no sean destructivos con las muestras, se han realizado trabajos relacionados con la medición de propiedades de frutos a través de una nariz electrónica, una de estas investigaciones, consiste en el uso de una Nariz electrónica como una herramienta no destructiva para caracterizar los cultivares de durazno y controlar su etapa de maduración durante la vida útil, el que tiene como objetivo principal la evaluación de una nariz electrónica comercial, que posee 10 sensores semiconductores de óxido de metal, para clasificar los duraznos de diferentes cultivares y monitorear su madurez desde el día posterior de cosecha hasta que estaban senescentes. El resultado de la nariz se comparó con las técnicas clásicas y no destructivas, como la evaluación de color y la producción de etileno. Los datos electrónicos de la nariz se analizaron mediante análisis discriminante lineal (LDA), análisis de componentes principales (PCA) y análisis de árbol de clasificación y regresión (CART), y se utilizaron para construir un modelo matemático para evaluar el estado de madurez. Donde mostraron que la nariz electrónica tiene la capacidad de diferenciar los cultivos y además de indicar en qué etapa de maduración se encuentra el fruto, a través de los volátiles que emite durazno (Benedetti, Buratti, Spinardi, Mannino, & Mignani, 2008).

Entre muchas investigaciones donde se utiliza un sistema multiserial, encontramos un estudio parecido en el cual utilizan la nariz electrónica y un análisis estadístico para predecir los índices de calidad del durazno, donde se emplean las respuestas de una matriz de sensores para establecer un modelo que puede describir las distintas etapas de cosecha a través de sus índices de calidad. Para esto utilizaron la regresión de componentes principales (PCR) y la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS), las cuales tienen una capacidad muy buena para describir los índices de calidad de tres conjuntos de duraznos seleccionados en la calibración y predicción. Los resultados muestran que el modelo PLS representa una buena capacidad de predecir el índice de calidad, con altos coeficientes de correlación ($R=0,86$ para la fuerza de penetración (CF); $R=0,83$ para el contenido de azúcar

(SC); $R=0,83$ para el pH), a su vez el modelo de PCR tiene altos coeficientes de correlación ($R = 0,84, 0,82, 0,78$ para CF, SC y pH, respectivamente). Este estudio muestra que las narices electrónicas son capaces de crear modelos capaces de predecir propiedades de los frutos, es este caso del durazno (H. Zhang, Wang, Ye, & Chang, 2012).

Otra trabajo donde se lleva a cabo un análisis en el durazno a través de una nariz electrónica, consiste en la discriminación y seguimiento del crecimiento de la contaminación por hongos en el durazno con una nariz electrónica, donde el objetivo era discriminar la presencia de tres tipos diferentes de hongos comunes en el fruto, esto se llevó a cabo utilizando los datos electrónicos que emitían la matriz de sensores, a través del análisis de componentes principales (PCA), ya que estos resultados fueron satisfactorios procedieron a buscar un modelo el cual fuera capaz de predecir el recuento de las colonias de los hongos, a través de la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS), lo lograron teniendo una buena correlación de calibración y de predicción para los tres tipos de cultivo, estos resultados muestran otra vez la aplicación de la nariz electrónica para predecir el comportamiento de un agente relacionado con el durazno (Liu et al., 2018).

Una nariz electrónica ya se ha usado para detectar la presencia de un pesticida en frutas, este trabajo lo realizaron en la Universidad de Pamplona, consiste en la implementación de una nariz electrónica para detectar los volátiles emitidos por la fresa pura, luego con varios estados de maduración y la presencia de pesticidas, con estas respuestas realizaron un análisis de componentes principales (PCA), este dio un resultado favorable ya que se ve claramente la diferencia las cinco clases muestreadas con la nariz, a su vez entrenaron una red neuronal artificial (ANN) con las señales, para crear un sistema de monitoreo, este sistema se entrenó con un porcentaje de las señales y se validó con las restantes, esta validación dio un resultado del 100% de acierto, dejando la posibilidad de utilizar este método para posibles investigaciones futuras, además deja la puerta abierta a medir la

concentración de pesticidas en diferentes frutos, cualitativamente y a su vez ser capaces de predecir la cantidad de pesticidas que posee, con los resultados obtenidos de los sensores de la nariz electrónica (Ortiz et al., 2016).

CAPITULO 3

En el siguiente capítulo se da a conocer el lugar de recolección del fruto, en este trabajo el durazno, con el cual se realizaron las pruebas, a continuación el procedimiento que se llevó a cabo para preparar cada concentración necesaria, teniendo esta preparación, se explica el procedimiento que se sigue para obtener los datos a través de la nariz electrónica, la cual realiza este proceso con los sensores característicos de la misma, y por ultimo como se adquieren estos datos con el uso de una tarjeta de adquisición de la National Instrument.

3 Metodología

Este trabajo se desarrolló bajo una metodología descriptivo-experimental, teniendo la investigación, como objeto de estudio el durazno y los pesticidas fosforados más comunes que se aplican en el duraznero, para tener el conocimiento de que compuestos volátiles son los que emiten tanto el fruto como los emitidos por el pesticida, con vistas a hacer una correcta selección de los sensores a utilizar en el sistema multisensorial.

3.1 Preparación de la muestra

Para realizar la adquisición de los datos, fueron necesarios duraznos frescos procedentes de los alrededores de la ciudad de Pamplona, Norte de Santander, Colombia. A los frutos se le agregaron concentraciones de pesticidas en el rango de 1 a 6 ppm; basados en la opinión de un profesional se seleccionó entre tres tipos de pesticidas carbámicos, clorinados y organofosforados, seleccionándose finalmente uno que tenía como componente activo el clorpirifos, un compuesto organofosforado, eligiendo este por emplearse comúnmente para el control de la mosca de la fruta (*Ceratitis capitata*) y por presenta alta toxicidad en el cultivo (figura 4).



Figura 4. Pesticida utilizado en el cultivo de durazno

Las concentraciones del pesticida se prepararon a través de diluciones, utilizando balones aforados para tener buena precisión de las medidas, donde se baja la concentración inicial del pesticida de 500000 ppm a 100ppm (figura 5) y luego a las concentraciones deseadas en el rango especificado, a continuación se les impregno el pesticida en cada concentración a los frutos por inmersión (figura 6) y todas las pruebas se realizaron por triplicado.



Figura 5. Dilución de pesticida a 100 ppm



Figura 6. Muestra impregnada del pesticida por inmersión

3.2 Nariz electrónica

Para la detección de los volátiles en las muestras puras y las que contienen una cantidad controlada de pesticida se utilizó una nariz electrónica que se fabricó en la Universidad de Pamplona (figura 7), que consiste principalmente en un software de reconocimiento de patrones, un aparato de muestreo y una matriz de sensores.



Figura 7. Nariz electrónica Universidad de Pamplona

Los ocho sensores de gases utilizados para el desarrollo del equipo fueron de tipo semiconductor TGS (Taguchis) de la casa japonesa Figaro Inc. En los sistemas olfativos son muy utilizados este tipo de sensores, dado que presentan una alta sensibilidad ante la presencia de diversos volátiles presentes y el tiempo de vida de los mismos es largo. En la tabla 1 se describen cada uno de los sensores de gases utilizados en la nariz electrónica.

Tabla 1. Sensores utilizados en la nariz electrónica

Sensor de gas FIGARO	Tipo de gas
TGS-821	Hidrogeno
TGS-813	Gases combustibles
TGS-832	CFC
TGS-825	Sulfato de Hidrogeno
TGS-880	Olores de la comida
TGS-822	Vapores orgánicos
TGS-800	Contaminantes de aire

El proceso de análisis de los frutos a través de la nariz electrónica cuenta por tres pasos, los cuales tienen unos tiempos característicos que permiten una toma de muestras óptima:

- La etapa de muestreo donde se concentra los compuestos volátiles del fruto en una cámara para su posterior toma de datos (4 minutos).
- Una segunda etapa que cuenta con la medición a través de los sensores químico-resistivos donde responden a la presencia de los compuestos volátiles de la muestra (5 minutos).
- Por último la etapa de adquisición y procesamiento de las señales eléctricas que provienen de la matriz de sensores, para su posterior análisis (4 minutos)

3.3 Adquisición de datos

Se eligió una tarjeta de adquisición de datos de la empresa National Instruments cuya referencia es 6009, la cual da una mayor precisión en la toma de los datos obtenidos por los sensores de la nariz electrónica (figura 8). Este dispositivo cuenta con 14 salidas/entradas digitales y 8 canales simples análogos o 2 diferenciales, además su rango de trabajo es $\pm 10V$ en adquisición simple o $\pm 20V$ en adquisición diferencial, esta tarjeta cuenta con un componentes DAQMX para Matlab donde facilita el uso de la adquisición de datos o manipulación de salidas.



Figura 8. Tarjeta de adquisición de datos DAQ 6009

Ya con la adquisición de datos realizada, se procedió a hacer el procesamiento de los datos por cada uno de los métodos planteados.

Capítulo 4

Después de la adquisición de los datos se lleva a cabo el procesamiento de los mismos, esto es lo que se explica en este capítulo, desde el tratamiento de los datos necesario que se realiza de manera previa, después se explica cada uno de los métodos de procesamiento utilizados en esta investigación, partiendo del análisis de componente principales (PCA), pasando por las redes neuronales utilizadas y terminando con el análisis de mínimos cuadrados parciales (PLS).

4 Procesamiento de datos

Para llevar a cabo los procedimientos de reconocimiento de patrones es necesario llevar a cabo un pre tratamiento de los datos, el primero consiste en organizar estos datos recopilados en un matriz X , distribuido en dimensiones $n \times m$, donde cada fila (n) contiene una medida diferente (cada uno de las muestras con las diferentes concentraciones de pesticidas) y cada columna (m), aporta la información de los sensores utilizados en la nariz electrónica. Después de esto llevamos a cabo un pre procesamiento de los datos, el cual incluyo normalización de los datos y un centrado de los mismos.

Otro aspecto importante antes del uso de métodos de reconocimiento de patrones es la separación de las muestras en el conjunto de calibración y el conjunto de predicciones. El conjunto de calibración se usa para ajustar el modelo, mientras que el conjunto de predicción se usa para verificar la capacidad de generalización del modelo. En este trabajo dividimos los datos en tres cuartas partes para el proceso de calibración y un cuarto para la predicción.

PCA

PCA es un método de reconocimiento de patrones no supervisado donde la matriz X se descompone en un producto de otras dos matrices: puntajes (T) y cargas (Pt). Teniendo estas dos matrices se calculan los componentes principales (PC) usando los algoritmos correspondientes a través de MatLAB. Generalmente, pero no siempre la primera PC, contiene la varianza máxima explicada del conjunto de datos de interés. La siguiente PC, la segunda contiene una varianza explicada más baja que la PC1 y más alta que la PC3, y así se continúa sucesivamente. Por esta razón, para elegir el número adecuado de PC, se calcula el porcentaje de varianza explicada, la varianza explicada acumulativa o los valores propios. Este procedimiento se explica mejor en el siguiente ejemplo, donde podemos observar (figura 9) que la primera PC tiene más del noventa por ciento de la varianza, también se sugiere que la PC2 es la adecuada ya que tiene la mayores posibilidades, esto como se observa en su porcentaje de varianza cerca al 98%, donde un 8% corresponde a esta PC, de la misma manera si aumentamos a la PC3, el porcentaje de varianza aumenta al 99.5%, donde la varianza que corresponde a esta componente es de 1.5%, siendo mucho menor que la segunda, pero puede que tenga valores de interés, seguir aumentando los PC puede perjudicar los resultados ya que su varianza no es significativa y por ende generar ruido en el procedimiento.

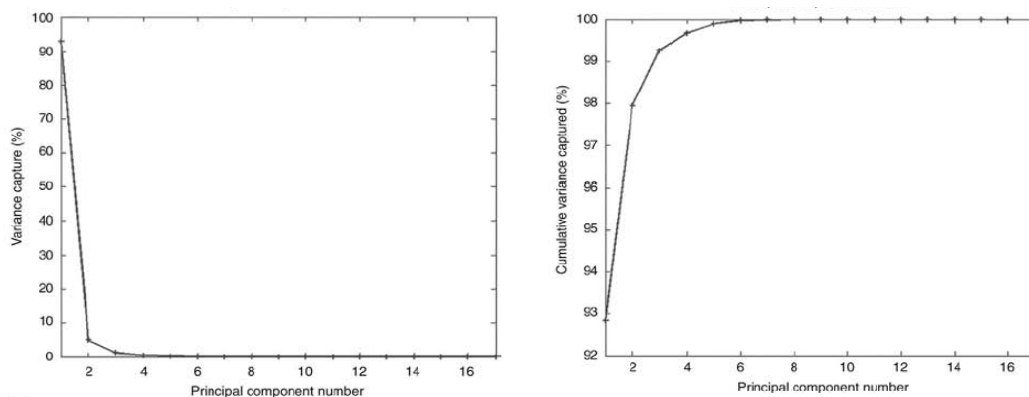


Figura 9. Ejemplo PCA

Los resultados de la descomposición de la matriz X en puntajes y cargas pueden interpretarse gráficamente: la matriz de puntajes proporciona información sobre la muestra (líneas de la matriz X), mientras que las cargas aportan información con respecto a las variables (columnas X). Para interpretar estos gráficos, es necesario observar las partes negativas y positivas de cada PC elegida durante el desarrollo del modelo de PCA.

Mínimos Cuadrados Parciales PLS

PLS es el método de calibración multivariante más utilizado, en cual se utilizan varias variables simultáneamente para calibrar el método, en nuestro caso utilizamos las señales emitidas por los sensores de la nariz electrónica. Donde se obtiene como resultado un vector de coeficientes de regresión (b).

Este método de calibración se basa en el análisis de componentes principales (PCA). En esta, la matriz X tiene la información de los sensores utilizados para detectar los volátiles provenientes del durazno y del pesticida, mientras que la matriz Y contiene la propiedad de interés, en nuestro caso la cantidad de pesticida presente en la muestra, por ende Y es un vector con todos los valores utilizados para calibrar el método. Los coeficientes de regresión se calculan, mediante mínimos cuadrados, entre los puntajes y la carga de la matriz X, frente a los puntajes de Y. Para PLS, las PC sufren unas modificaciones para alcanzar la covarianza máxima entre X e Y, una de estas es que ya no son ortogonales, por ende reciben la terminología de variables latentes (LV). Para elegir el número óptimo de estas LV, se utilizó, el error cuadrático medio mínimo de validación cruzada (RMSECV).

Este método de calibración se utilizó para crear la regresión de los datos obtenidos a través de la nariz electrónica y así determinar la cantidad de pesticida presente en la muestra. Para llevar a cabo este procedimiento se siguieron los siguientes pasos:

1. Se recogieron un conjunto de datos representativos, variando la concentración de pesticida y luego midiendo la respuesta de los sensores a través de la nariz electrónica.
2. Se determinó la variable de interés (concentración de pesticida), preparándola a través de métodos volumétricos para tener buena exactitud.
3. Se dividió el conjunto de datos en la calibración (3/4) y las muestras de validación (1/4).
4. Se construyó el modelo multivariado con el conjunto de calibración.

5. Se usó el conjunto de muestra de validación para validar el modelo de compilación.
6. El modelo se utilizó para predecir las propiedades de interés en nuevas muestras.

REDES

En el procedimiento de entrenamiento de una red neuronal artificial (ANN) para el reconocimiento de patrones, se tomaron de cuenta dos tipos de redes, la primera una red neuronal por retroalimentación (feedforward network) y un red neuronal probabilística (PNN).

Ambos tipos de entrenamiento se llevaron a cabo en MatLab, se utilizaron los valores obtenidos mediante el análisis de componentes principales para su entrenamiento y los valores de respuesta esperados, dejando 70% de los datos para el entrenamiento y el 30% para el entrenamiento.

Para realizar el primer tipo, feedforward neural network (FNN), se emplea la función correspondiente, donde son necesarios los siguientes datos para su buen funcionamiento, la matriz de datos de entrenamiento, la cantidad de neuronas en la capa oculta, en nuestro caso la que obtuvo mejores resultados fueron 3 neuronas, y las funciones que se van a utilizar, las que mostraron mejores respuestas, 'tansig' y 'purelin'.

En el segundo tipo de red PNN, el interior cambia, ya que está formada por cuatro capas: entrada, patrón (se conoce también como oculto), capa de suma y salida. Teniendo esto claro se utiliza la función correspondiente, que necesita los siguientes parámetros para que el proceso se lleve a cabo, matriz de datos de entrenamiento, y el vector patrón.

CAPITULO 5

En este capítulo se encuentran los resultados de los métodos trabajados en la investigación, en los cuales se crearon los modelos, estos capaces de predecir la cantidad de pesticida presente en el Durazno, empezando por PCA, pasando por Redes neuronales y terminando por PLS.

5 Análisis de resultados

5.1 Análisis de componentes principales PCA

La primera parte de la investigación consistió en determinar la capacidad de respuesta de los sensores presentes en la nariz electrónica, con respecto a los volátiles que emite el durazno, dando estos una señal positiva para seguir con el trabajo ya que se observa (figura 10) como la mayoría de los sensores tiene una respuesta satisfactoria a los volátiles presentes en el fruto.

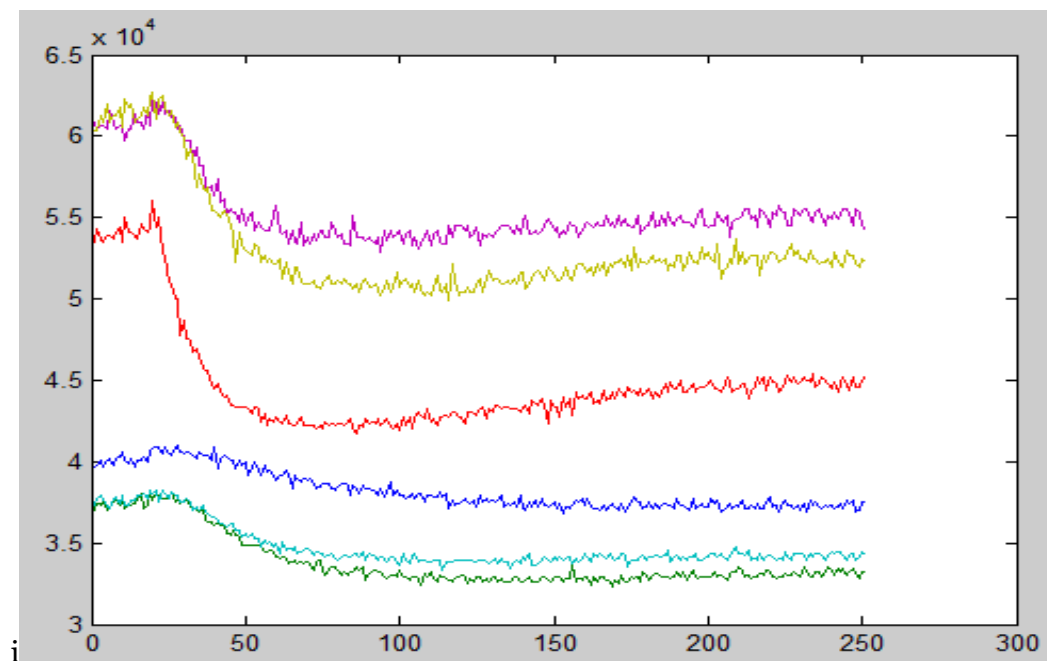


Figura 10. Respuesta de los sensores al fruto sin pesticida

Con esta respuesta positiva, se procedió a impregnar el fruto con pesticida y medir la respuesta a través de la nariz electrónica, con los datos obtenidos, se realizó el análisis de componentes principales (figura 11), el cual mostró que este método multisensorial tiene la capacidad de diferenciar los frutos sin presencia de pesticida (recuadro azul) y con cierta concentración del mismo (recuadro rojo).

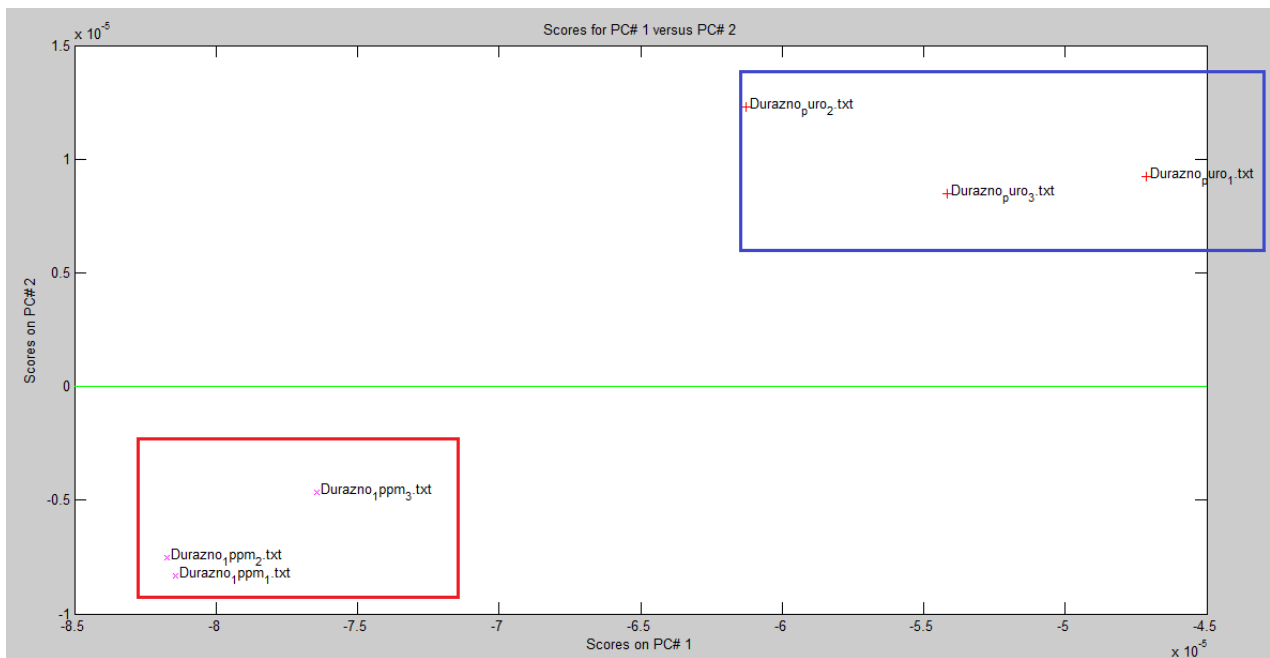


Figura 11. PCA de frutos con y sin presencia de pesticida

Dado que los sensores reaccionaron de manera satisfactoria al fruto sin pesticidas y al ser capaz de diferenciar si hay o no la presencia de pesticida, se continuó a impregnar cantidades conocidas de pesticida en el fruto y tomar la data correspondiente con la nariz electrónica, teniendo estos datos se calculó el número de componentes necesarios para llevar a cabo el análisis (figura 12), como se observa con dos componentes se acumula más del 97% de varianza, lo que indica que es un número de componentes que tiene la capacidad de realizar la discriminación del proceso, además permite obtener graficas en dos dimensiones, que facilita observar la clasificación de las diferentes concentraciones.

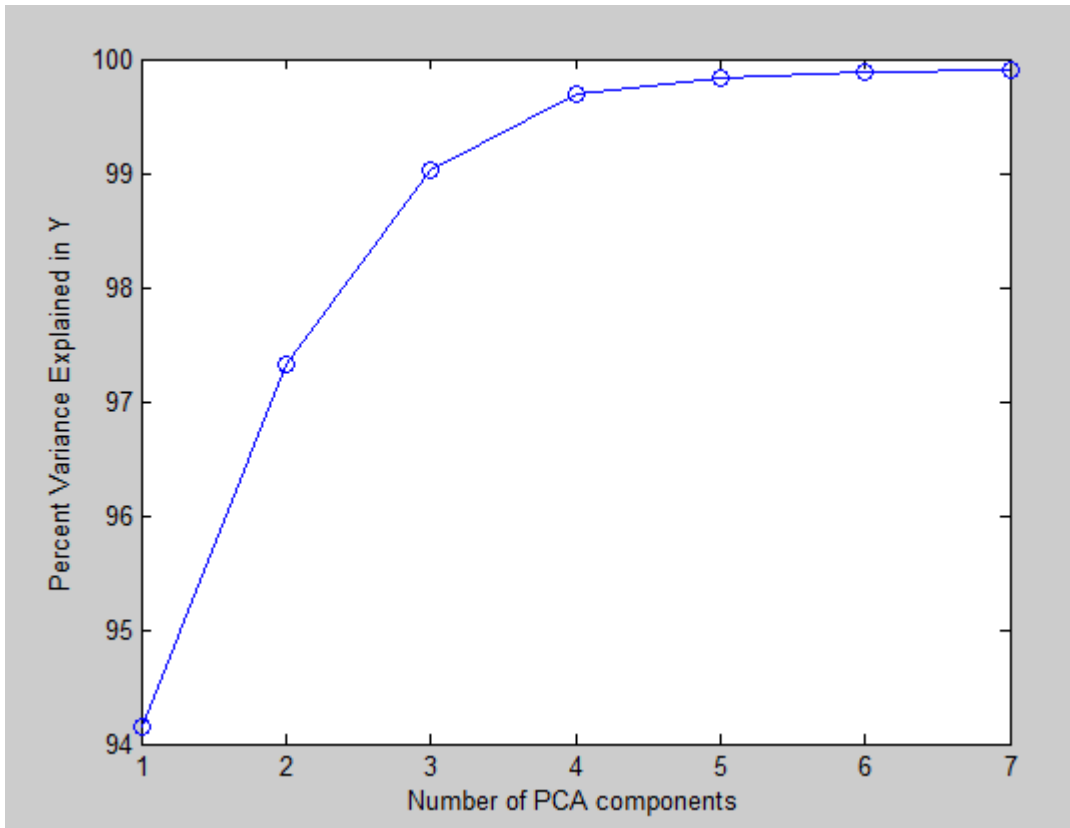


Figura 12. Número de componentes PCA vs porcentaje de varianza

El sistema multisensorial tiene la capacidad de diferenciar el fruto control y con la presencia de pesticida, por ende, se procedió a agregarle gradualmente una cantidad de pesticida de manera controlada, aumentando la concentración de a una parte por millón (ppm) en cada ensayo (1ppm hasta 5 ppm), tomando todas las señales emitidas por los sensores, se generó un análisis PCA, este muestra una buena capacidad de respuesta, dado que puede agrupar las muestras con cinco concentraciones diferentes y los frutos control satisfactoriamente (figura 13); Se agruparon de la siguiente manera: Durazno control (recuadro amarillo), Durazno impregnado con 1ppm de pesticida (recuadro verde), con 2ppm (recuadro rojo), con 3 ppm (recuadro azul), con 4 ppm (recuadro negro) e impregnado con 5 ppm (recuadro marrón).

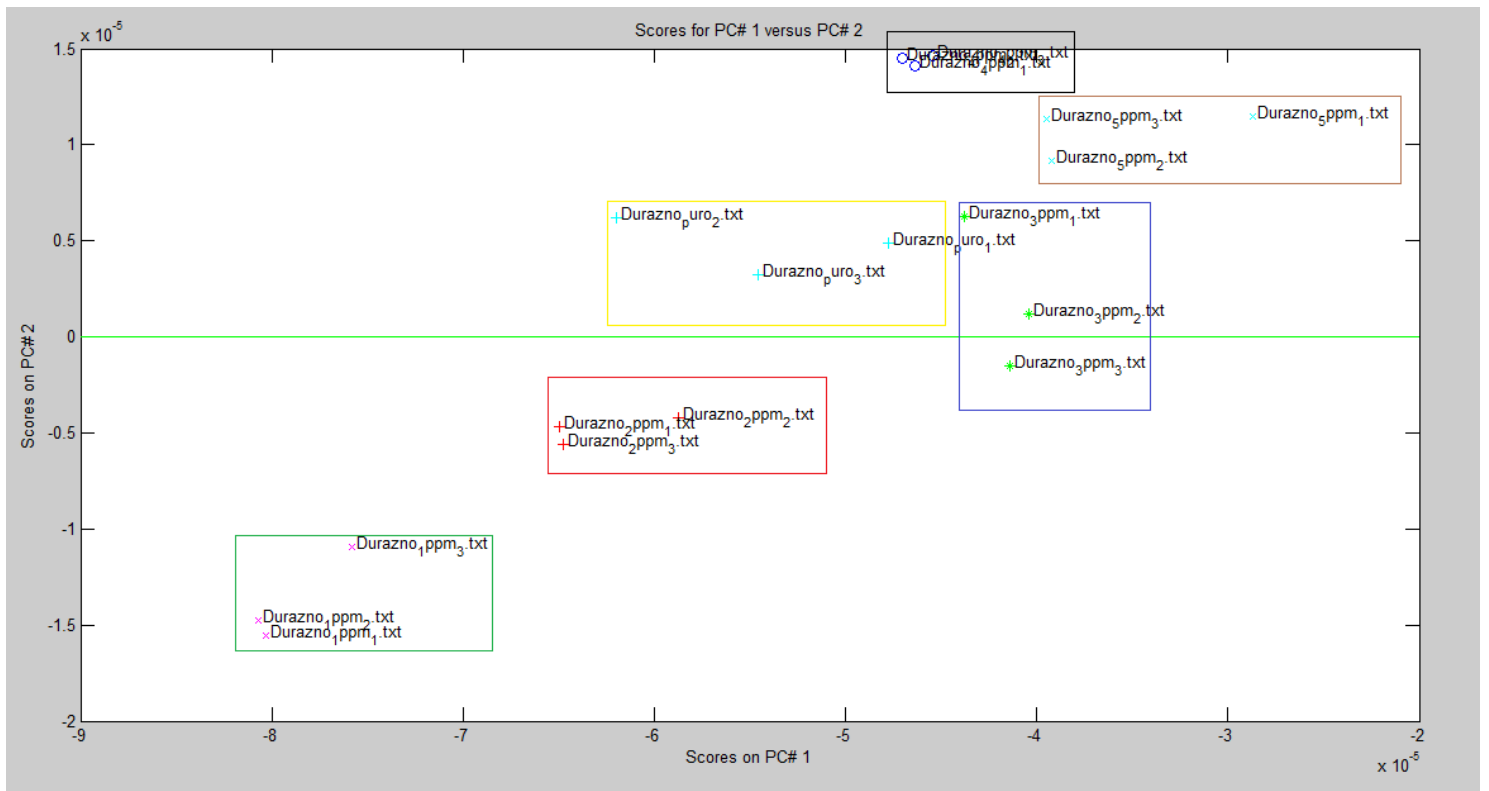


Figura 13. Analisis PCA del fruto control (puro) e impregnado con concentraciones variadas de pesticida

5.2 Redes neuronales

Una vez se tienen los resultados del análisis de componentes principales, se procedió a realizar la respectiva clasificación a través de las redes neuronales artificiales, utilizamos los dos tipos, FNN y PNN, con los cuales se obtuvieron diferentes porcentajes de acierto en el momento de la validación (tabla 2), con la FNN se obtuvo un valor de 37,14%, un porcentaje bajo para utilizar el resultado de este tipo de red para clasificar las diferentes concentraciones de pesticidas, esto se pudo deber a que los datos no tienen la linealidad necesario para que se realice correctamente el proceso de aprendizaje, para que mejore el porcentaje es necesario utilizar un algoritmo que sirva de optimizador para aplicarlo a la red; la PNN tuvo mejores resultado comparada con la anterior, el proceso de validación dio 71,43% de acierto, este resultado va acorde con la funcionalidad de esta red, la cual es apta para clasificar, ya que se basa en un algoritmo estadístico, es cierto que dio mejores resultados que la FNN pero aún está lejano el porcentaje de la validación.

Tabla 2. Porcentajes de acierto en la validación de cada tipo de red

Tipo de red neuronal	Porcentaje validación (%)
FNN	37.14
PNN	71,43

5.3 Mínimos cuadrados Parciales PLS

Conociendo la respuesta óptima de los sensores a los volátiles presentes, tanto al fruto control (puro), como al fruto impregnado con pesticidas y a la agrupación satisfactoria de las distintas clases, a través del análisis de componentes principales, se procede a realizar en análisis de mínimos cuadrados parciales con el cual se desea cuantificar esta cantidad de pesticida presente en el durazno. Para ellos se tiene como base las mismas matrices de las respuestas de sensores utilizadas en PCA, con las cuales se calcula el error cuadrático medio mediante una validación cruzada (figura 14), la cual nos muestra la cantidad de componentes óptimos para realizar la regresión, con los datos para la predicción y para la validación, en el presente estudio con dos componentes se logra un buen resultado para minimizar el error, con más componentes se puede tener mejor resultado pero se tiene que tener en cuenta que esta estrategia llevaría a un sobreajuste de los datos y generaría errores significativos.

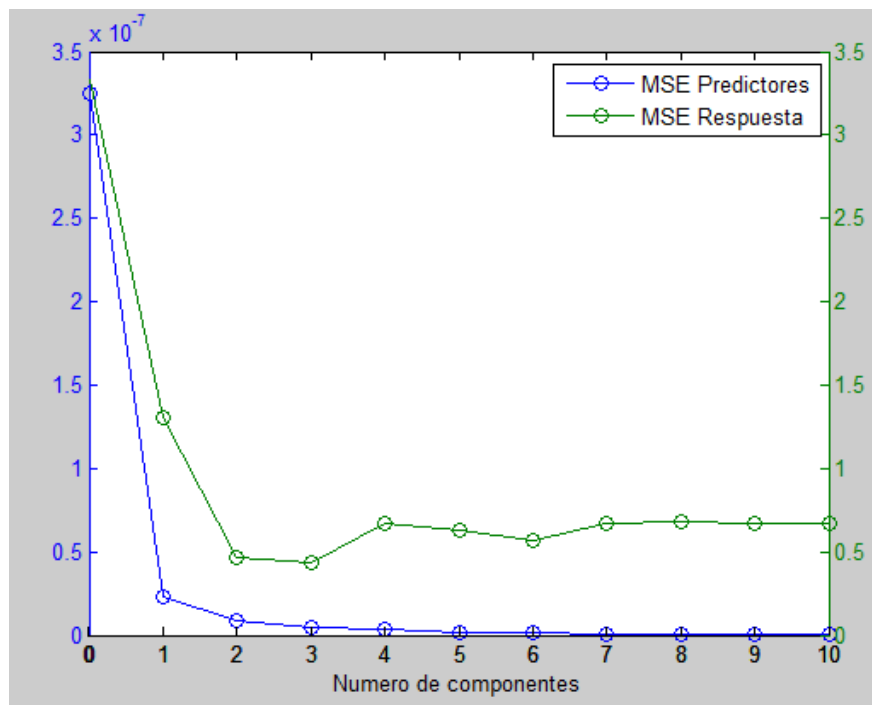


Figura 14. Numero de componentes de los predictores y las respuestas

Teniendo la cantidad de componentes con las cuales se va a llevar a cabo el análisis de mínimos cuadrados parciales, se prosigue a realizar la regresión (figura 15), la cual se observa con buenos resultados, dado que coinciden los datos de los sensores con la cantidad de pesticida presente en cada una de las pruebas, siendo muy cercanas las respuestas ajustadas por el método a las respuestas observadas, además de esto, se pueden estimar con la regresión, valores intermedios de concentraciones con las cuales están impregnados los frutos, como lo es 1,5ppm, 2,5ppm, 3,5ppm, 4,5ppm y 5,5ppm, siendo esto un aspecto muy importante porque amplía el rango de detección del pesticida.

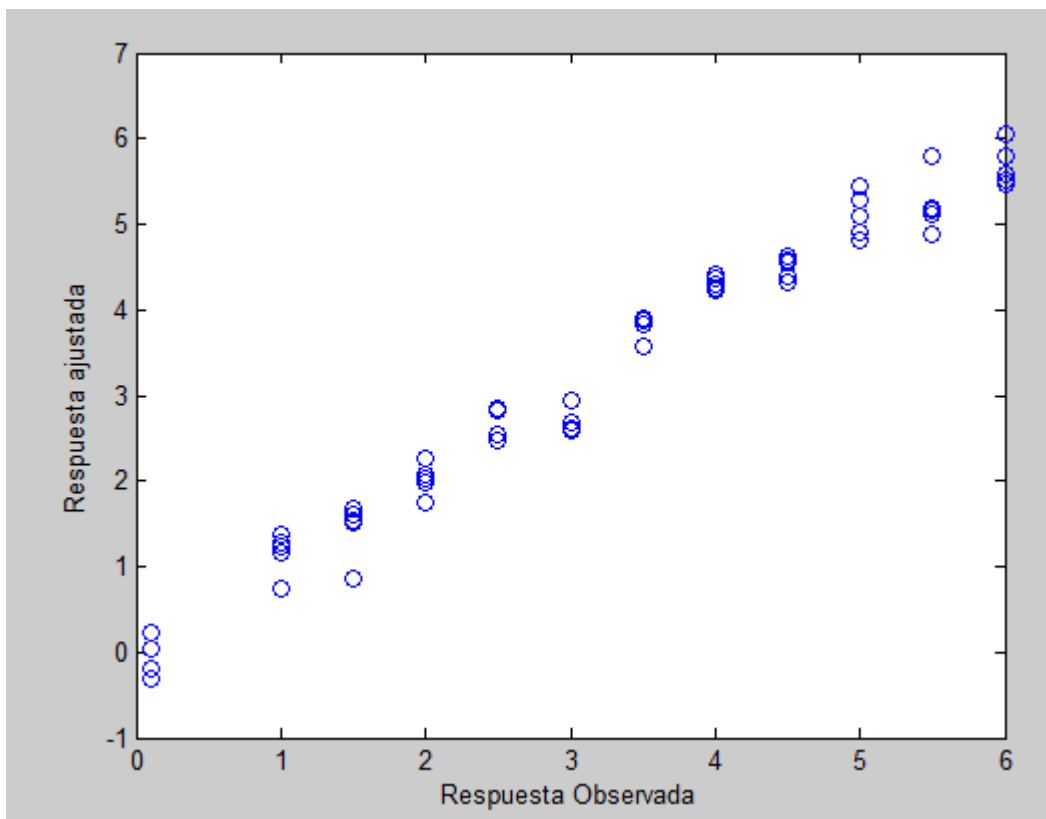


Figura 15. Regresión del análisis de mínimos cuadrados

Dado que se obtuvo una buena respuesta gráficamente, se calcula el coeficiente de determinación (R^2), que se utiliza como un método de predicción, ya que este es el porcentaje de variación, en la variable de respuesta, entre mayor sea el coeficiente más cerca está el modelo de predecir, en el presente caso se alcanza un R^2 para el entrenamiento de 0,9627, lo cual ratifica nuevamente el buen resultado del modelo, para predecir las cantidades de pesticidas, posteriormente, se utilizan los datos de validación y se genera otra vez el coeficiente para saber qué tan cerca estuvieron de las respuestas esperadas, dando un R^2 para los datos de validación de 0,9501.

CAPITULO 6

6 Discusión

Al implementar un sistema multisensorial (nariz electrónica), para la detección de pesticida presente en el durazno (*Prunus persica*), la cual ha sido una problemática que no se ha podido resolver en la región, ya que los análisis actuales son poco accesibles y costosos, por ende es difícil monitorear la cantidad presente en el fruto, para cumplir con las normas estipuladas y poder competir en mercados internacionales, este método el cual se encuentra en auge, debido a que, minimiza los costos de operación, trabaja sin destruir la muestra y su accesibilidad es cada vez mayor, se utilizó en primera instancia para ver la capacidad que tiene los sensores incorporados a la nariz electrónica, de detectar los volátiles que emiten los frutos, teniendo una respuesta positiva por parte de los sensores, a continuación se procedió a ver la capacidad que tienen estos para clasificar los frutos puros, de los frutos con la presencia de pesticida; los datos emitidos por el sistema multisensorial se procesaron y se analizaron mediante PCA, el cual clasificó de manera satisfactoria ambas clases y por ende nos demuestra la capacidad que tiene la nariz electrónica para diferenciar un durazno puro y uno impregnado con pesticida.

Estos resultados positivos en la clasificación, dieron el punto de partida para continuar con la investigación, el siguiente paso planteado fue la clasificación de los frutos con distintas concentraciones de pesticidas, para este paso se utilizaron diferentes métodos en el análisis de la data, el primero se realizó mediante PCA, es uno de los más comunes cuando se implementan sistemas multisensoriales, teniendo las clases establecidas, se llevó a cabo el análisis en el cual se ven claramente la agrupación de las distintas clases, partiendo de los frutos puros y pasando con las diferentes concentraciones (1 a 5ppm), esto corrobora la capacidad que tiene la nariz electrónica al acoplarla a un análisis de reconocimiento de patrones como PCA, para clasificar los datos de los frutos.

Otro método que va de la mano con las narices electrónicas, es el uso de redes neuronales artificiales, ya que estas también tienen la capacidad de generar la clasificación que estamos buscando, se utilizaron dos tipos de redes FNN y PNN,

con las cuales se observaron resultados con gran variación, el primer tipo FNN, tuvo un porcentaje de clasificación bajo en la validación, esto debido al tipo de datos que se manejó para el entrenamiento, ya que este tipo funciona especialmente con datos lineales, dado esto es necesario el uso de algoritmos que me optimicen el proceso, por otra parte, el tipo de red PNN, mostró un porcentaje mucho mayor en la validación, en el momento de clasificar los frutos con pesticida, pero sigue siendo un porcentaje bajo comparado con otros métodos de clasificación.

El último método que se probó para el reconocimiento de patrones fue la regresión de mínimos cuadrados parciales, con este método se esperaba además de clasificar los frutos con los pesticidas, crear una regresión la cual pudiera ayudar a predecir la cantidad de pesticida presente, para realizar el entrenamiento y la validación, se utilizaron los datos obtenidos por PCA, los resultados fueron los esperados, se obtuvo una regresión capaz de clasificar y además de cuantificar la cantidad de pesticida presente en el fruto. Basados en trabajos anteriores del grupo de investigación, se corroboró que se puede clasificar la cantidad de pesticidas en frutos, pero no se había podido llevar a cabo un proceso para cuantificar dicha cantidad, a través de PLS se logró, teniendo porcentajes altos en la validación del método, lo que abre camino para muchos trabajos venideros, basados en PLS.

Conociendo los resultados de cada uno de los métodos y determinando su capacidad a la hora de generar la predicción sobre la cantidad de pesticida presente en el fruto, se verifica que una de las redes con las que se trabajó en este estudio, la red PNN muestra un buen resultado, teniendo una validación alta comparada con la FNN, sin embargo, si la comparamos con la regresión obtenida mediante PLS, se observan diferencias significativas, ya que las redes solo me están dando la capacidad de clasificar y con un porcentaje no tan elevado de predicción en la validación del entrenamiento y los mínimos cuadrados parciales, además de tener la habilidad de clasificar, me cuantifican la concentración de pesticida presente en los frutos, con un porcentaje alto en la validación de la regresión, lo que me da un plus sobre las redes neuronales.

De la misma manera, el análisis de componentes principales tuvo la capacidad de clasificar los frutos con distintas concentraciones de pesticida, teniendo un buen resultado, ya que permitió separar todas las clases satisfactoriamente, no obstante, si se compara este método con PLS se observa que se limita solo a clasificar las clases pero no indica la cantidad de pesticida presente en el mismo, sin embargo el método de regresión por mínimos cuadrados parciales, si logra hacerlo, crea una regresión en el rango estudiado, que tiene la capacidad de predecir la cantidad de pesticida presente en el durazno, siendo así este el mejor de los métodos para la clasificación, porque además da el valor agregado de cuantificar.

Como se observó en el estado del arte las narices electrónicas sirven para detectar la presencia de pesticidas en frutos como la fresa, sin embargo, no se había realizado la detección de estos en el durazno, dado esto y basado en trabajos previos donde se implementó una nariz electrónica, donde se calcularon cuantitativamente los índices de calidad de este fruto y una variedad de hongos, dio base para que se realizara la investigación, la cual corroboro, que el sistema multisensorial tiene la capacidad de diferenciar un fruto control (puro) y uno con la presencia de pesticida, además cuenta con el valor agregado de poder cuantificar el pesticida presente en el durazno con la implementación de mínimos cuadrados parciales.

7 Conclusiones

Los sensores químico resistivos, evidenciaron una respuesta satisfactoria a los volátiles presentes en el durazno, fruto objetivo del trabajo, además mostraron la facultad de diferenciar el fruto control (puro) y con la presencia de distintas concentraciones de pesticida, por ende también son propicios para detectar los volátiles provenientes del pesticida.

Se diseñó una metodología para adquirir los datos necesarios para los posteriores análisis, la cual planteó, primero la impregnación de manera controlada el pesticida al fruto en distintas concentraciones en el rango de 1 a 6 ppm, segundo la adquisición de datos, mediante la nariz electrónica, con los siguientes tiempos característicos: concentración del fruto (4 minutos), medición a través de los sensores químico-resistivos (5 minutos) y tercero la adquisición y procesamiento de las señales eléctricas (4 minutos).

Con la data adquirida, se llevaron a cabo los análisis de reconocimiento de patrones PCA y PLS, el primero mostró la capacidad de diferenciar el fruto control, de uno con la presencia de pesticida y a su vez generó una clasificación satisfactoria del durazno con diferentes concentraciones de pesticida en el rango establecido.

El análisis PLS, igualmente que PCA, pudieron clasificar los diferentes tipos de muestras y además generó una regresión con un coeficiente de determinación R^2 de 0,9627, la cual permitió cuantificar el pesticida presente en el durazno, el último método que se utilizó para el análisis, fue una técnica de inteligencia artificial, en la cual se crearon una redes neuronales, una de ellas (PNN) tuvo la capacidad de clasificar los frutos con diferentes concentraciones, con un porcentaje en la validación de 71,43%.

Los sistemas de inteligencia artificial, como el análisis mediante PCA, son aptos para la clasificación del fruto control y con diferentes concentraciones de

pesticidas, a su vez el método de reconocimiento de patrones PLS, fue el que mejores resultados evidenció a través de la investigación, debido a que logró la clasificación mencionada y además, fue el único que cuantifica la presencia de pesticida en el rango establecido, evidenciando la eficiencia que tiene al realizar este proceso.

8 Trabajos futuros

Basados en este trabajo, se pueden derivar varias investigaciones, una de ellas es llevar a cabo una profundización de este trabajo donde, tomando como base el éxito al cuantificar mediante el método de mínimos cuadrados parciales, cambiando los sensores en la nariz electrónica, por unos que tengan mejor capacidad de detectar los volátiles presentes en el durazno y así tener mejor resultados en la regresión, para poder crear una metodología para la cuantificación de pesticidas y su posterior validación con método analítico estandarizado.

A su vez ampliar la cantidad de pesticidas con los cuales se va a realizar el análisis en el fruto, ya que al durazno en su cultivo le impregnan de varios tipos para evitar diferentes enfermedades y plagas, de esta manera tener disponible un método de fácil acceso para los agricultores y que su manejo no sea complicado, para que el durazno cumpla con las condiciones mínimas de calidad para la exportación según la global GAP (Good Agricultural Practice) de Europa y de esta manera potenciar el desarrollo regional.

De la misma manera se puede variar el fruto de estudio, crear las curvas de predicción y validación para cada uno de ellos con los pesticidas correspondientes, ya que todos los utilizan de manera indiscriminada, para evitar las enfermedades y las plagas del fruto, poniendo en riesgo la salud del agricultor y de los consumidores, también se ve afectado el medio ambiente y no hay progreso en el sector por no cumplir con los niveles mínimos de pesticida que pide el mercado y por ende el producto inocuo que exigen las buenas prácticas agrícolas.

Otro posible estudio que parte de esta investigación es cuantificar los índices de calidad presentes en el momento de cosechar el cultivo, tanto del durazno, como de otros productos agrícolas en la región, de esta manera se pueden cambiar las formas de cultivar para que se tenga cada vez, un mejor fruto que pueda competir nacional e internacionalmente, esto se puede llevar a cabo utilizando los sensores de la nariz electrónica para cuantificar estos índices previamente establecidos con

un método estándar y contar con un método menos destructivo de la muestra y que dé resultados óptimos.

Por último se pueden realizar investigaciones en las cuales utilicemos una nariz electrónica con una matriz de sensores aptos para detectar la presencia de enfermedades en los frutos, como hongos, con los datos resultantes de los sensores determinar si se pueden clasificar diversos tipos de hongos, y de observar un resultado satisfactorio, poder cuantificar las colonias de las mismas.

9 Referencias

- Alister, C., Araya, M., Becerra, K., Volosky, C., Saavedra, J., & Kogan, M. (2018). Industrial prune processing and its effect on pesticide residue concentrations. *Food Chemistry*, 268, 264–270. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.090>
- Benedetti, S., Buratti, S., Spinardi, A., Mannino, S., & Mignani, I. (2008). Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life. *Postharvest Biology and Technology*, 47(2), 181–188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2007.06.012>
- Berg, H., & Tam, N. T. (2018). Decreased use of pesticides for increased yields of rice and fish-options for sustainable food production in the Mekong Delta. *Science of The Total Environment*, 619–620, 319–327. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.062>
- Boeker, P. (2014). On ‘Electronic Nose’ methodology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 2–17. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.087>
- Bona, E., Março, P. H., & Valderrama, P. (2018). Chapter 4 - Chemometrics Applied to Food Control. In A. M. Holban & A. M. B. T.-F. C. and B. Grumezescu (Eds.), *Handbook of Food Bioengineering* (pp. 105–133). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811445-2.00004-0>
- Carazo-Rojas, E., Pérez-Rojas, G., Pérez-Villanueva, M., Chinchilla-Soto, C., Chinchilla-Pampillo, J. S., Aguilar-Mora, P., ... Vryzas, Z. (2018). Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. *Environmental Pollution*, 241, 800–809. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.020>
- Chawla, P., Kaushik, R., Shiva Swaraj, V. J., & Kumar, N. (2018). Organophosphorus pesticides residues in food and their colorimetric detection. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.07.013>

- Cutillas, V., Galera, M. M., Rajski, Ł., & Fernández-Alba, A. R. (2018). Evaluation of supercritical fluid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for pesticide residues in food. *Journal of Chromatography A*, *1545*, 67–74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.02.048>
- da Costa Morais, E. H., Collins, C. H., & Jardim, I. C. S. F. (2018). Pesticide determination in sweet peppers using QuEChERS and LC–MS/MS. *Food Chemistry*, *249*, 77–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.092>
- Denghel, H., & Göen, T. (2018). Simultaneous assessment of phenolic metabolites in human urine for a specific biomonitoring of exposure to organophosphate and carbamate pesticides. *Toxicology Letters*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.07.048>
- Durán-Acevedo, C., Gualdron-Guerrero, O., & Hernández-Ordoñez, M. (2014). Nariz electrónica para determinar el índice de madurez del tomate de árbol (*Cyphomandra Betacea* Sendt). *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, *15*(3), 351–362. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1405-7743\(14\)70346-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1405-7743(14)70346-4)
- Georgiadis, N., Tsarouhas, K., Tsitsimpikou, C., Vardavas, A., Rezaee, R., Germanakis, I., ... Kouretas, D. (2018). Pesticides and cardiotoxicity. Where do we stand? *Toxicology and Applied Pharmacology*, *353*, 1–14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.taap.2018.06.004>
- Ghasemi-Varnamkhasti, M., Apetrei, C., Lozano, J., & Anyogu, A. (2018). Potential use of electronic noses, electronic tongues and biosensors as multisensor systems for spoilage examination in foods. *Trends in Food Science & Technology*, *80*, 71–92. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.07.018>
- Guida, Y. de S., Meire, R. O., Torres, J. P. M., & Malm, O. (2018). Air contamination by legacy and current-use pesticides in Brazilian mountains: An overview of national regulations by monitoring pollutant presence in pristine areas. *Environmental Pollution*, *242*, 19–30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.061>
- Khoshroo, A., Emrouznejad, A., Ghaffarizadeh, A., Kasraei, M., & Omid, M. (2018). Sensitivity analysis of energy inputs in crop production using artificial neural networks. *Journal of Cleaner Production*, *197*, 992–998. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.05.249>

- Lihuan, S., Liu, W., Xiaohong, Z., Guohua, H., & Zhidong, Z. (2017). Fabrication of electronic nose system and exploration on its applications in mango fruit (*M. indica* cv. Daininong) quality rapid determination. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *11*(4), 1969–1977. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9579-1>
- Liu, Q., Zhao, N., Zhou, D., Sun, Y., Sun, K., Pan, L., & Tu, K. (2018). Discrimination and growth tracking of fungi contamination in peaches using electronic nose. *Food Chemistry*, *262*, 226–234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.100>
- Loutfi, A., Coradeschi, S., Mani, D. G. K., Shankar, P., & Rayappan, J. B. B. (2015). Electronic noses for food quality: A review. *Journal of Food Engineering*, *144*, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.07.019>
- Lozano, J. (2006). New technology in sensing odors: From human to artificial noses. In *Floriculture, Ornamental and Plant Biotechnology: Advances and Topical Issues*.
- Mac Loughlin, T. M., Peluso, M. L., Etchegoyen, M. A., Alonso, L. L., de Castro, M. C., Percudani, M. C., & Marino, D. J. G. (2018). Pesticide residues in fruits and vegetables of the argentine domestic market: Occurrence and quality. *Food Control*, *93*, 129–138. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.05.041>
- Minas, I. S., Tanou, G., & Molassiotis, A. (2018). Environmental and orchard bases of peach fruit quality. *Scientia Horticulturae*, *235*, 307–322. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.01.028>
- Miranda, D, Fischer, G, & Carranza, C. (2013). *Los frutales caducifolios en Colombia: Situación actual, caracterización de sistemas de producción y plan de desarrollo* (Primera ed). Bogotá, Colombia: Sociedad Colombiana de Ciencias Hortícolas.
- Muñoz-Quezada, M. T., Lucero, B., Iglesias, V., Muñoz, M. P., Achú, E., Cornejo, C., ... Brito, A. M. (2016). Plaguicidas organofosforados y efecto neuropsicológico y motor en la Región del Maule, Chile. *Gaceta Sanitaria*, *30*(3), 227–231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gaceta.2016.01.006>
- Ortiz, J., & Gualdron, O. (2016). *Organochlorine screening using food in fresh an electronic nose*. <https://doi.org/10.1109/ET.2016.7753503>
- Ortiz, J., Gualdron, O., & Duran, C. (2015). *Detection of pesticide in the vesca fregaría*

- through an electronic nose. <https://doi.org/10.1109/Chilecon.2015.7404643>
- Ortiz, J., Gualdron, O., & Duran, C. (2016). Detection of pesticide in fruits using an electronic nose. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 10, 107–113.
- Pano-Farias, N. S., Ceballos-Magaña, S. G., Muñoz-Valencia, R., Jurado, J. M., Alcázar, Á., & Aguayo-Villarreal, I. A. (2017). Direct immersion single drop micro-extraction method for multi-class pesticides analysis in mango using GC–MS. *Food Chemistry*, 237, 30–38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.030>
- Pinzón, E. H., Cruz Morillo, A., & Fischer, G. (2014). ASPECTOS FISIOLÓGICOS DEL DURAZNERO (*Prunus persica* [L.] BATSCH) EN EL TRÓPICO ALTO.: UNA REVISIÓN . *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica* , Vol. 17, pp. 401–411. scieloco .
- Plotka, J., Tobiszewski, M., Sulej, A. M., Kupska, M., Górecki, T., & Namieśnik, J. (2013). Green chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1307, 1–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.099>
- Qiu, S., & Wang, J. (2017). The prediction of food additives in the fruit juice based on electronic nose with chemometrics. *Food Chemistry*, 230, 208–214. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.011>
- Qiu, S., Wang, J., & Gao, L. (2015). Qualification and quantisation of processed strawberry juice based on electronic nose and tongue. *LWT - Food Science and Technology*, 60(1), 115–123. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.08.041>
- Reis, M. R. dos, Fernandes, F. L., Lopes, E. A., Gorri, J. E. R., & Alves, F. M. (2015). *Chapter 26 - Pesticide Residues in Coffee Agroecosystems* (V. R. B. T.-C. in H. and D. P. Preedy, Ed.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00026-7>
- Salama, A., & Saatchi, R. (2019). Probabilistic classification of quality of service in wireless computer networks. *ICT Express*, 5(3), 155–162. <https://doi.org/10.1016/J.ICTE.2018.09.001>
- Sanaeifar, A., ZakiDizaji, H., Jafari, A., & Guardia, M. de la. (2017). Early detection of contamination and defect in foodstuffs by electronic nose: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 97, 257–271.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.014>

Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). *Principios de análisis instrumental* (5 ed).

Wu, C.-C. (2017). Multiresidue method for the determination of pesticides in Oolong tea using QuEChERS by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, *229*, 580–587.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.081>

Xu, K., Wang, J., Wei, Z., Deng, F., Wang, Y., & Cheng, S. (2017). An optimization of the MOS electronic nose sensor array for the detection of Chinese pecan quality. *Journal of Food Engineering*, *203*, 25–31.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.01.023>

Xu, M., Wang, J., & Zhu, L. (2019). The qualitative and quantitative assessment of tea quality based on E-nose, E-tongue and E-eye combined with chemometrics. *Food Chemistry*, *289*, 482–489.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.080>

Zhang, H., Wang, J., Ye, S., & Chang, M. (2012). Application of Electronic Nose and Statistical Analysis to Predict Quality Indices of Peach. In *Food and Bioprocess Technology* (Vol. 5). <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0295-7>

Zhang, L., Li, H., & Kong, X.-G. (2019). Evolving feedforward artificial neural networks using a two-stage approach. *Neurocomputing*, *360*, 25–36.

<https://doi.org/10.1016/J.NEUCOM.2019.03.097>