

Universidad Pública de Navarra

Nafarroako Unibertsitate Publikoa

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS AGRÓNOMOS**

*NEKAZARITZAKO INGENIARIEN
GOI MAILAKO ESKOLA TEKNIKO*

EVALUACIÓN DE LA TEXTURA EN PATATA MEDIANTE TECNOLOGÍA NIRS

presentado por

Jose Miguel Eguillor Mutiloa

aurkeztua

Directores:

Jesús Mangado Ederra

y

Ainara López Maestresalas

**INGENIERO TÉCNICO AGRÍCOLA EN HORTOFRUTICULTURA Y
JARDINERIA**

**NEKAZARITZAKO INGENIARI TEKNIKO BARATZEZAINZA,
FRUTAGINTZA ETA LOREZAINZA BEREZITASUNA**

Septiembre, 2016

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA

(Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos)

Departamento de Proyectos e Ingeniería Rural

JESÚS MANGADO EDERRA y AINARA LÓPEZ MAESTRESALAS certifican que el trabajo fin de carrera titulado “Evaluación de la textura en patata mediante tecnología NIRS” que presenta el alumno Jose Miguel Eguillor Mutiloa, ha sido realizado en este departamento bajo nuestra dirección, autorizando su presentación al efecto de optar al título de ingeniero técnico agrícola en Hortofruticultura y Jardinería.

Pamplona, 14 de Septiembre de 2016

Fdo.: Dr. Jesús Mangado Ederra

Fdo.: Dra. Ainara López Maestresalas

Fdo.: Jose Miguel Eguillor Mutiloa

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	5
ÍNDICE DE FIGURAS	6
RESUMEN	9
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	11
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1. IMPORTANCIA DEL CULTIVO DE LA PATATA	13
2.1.1. ORIGEN DEL CULTIVO DE LA PATATA.....	13
2.1.2. IMPORTANCIA ECONÓMICA DEL CULTIVO DE LA PATATA.....	13
2.1.3. IMPORTANCIA DE LA PATATA PARA LA INDUSTRIA	24
2.2. CALIDAD DE LOS TUBÉRCULOS.....	25
2.2.1. TEXTURA.....	26
2.3. TECNOLOGÍA NIRS.....	27
2.3.1. BASES TEÓRICAS.....	27
2.3.2. INSTRUMENTACIÓN	29
2.3.3. QUIMIOMETRÍA Y ANÁLISIS MULTIVARIANTE	30
2.3.4. ANÁLISIS CUANTITATIVO	31
2.4. APLICACIONES NIRS EN LA EVALUACIÓN DE LA TEXTURA EN PATATA.....	34
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
3.1. MATERIAL Y EQUIPOS EMPLEADOS	36
3.1.1. MATERIAL VEGETAL.....	36
3.1.2. TEXTURÓMETRO	38
3.1.3. EQUIPO NIRS	39
3.2. DISEÑO DEL EXPERIMENTO.....	40
3.2.2. PROTOCOLO	41
3.3. ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO.....	43
3.3.1. REGRESIÓN PLS.....	43

3.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1. ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO: REGRESIÓN PLS.....	49
4.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO: COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE PEARSON	62
5. CONCLUSIONES	64
6. BIBLIOGRAFÍA	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales cultivos alimentarios a nivel mundial en el año 2014.....	13
Tabla 2. Producción de patata por regiones 2014 (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014e)).	15
Tabla 3. Principales países productores de patata en 2014 (Elaboración propia. Fuente: (FAO, 2014e)).	17
Tabla 4. Producción de patata en España en el año 2013 (Elaboración propia. Fuente: MAGRAMA (2014)).	21
Tabla 5. Variedades de patata ensayadas (Origen: NEIKER Arkaute, Álava).....	36
Tabla 6. Media y desviación estándar de los valores de fuerza máxima (N) y pendiente de la curva de carga (N/mm) del total de muestras de patata analizadas.	47
Tabla 7. Resultados de la validación cruzada y la predicción de los parámetros fuerza máxima (N) y pendiente de la curva de carga (N/mm) para los tubérculos en crudo.	49
Tabla 8. Correlaciones entre variables de acuerdo al coeficiente de correlación de Pearson (SPSS Statistics v.23).	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución del precio Importación-Exportación de patatas a nivel mundial (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014b)).....	14
Figura 2. Evolución de Población y Producción de Patata en el mundo (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014e)).	15
Figura 3. Producción de patata por regiones: producción (t) (a); superficie de producción (Ha) (b) (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014e)).	16
Figura 4. Variación del valor de la producción de patata en las regiones más productoras (millones \$) (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014d)).	16
Figura 5. Evolución suministro interno de patata por regiones (mil t) (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014a)).	17
Figura 6. Evolución consumo (kg/persona/año) por regiones (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014c)).	18
Figura 7. Evolución de la población, producción y consumo de patata en España (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014c)).	19
Figura 8. Evolución de la producción y el rendimiento de la patata en España (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014b)).	19
Figura 9. Evolución del suministro de patata en España (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014b)).	20
Figura 10. Evolución semanal del precio medio a la producción en España (€/100kg) (Elaboración propia. Fuente: MAGRAMA (2016)).	21
Figura 11. Porcentaje de producción por Comunidades Autónomas (Elaboración propia. Fuente: MAGRAMA (2014)).	22
Figura 12. Producción (t) por comarcas de Navarra (Fuente: Departamento de Desarrollo Rural (2015a)).	23
Figura 13. Superficie (Ha) de producción y rendimiento por comarcas de Navarra (Fuente: Departamento de Desarrollo Rural (2015b)).	23
Figura 14. Representación del espectro electromagnético (Fuente: www.processensors.com).	28
Figura 15. Muestras de patata de variedades de Clones de 2º año.	37

Figura 16. Equipos empleados para la caracterización de las muestras: Balanza de precisión Mettler Toledo SB16001 (a); Calibre digital Mahr 16ES (b).	37
Figura 17. Texturómetro TA-XT2.....	38
Figura 18. Texturómetro (TA-XT2): sonda de punción de acero inoxidable P/2N (a); Ensayo de punción sonda P/2N (b).	39
Figura 19. Espectrofotómetro: Analizador AOTF-NIR Luminar 5030 (a); .Esquema funcionamiento Espectrofotómetro Luminar 5030 (b).....	40
Figura 20. Diagrama de flujo del protocolo de trabajo.....	41
Figura 21. Espectros de reflectancia de las muestras de patata.....	46
Figura 22. Variables del ensayo de punción obtenidas para cada muestra. Ejemplo de una muestra de la variedad 365 perteneciente a Clones de 2º año.....	47
Figura 23. Espectros de reflectancia NIR tras aplicar los pretratamientos: MSC (a); MSC + 1ª derivada (b); SNV (c); SNV + 1ª derivada (d) y SNV + Detrend (e).	48
Figura 24. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable fuerza máxima para los datos pretratados con MSC + 1ª derivada.....	50
Figura 25. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la fuerza máxima con los pretratamientos MSC + 1ª derivada mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.....	51
Figura 26. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable fuerza máxima para los datos pretratados con SNV.....	52
Figura 27. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la fuerza máxima con el pretratamiento SNV mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.	53
Figura 28. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable fuerza máxima para los datos pretratados con SNV + 1ª derivada.	54
Figura 29. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la fuerza máxima con los pretratamientos SNV + 1ª derivada mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.....	54
Figura 30. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable pendiente de la curva de carga para los datos pretratados con MSC.....	55

Figura 31. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la pendiente de la curva con el pretratamiento MSC mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.	56
Figura 32. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable pendiente de la curva de carga para los datos pretratados con SNV.	57
Figura 33. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la pendiente de la curva con el pretratamiento SNV mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.	58
Figura 34. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable pendiente de la curva de carga para los datos pretratados con SNV + Detrend.	59
Figura 35. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la pendiente de la curva con el pretratamiento SNV + DT mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.	60

RESUMEN

Este Trabajo Fin de Carrera se centra en la posible utilidad de la tecnología NIRS para la determinación de la textura en patata, como parámetro indicador de la calidad tanto en tubérculos crudos como en cocidos.

En primer lugar, se ha realizado una aproximación a esta técnica mediante una revisión bibliográfica centrada en la tecnología NIRS y sus posibilidades predictivas en el ámbito de la textura, así como en los métodos más utilizados para su verificación y análisis. En la revisión se ha prestado atención a la importancia económica de este cultivo especialmente para la industria transformadora y a la relación que existe entre la textura y la calidad de los tubérculos. Además se ha realizado una revisión bibliográfica sobre cómo otros autores han evaluado la textura en patata mediante la tecnología NIRS combinada con otra serie de análisis destructivos.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo un estudio de investigación utilizando 175 muestras de patata de 39 variedades procedentes de un programa de mejora genética desarrollado por el Instituto Vasco de Investigación y Desarrollo Tecnológico NEIKER-Tecnalia. Tras la recepción, caracterización, identificación y conservación de los tubérculos, se procedió a medir el parámetro fuerza máxima de punción para una velocidad y profundidad de desplazamiento determinadas, utilizando el texturómetro TA-XT2 y se calculó el parámetro pendiente de la curva de carga para cada una de las muestras. Este proceso se llevó a cabo tanto en los tubérculos crudos como tras su cocción. Previamente a la cocción, se tomaron los espectros de reflectancia NIR de forma individual para cada tubérculo crudo en el rango 1100-2300nm y con un intervalo de 2nm.

El tercer paso ha consistido en el análisis quimiométrico de los datos. Para ello se ha realizado un análisis de regresión PLS aplicando diferentes pretratamientos para la predicción de los parámetros del ensayo de punción mediante los datos espectrales. En estos análisis se han obtenido unos coeficientes de determinación de 0,61 a 0,68 con unos errores de predicción (RMSEP) entre 0,055 y 1,115. Finalmente, se ha realizado un análisis de correlación de Pearson entre los parámetros del ensayo de punción para las muestras en crudo y en cocido.

Entre las principales conclusiones de este estudio destacan, la confirmación del potencial de la tecnología NIRS para realizar análisis de forma rápida y no destructiva que permitan evaluar de forma aproximada la textura en patatas crudas, y la posibilidad de incluir los modelos de predicción en programas de mejora genética en patatas centrados en el estudio de la firmeza.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La patata (*Solanum tuberosum* L.) es uno de los cultivos de uso alimentario más importantes y extendidos a nivel mundial por detrás de caña de azúcar, maíz, arroz y trigo (FAO, 2014e).

Desde su aprovechamiento en la América precolombina hasta la actualidad (Rodríguez, 2010), los factores que han favorecido la utilización de estos tubérculos son su gran aporte nutricional (Ferne y Willmitzer, 2001), la relativa sencillez de su cultivo y su gran variabilidad genética que facilita su mejora y adaptación a distintos medios y diferentes usos (Ruiz de Galarreta *et al.*, 2015; Spooner y Hetterscheid, 2006).

A lo largo de la historia, este tubérculo se ha utilizado en agricultura de subsistencia, para alimentación del ganado, en consumo directo o como producto elaborado de la industria alimentaria (Burton, 1989; López *et al.*, 2013). Al igual que sus aprovechamientos, las medidas culturales y de almacenaje, el rendimiento en cosecha, las variedades utilizadas y su distribución, han experimentado una gran evolución (Burton, 1989).

En la actualidad, los diferentes modelos de producción se adecuan a los gustos y exigencias del mercado, y este a su vez recoge las demandas de la industria transformadora, por un lado, y de los consumidores de patata fresca por otro (Wang y Kays, 2003). Mientras que los consumidores demandan una mayor calidad organoléptica y nutricional (Kays, 1999), las industrias exigen tubérculos uniformes y en correcto estado sanitario, de maduración y conservación.

Para evaluar la calidad de los tubérculos de acuerdo a las exigencias del mercado, se analizan parámetros de calidad como tamaño, forma, color, sabor, composición y textura, mediante análisis físico-químicos de diferentes tipos (Taylor *et al.*, 2007). Concretamente la textura es una de las características más importantes para la aceptación del producto por parte del consumidor, estando relacionada con diferentes factores como el estado sanitario y de conservación, la composición bioquímica del tubérculo o su apariencia, por lo que los análisis texturales también resultan importantes para la industria (Bourne, 2002; McGregor, 2007).

Tradicionalmente, la textura se ha evaluado contrastando análisis sensoriales con ensayos de compresión y punción, siendo este último el método más efectivo. Sin embargo, ambos son métodos destructivos que imposibilitan el aprovechamiento de los tubérculos analizados y además son relativamente costosos temporal y económicamente. Debido a ello, se hace patente la necesidad de evaluar la textura mediante técnicas no destructivas que sean, además, rápidas y eficientes (Alvarez *et al.*, 2002).

En este ámbito, la espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIRS), ha demostrado a lo largo de los años tener un gran potencial para la evaluación de los distintos parámetros de calidad en diversos productos agroalimentarios (Magwaza *et al.*, 2012).

Por todo lo descrito anteriormente, el objetivo de este trabajo es verificar la viabilidad de la tecnología NIRS en la evaluación de la textura de diferentes tubérculos de patata de manera rápida, sostenible y no invasiva.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. IMPORTANCIA DEL CULTIVO DE LA PATATA

2.1.1. ORIGEN DEL CULTIVO DE LA PATATA

Las patatas cultivadas, están actualmente recogidas bajo la denominación *Solanum Tuberosum* L., en la que se agrupan un sinnúmero de cultivares de diversa procedencia y gran variabilidad genética (Spooner y Salas, 2006), pertenecientes a la familia de las solanáceas (*Solanaceae*). Su domesticación se remonta a Los Andes hace 6.000-10.000 años (Spooner y Hetterscheid, 2006), desde donde los colonizadores españoles la llevaron a Europa extendiéndose posteriormente por todo el mundo (Rodríguez, 2010).

Se trata de una planta de porte herbáceo que produce estolones como forma de propagación vegetativa, cuyo engrosamiento en condiciones favorables da lugar a tubérculos de gran valor nutritivo (Fernie y Willmitzer, 2001).

Debido a esta aptitud alimentaria y a la sencillez de su cultivo (Burton, 1989), se propaga de manera vegetativa para el aprovechamiento alimentario de sus tubérculos desde hace siglos (Ruiz de Galarreta *et al.*, 2015).

2.1.2. IMPORTANCIA ECONÓMICA DEL CULTIVO DE LA PATATA

Como se ha mencionado anteriormente, la patata es uno de los cultivos alimentarios más importantes a nivel mundial, con una producción que en 2014 superó los 385 millones de toneladas situándose por detrás de la caña de azúcar, maíz, arroz y trigo (FAO, 2014e). Actualmente, se cultiva en más de 160 países. Sin embargo, la superficie dedicada a su cultivo es relativamente pequeña y apenas ha variado durante los últimos 50 años (FAO, 2014e), por lo que su importancia productiva se debe más a su alto rendimiento, entre 4 y 7 veces superior (de media) al de los cereales.

Tabla 1. Principales cultivos alimentarios a nivel mundial en el año 2014.

	Caña de Azúcar	Maíz	Arroz	Trigo	Patata
Producción (millón t)	1.900	1.022	741	729	385
Superficie (millón Ha)	27	183	163	222	19
Rendimiento (t/Ha)	69,90	5,57	4,54	3,29	20,05

Fuente: FAO (2014e)

El alto rendimiento y la sencillez de su cultivo, han propiciado que adquiriera especial importancia en los países más desfavorecidos económicamente, como alimento base (Low *et al.*, 2015; Scott y Suarez, 2012). Al mismo tiempo, la volatilidad de los precios de producción (comparados con los cereales), y los cambios en las tendencias de consumo en los países desarrollados durante las últimas décadas, han provocado que los productores comerciales tradicionales hayan orientado su producción a la industria, ya que proporciona valor añadido al producto y diversifica sus usos (McGregor, 2007).



Figura 1. Evolución del precio Importación-Exportación de patatas a nivel mundial (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014b)).

En la figura 1 se puede apreciar cómo se han ido reduciendo las diferencias entre los precios de exportación e importación de la patata fresca, y la volatilidad de los precios al productor.

2.1.2.1. IMPORTANCIA ECONÓMICA EN EL MUNDO

Como puede apreciarse en la figura 2, pese al constante crecimiento de la población a lo largo del último medio siglo, la producción mundial de patata se mantuvo constante hasta finales de los 90, cuando comenzó a crecer. También, se aprecia que en todo ese periodo la superficie cultivada total apenas ha variado, sugiriendo que no se han añadido nuevas zonas de cultivo si no que las que desaparecieron, se remplazaron por otras nuevas o viceversa.

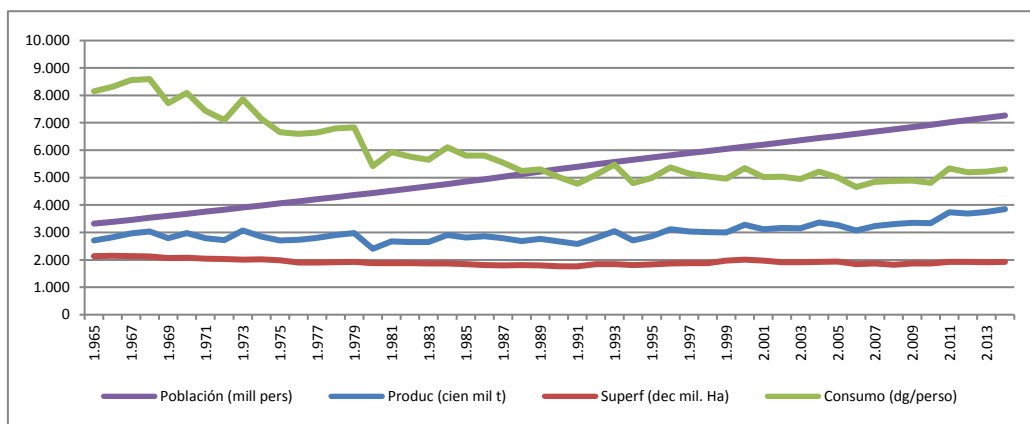


Figura 2. Evolución de Población y Producción de Patata en el mundo (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014e)).

El dato que sufre una variación más significativa en la figura 2 es el consumo per cápita que se desploma hasta los años 90. Al relacionarlo con el aumento de la población parece indicar que dicho consumo podría mantenerse en algunas zonas hasta esa fecha, pero se veía diluido en el total por el aumento constante de la población.

Tabla 2. Producción de patata por regiones 2014 (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014e)).

	Producción (t)	Superficie (Ha)	Rendimiento (t/Ha)
Mundo	385.074.114	19.204.609	20,05
África	29.478.923	1.982.186	14,87
América	42.632.899	1.600.480	26,64
Norteamérica	24.646.800	564.362	43,67
Centroamérica	2.369.357	90.878	26,07
Caribe	173.202	8.436	20,53
Sudamérica	15.443.540	936.804	16,49
Asia	188.732.501	9.969.284	18,93
Europa	122.617.713	5.613.462	21,84
Oceanía	1.612.079	39.198	41,13

En la tabla 2 se aprecia la relación directa que existe entre las regiones más desarrolladas como Europa, América del Norte y Oceanía y la mayor tasa de rendimiento, llegando incluso a doblar y triplicar los rendimientos de las regiones más desfavorecidas como África o América del Sur.

En 2014, la producción mundial superó los 385 millones de toneladas. Como se aprecia en las figuras 3a y 3b, más del 80% de esta producción se reparte entre Asia (49%) y Europa (32%), seguidos por América y África.

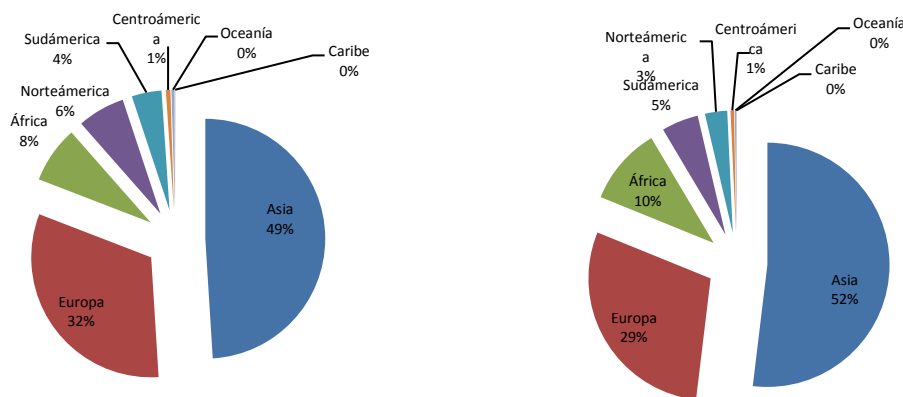


Figura 3. Producción de patata por regiones: producción (t) (a); superficie de producción (Ha) (b) (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014e)).

En la figura 4 se observa cómo a lo largo de los últimos veinte años las regiones más desfavorecidas y pobladas como Asia y África han incrementado la producción, llegando a doblarla en el caso de África. Al mismo tiempo, la producción en Europa se ha desplomado. Parece claro que el desplome de la producción en los países más desarrollados se debe a la medranza económica que han experimentado durante los últimos años ligada al cambio en los hábitos de consumo. De la figura 4 se deduce que aquellos países con mayor producción después de la segunda guerra mundial probablemente a causa de la escasez de alimentos (Europa y su proveedor Norteamérica), redujeron su producción cuando llegó la época de bonanza.

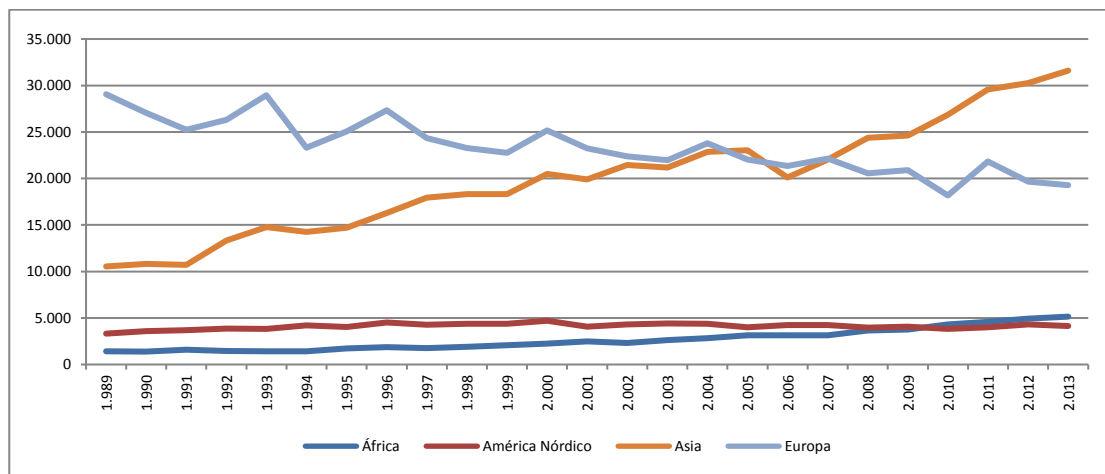


Figura 4. Variación del valor de la producción de patata en las regiones más productoras (millones \$) (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014d)).

Pese a las disminuciones de producción de Europa y Norteamérica, el valor de dichas producciones se redujo en menor medida, lo que indica que su valor por unidad fue aumentando, de forma análoga a lo que ha sucedido en Asia o África.

Tabla 3. Principales países productores de patata en 2014 (Elaboración propia. Fuente: (FAO, 2014e)).

País	Producción (t)	Superficie (Ha)	Rendimiento (t/Ha)
China	96.136.320	5.647.000	17,02
India	46.395.000	2.024.000	22,92
Federación de Rusia	31.501.354	2.101.461	14,99
Ucrania	23.693.350	1.342.800	17,64
Estados Unidos de América	20.056.500	425.370	47,15
Alemania	11.607.300	244.800	47,42
Bangladesh	9.435.150	495.790	19,03
Francia	8.054.500	168.000	47,94
Polonia	7.689.180	276.927	27,77
Países Bajos	7.100.258	155.502	45,66
Total	267.948.627	13.189.593	20

Como se muestra en la tabla 3, los países más desarrollados como Estados Unidos, Alemania, Francia y los Países Bajos tienen rendimientos muy superiores al resto, aunque teniendo en cuenta la producción en cantidad, los países que copan el primer puesto en la lista tienen grandes poblaciones y/o están en vías de desarrollo. Esto sugiere el cambio de rol que está teniendo la patata, especialmente en Asia, pasando a ser un alimento cada vez más utilizado en la alimentación básica debido probablemente al aumento del precio de los cereales (base de su alimentación tradicional).

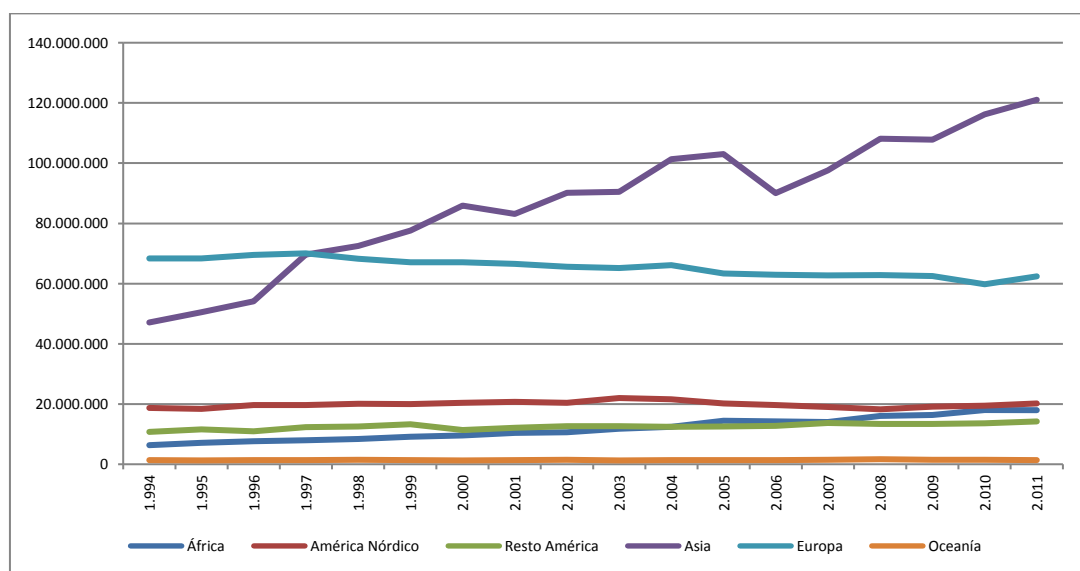


Figura 5. Evolución suministro interno de patata por regiones (mil t) (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014a)).

La figura 5 corrobora que tanto África como Asia están aumentando su consumo interno de patata como fuente de alimentación básica.

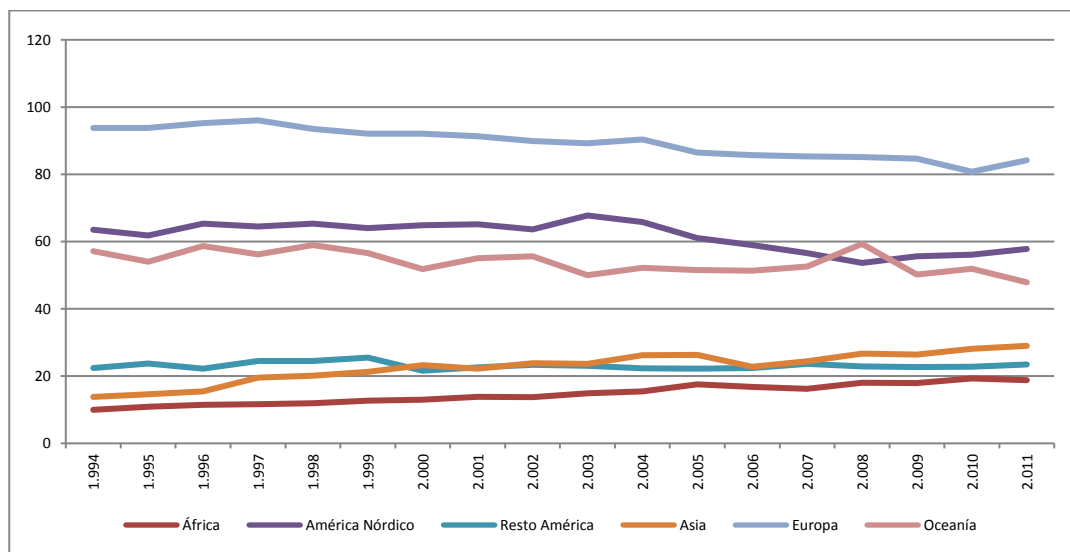


Figura 6. Evolución consumo (kg/persona/año) por regiones (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014c)).

La figura 6 muestra cómo la reducción en el consumo per cápita de patata en Europa y Oceanía ha rondado el 15 por ciento mientras que en América del Norte apenas se ha reducido. Esta reducción en Europa puede deberse a un cambio de tendencia alimentaria en los últimos años basada en un descenso en el consumo de hidratos de carbono (McGregor, 2007).

2.1.2.2. IMPORTANCIA ECONÓMICA EN ESPAÑA

En la figura 7 muestra la evolución en paralelo de las curvas de producción y consumo en España, indicando la conexión entre la abundante producción y el alto consumo de este tubérculo en nuestro país. Desde de los años 90 el consumo se ha reducido casi un 40% y la producción ha experimentado un descenso similar, coincidiendo con los años de mayor bonanza económica, en sintonía con lo que ha sucedido en el resto de Europa.

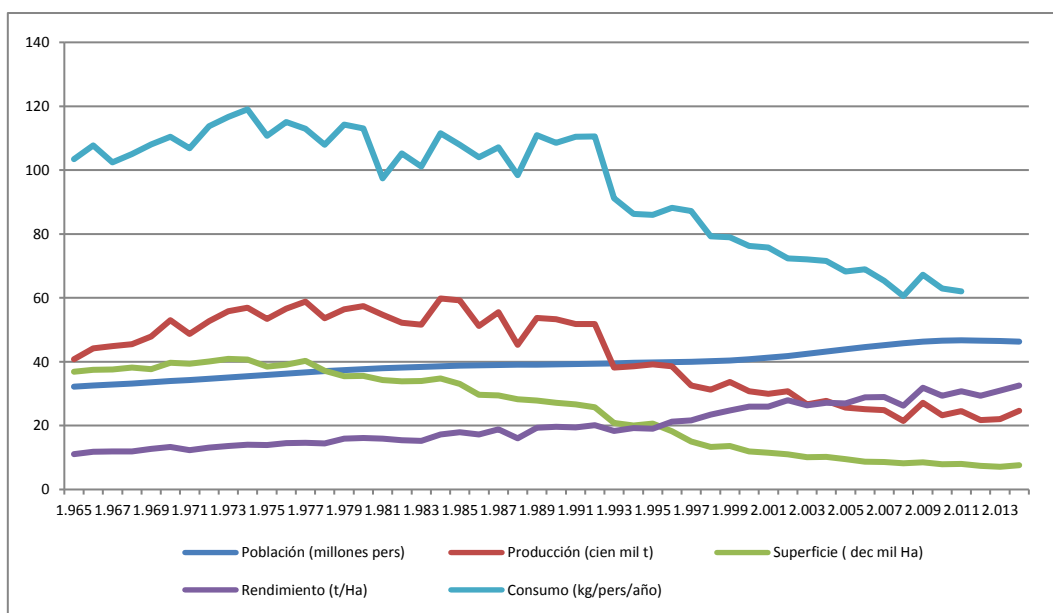


Figura 7. Evolución de la población, producción y consumo de patata en España (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014c)).

También puede apreciarse la evolución casi en paralelo del rendimiento y la población hasta 1990, lo que explica por qué pese a la gran demanda interna y al aumento poblacional, se produjo un fuerte descenso en la superficie cultivada. Puede observarse además, que la superficie cultivada y el rendimiento han sufrido en todo el periodo una variación inversamente proporcional, así la producción ha disminuido de 4 a 2 millones de toneladas mientras que el rendimiento ha aumentado de 10 a 30 t/Ha.

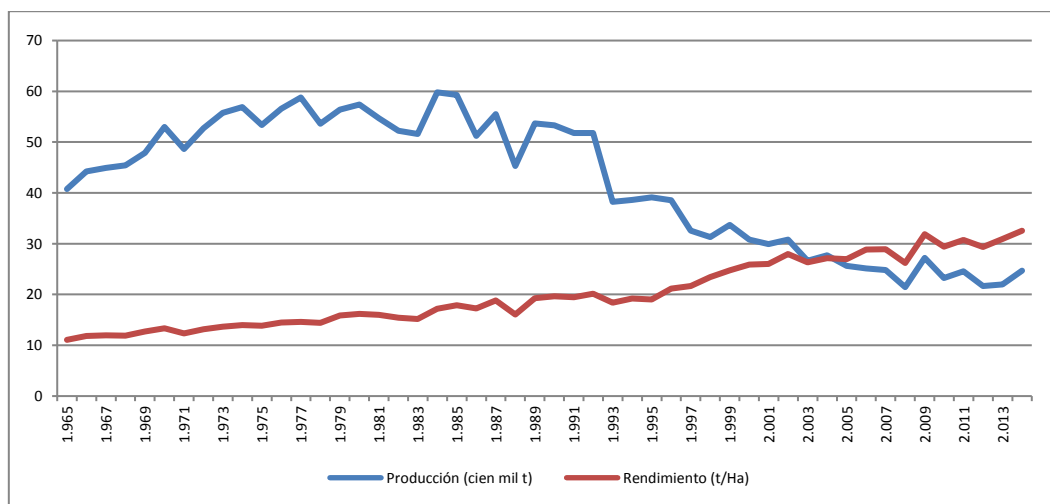


Figura 8. Evolución de la producción y el rendimiento de la patata en España (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014b)).

En la figura 8 se aprecia cómo el aumento del rendimiento durante el último medio siglo ha sido del 200% con una tasa anual casi constante del 4%, mientras que la producción ha sufrido un gran descenso. De esta tendencia puede deducirse que el gran descenso de la producción ha

vido consecuencia de la reducción del consumo interno, y a su vez, el descenso de la superficie cultivada se ha debido tanto a la reducción de la producción como al aumento del rendimiento del cultivo.

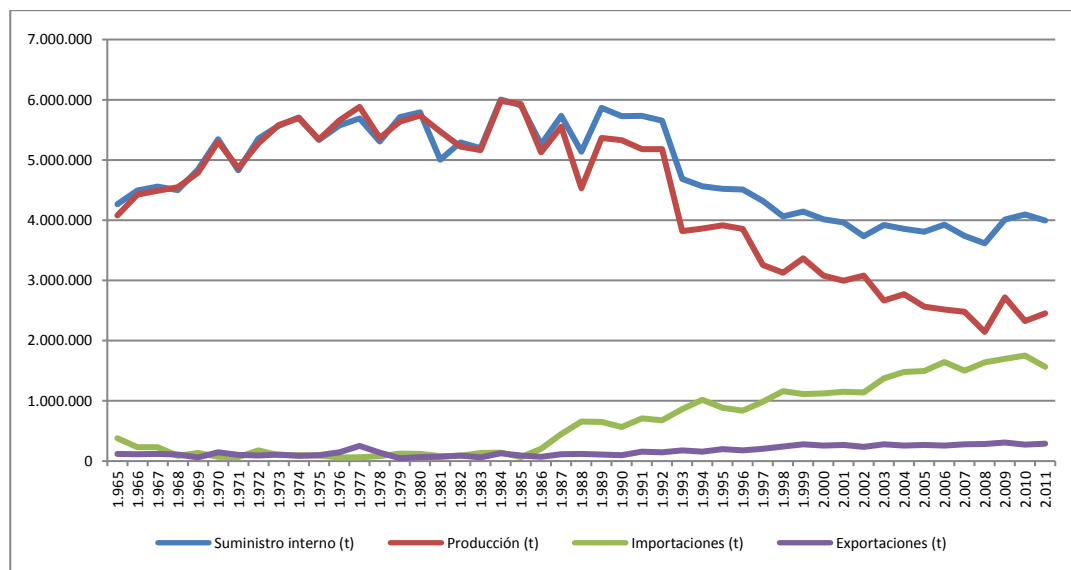


Figura 9. Evolución del suministro de patata en España (Elaboración propia. Fuente: FAO (2014b)).

En la figura 9 se ve cómo a partir de la segunda mitad de los años 80, el descenso en la producción no sólo está ligado al descenso del consumo, sino también al aumento de las importaciones que han pasado a proporcionar casi el 50% de la patata consumida en 2011. Esta situación puede proporcionar una explicación al desequilibrio que ha experimentado el mercado de la patata en España desde los años 80, que ha dado lugar a una gran fluctuación de los precios al productor dificultando la viabilidad del cultivo de este tubérculo.

Además, resulta significativo que aunque el nivel de las exportaciones ha aumentado de manera constante en los últimos 30 años, nunca ha llegado a alcanzar un peso importante en el balance comercial de este tubérculo en España.

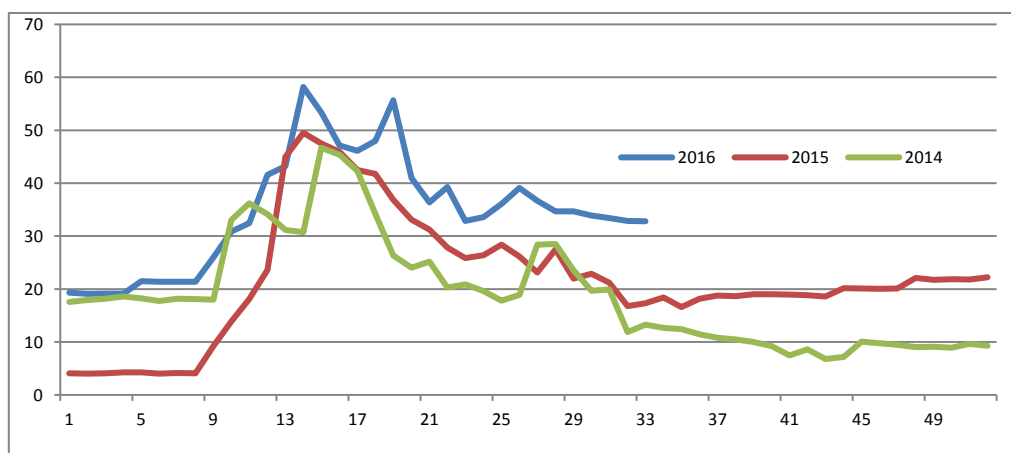


Figura 10. Evolución semanal del precio medio a la producción en España (€/100kg) (Elaboración propia. Fuente: MAGRAMA (2016)).

En la figura 10 se observa la gran oscilación de los precios pagados al productor en España a lo largo del año a causa de la oferta/demanda del mercado, que hace que las producciones más tempranas tengan mejor remuneración. Durante los tres últimos años el precio máximo anual se alcanza entre los meses de abril y mayo con fuertes descenso del precio al final de este periodo, castigando las producciones más tardías.

Tabla 4. Producción de patata en España en el año 2013 (Elaboración propia. Fuente: MAGRAMA (2014)).

COMUNIDAD AUTÓNOMA	Producción (t)	Superficie (Ha)	Rendimiento (t/Ha)
Castilla y León	973.454	20.699	47,03
Galicia	535.166	20.259	26,42
Andalucía	320.116	10.845	29,52
Murcia	175.017	5.164	33,89
Canarias (1)	104.645	5.288	19,79
La rioja	74.620	1.528	48,84
Castilla la mancha	66.448	2.394	27,76
Valencia	61.046	2.160	28,26
Baleares	60.445	1.565	38,62
País Vasco	52.549	1.650	31,85
Extremadura	38.913	982	39,63
Cataluña	25.881	1.177	21,99
Principado de Asturias	22.220	1.010	22,00
Navarra	13.826	537	25,75
Aragón	10.354	329	31,47
Cantabria	7.000	280	25,00
Madrid	2.230	89	25,06
España	2.543.930	75.956	33,49

La distribución de la producción de patata española (figura 11) se concentra sobre todo en Castilla y León (38%), Galicia (21%), Andalucía (13%) y Canarias (4%) que reúnen más de tres cuartas partes de la producción nacional. Llamen la atención las diferencias en cuanto al rendimiento de dos importantes regiones productoras como son Canarias y Castilla y León, posiblemente ligadas a diferencias en el modelo productivo.

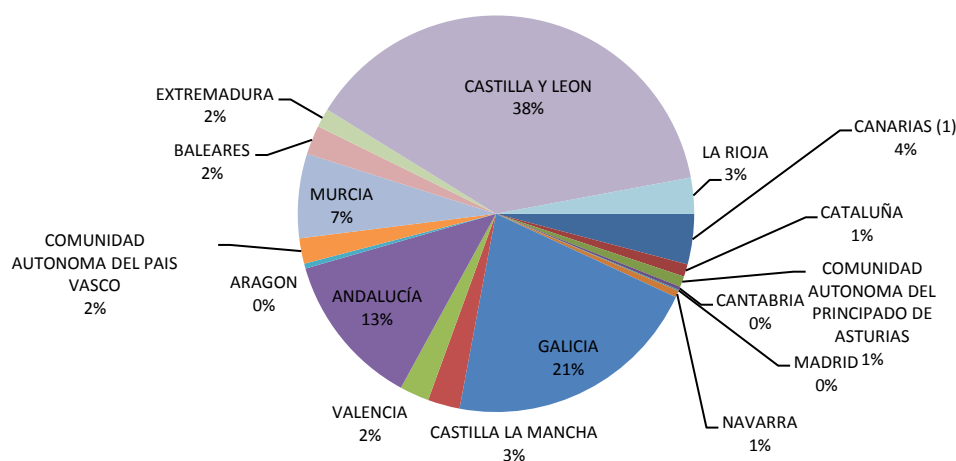


Figura 11. Porcentaje de producción por Comunidades Autónomas (Elaboración propia. Fuente: MAGRAMA (2014)).

2.1.2.3. IMPORTANCIA ECONÓMICA EN NAVARRA

Como puede verse en la figura 12, la producción de patata en Navarra ha descendido durante los últimos 15 años en todas las comarcas agrarias, con un descenso del 50% para el global de la Comunidad Foral (Figura 12). Resulta de especial relevancia la disminución en la zona de Pirineos (1/3) y Nord Occidental (1/6) respecto al año 2000. En la actualidad la producción se concentra en su gran mayoría en Ribera alta-Aragón (5203 t), Tierra Estella (2672 t) y Pirineos (2336 t).

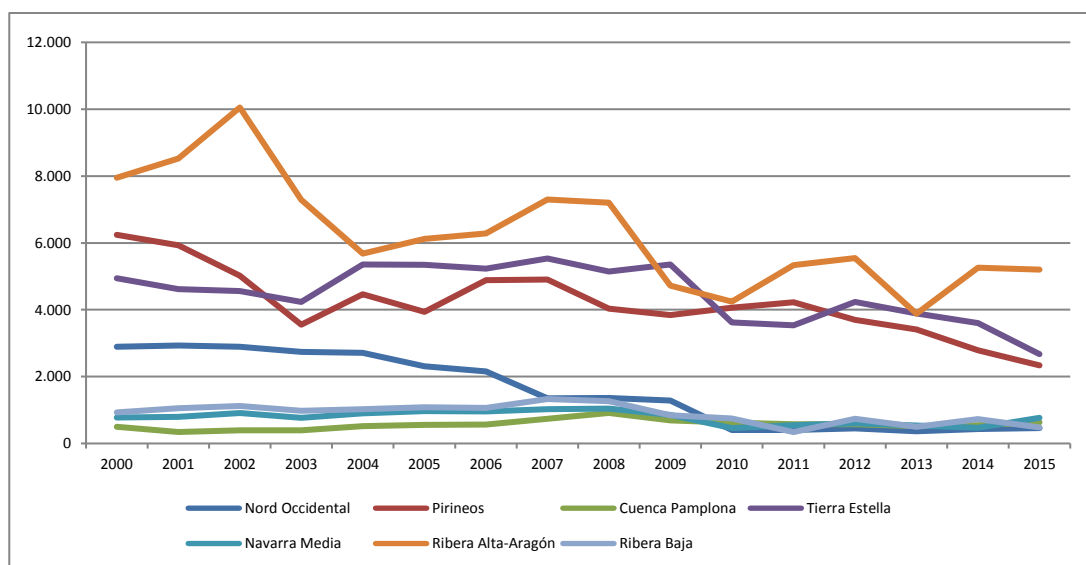


Figura 12. Producción (t) por comarcas de Navarra (Fuente: Departamento de Desarrollo Rural (2015a)).

En la figura 13 se aprecia como la superficie cultivada (Ha) y la producción (t) se han reducido prácticamente a la mitad durante los últimos 15 años mientras que el rendimiento ha aumentado de 22 a 27 (t/Ha). Dicho rendimiento sigue siendo bastante inferior al de otras autonomías (tabla 4) pero en el entorno de la media española.

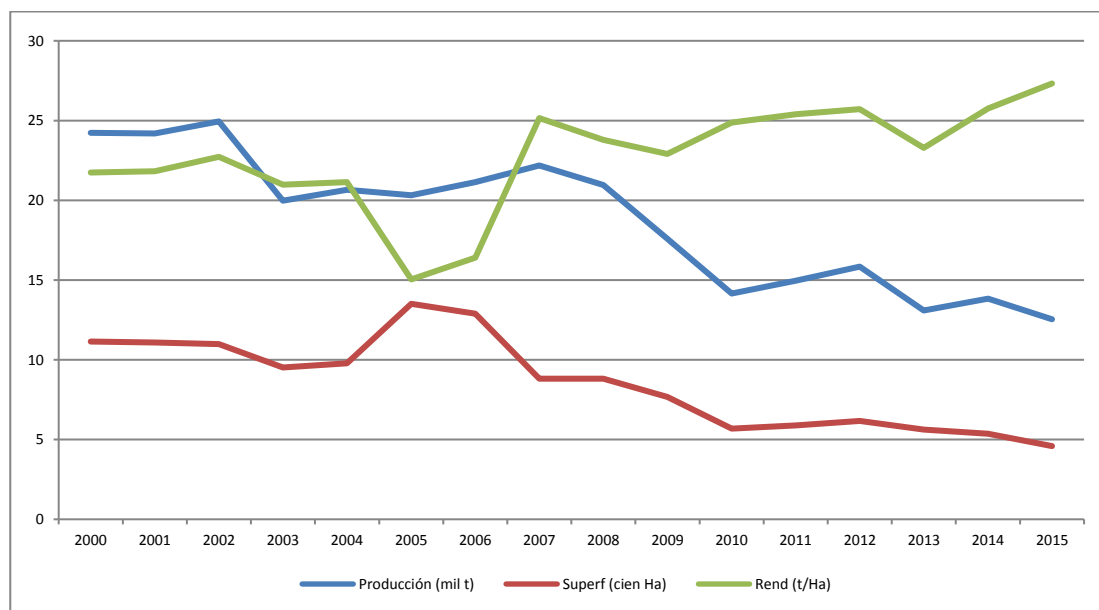


Figura 13. Superficie (Ha) de producción y rendimiento por comarcas de Navarra (Fuente: Departamento de Desarrollo Rural (2015b)).

2.1.3. IMPORTANCIA DE LA PATATA PARA LA INDUSTRIA

La primera utilización de la patata por parte de la industria alimentaria fue en Estados Unidos a finales del siglo XIX. Sin embargo, no fue hasta después de la Segunda Guerra Mundial, gracias a los avances tecnológicos derivados del conflicto y las modas culinarias importadas de Europa, cuando se desarrolló esta industria con carácter comercial (McGregor, 2007). A partir de entonces el sector creció, expandiéndose primero en el país y luego en el resto de países desarrollados impulsado por el desarrollo de los alimentos precocinados, transformando las patatas frescas en Chips, Patatas Congeladas, Preparados para Fritura, Cremas, Sémolas o como agregado secundario en la elaboración de otros alimentos (espesantes, etc.).

Actualmente se calcula que el 60% de la patata consumida en los países desarrollados, es procesada (Taylor *et al.*, 2007), a pesar de que la preocupación por la alimentación haya hecho disminuir su tasa de crecimiento en la última década. Esta misma tendencia de predominio de la patata procesada se observa también en los países en vías de desarrollo a pesar de su menor capacidad económica debido a la predisposición para su consumo (modas), el aumento de la población y el encarecimiento de los cereales (FAO, 2014b). Esto hace que las principales empresas procesadoras de patata hayan fijado su atención durante la última década en Asia (Scott y Suarez, 2012), Rusia o África (Low *et al.*, 2015), debido al aumento de consumo en sus mercados, la necesidad de dichos países de producir más patata para alimentación, y el precio de la mano de obra y las ayudas estatales a la inversión (McGregor, 2007).

Las razones por las que este tubérculo ha sido tan importante para la industria son entre otras:

- Gran diversidad genética (Rodríguez, 2010) y mejora del cultivo (Ruiz de Galarreta *et al.*, 2015; Spooner y Hetterscheid, 2006) que permite adaptación al medio y resistencia a enfermedades.
- Gran productividad del cultivo en relación a otros (FAO, 2014a) y conocimiento de su ciclo que permiten abaratar precios de producción dejando mayor margen de beneficios (Fernie y Willmitzer, 2001).
- Alto contenido en materia seca, fuente de proteínas, calcio, potasio, vitamina C, carbohidratos y antioxidantes (López *et al.*, 2013; Rosenthal y Jansky, 2008; Taylor *et al.*, 2007).
- La imposibilidad de digerir el tubérculo sin un cocinado previo y la destrucción de nutrientes que éste produce si no es realizado mediante los métodos adecuados (López *et al.*, 2013).

- La importancia del uso para catering de patata que hace que ésta sufra cocciones más largas con el consiguiente deterioro nutritivo. El uso de patata procesada acorta las cocciones, disminuyendo dicho deterioro (Thybo *et al.*, 1998).

2.2. CALIDAD DE LOS TUBÉRCULOS

La calidad de los tubérculos es una característica subjetiva, que depende una serie de parámetros físico químicos, que pueden ser medidos objetivamente (Mohsenin, 1986). Por tanto, quien determina que se entiende por calidad de un producto es el destinatario (Bourne, 2002). De esta manera, los parámetros deseables en cuanto a la calidad no son los mismos para el consumidor final de un producto en fresco, que para la industria que transforma ese producto para su venta como producto procesado.

El consumidor presta atención a propiedades organolépticas como la apariencia externa (color, forma, tamaño, brillo, estado sanitario, etc.), el sabor (asociado a la composición en determinadas sustancias) o el olor (partículas volátiles). La industria procesadora a su vez, intenta suministrar productos con esos mismos estándares, pero para ello tiene que partir de un producto que le permita hacerlo al ser transformado, por lo que establece sus propios parámetros de calidad en la recepción del producto (Taylor *et al.*, 2007).

En el caso de la calidad para el procesado, se tienen en cuenta factores como (Genet, 1992; Taylor *et al.*, 2007):

La forma y tamaño de la patata, que determinan su uso. La industria prefiere tubérculos grandes y alargados para las patatas fritas y redondos y de tamaño medio para los chips (Genet, 1992).

- El color de la carne. Generalmente se prefieren los tubérculos de pulpa blanca o amarilla por el apego del consumidor al color de la patata consumida tradicionalmente (Genet, 1992). Sin embargo, los tubérculos morados o de otros colores están adquiriendo importancia como diferenciadores en el mercado de chips y por su mayor contenido en antioxidantes (Rosenthal y Jansky, 2008).
- La dormancia y el almacenaje, que sólo son importantes cuando los tubérculos han de pasar largos periodos de tiempo en espera de ser transformados. Aunque la dormancia viene predeterminada genéticamente, y el estado de conservación depende de los daños en transporte y recolección y de la ausencia de enfermedades, el almacenaje puede prolongarse. La alta humedad relativa reduce las pérdidas por respiración, la temperatura constante de 9-11°C evita la degradación de azúcares (oscurecimiento), y la ausencia de luz evita la brotación (Genet, 1992; Martens y Thybo, 2000).

- El contenido en materia seca, también medido como Gravedad específica (Hasbún *et al.*, 2009) que determina el valor de la cosecha (a mayor contenido de agua, mayor producción en campo) y el de la producción (mayor gravedad específica implica mayor rendimiento para chips). Cuanto mayor es el contenido en materia seca menos agua o aceite absorben los tubérculos en la cocción/fritura, y por ende, más sanos, rentables y crujientes son. La uniformidad de este factor en los tubérculos afecta a la uniformidad y calidad del producto final (Genet, 1992).
 - La muerte forzada de la parte aérea de la planta impide la retraslocación de azúcares, reduciendo el contenido en materia seca del tubérculo.
 - La procedencia, ligada a factores climáticos y edáficos, influye en el contenido en materia seca.
 - El abonado excesivo con nitrógeno impide la maduración correcta afectando a este factor.
- El contenido en azúcares reductores y antioxidantes es importante para la apariencia final del producto, puesto que de ellos depende el oscurecimiento durante la fritura. Dicho oscurecimiento es fruto de la “Reacción Maillard” entre azúcares reductores, aminoácidos, ácido ascórbico y otros elementos. Aunque dicho contenido está determinado por factores genéticos y de cultivo, también depende de las modificaciones consecuencia de la recolección, transporte y almacenaje (Genet, 1992; Martens y Thybo, 2000; Rosenthal y Jansky, 2008).

Al evaluar la calidad en patata, la textura es un parámetro que resulta especialmente importante tanto para la aceptación del producto por parte del consumidor, como por parte de la industria. Esto se debe a que la textura es función directa de la micro estructura del tubérculo, y por tanto, de su composición físico química, que es la que a su vez determina la mayoría de las propiedades organolépticas y de calidad de procesado del mismo (Bourne, 2002).

2.2.1. TEXTURA

Aunque no existe una definición de textura universal, se puede afirmar que es un conjunto de propiedades físicas (mecánicas y reológicas), derivadas de la micro estructura de los alimentos, que son percibidas por el hombre mediante el tacto a través de la boca o las manos, y medidas por métodos científicos (que tratan de emular el tacto humano) mediante parámetros como la masa, densidad, distancia y tiempo (Bourne, 2002).

Los principales factores que pueden afectar a la textura en la patata, influyendo en la percepción de su calidad por parte de la industria, son (McGregor, 2007):

- Contenido en almidón y distribución celular de éste (Barrios *et al.*, 1963; Burton, 1989).
- Presión por hinchamiento del almidón (Shomer, 1995).
- Tamaño celular (Barrios *et al.*, 1963).
- Estructura y composición de la pared celular (Hoff, 1973).
- Rotura de la lámina media de la pared celular durante la cocción (Burton, 1989; Matsuura-Endo *et al.*, 2002).

La forma más común de evaluar la textura en los alimentos es mediante procesos que imitan la masticación en los que se miden parámetros físicos como (Bourne, 2002):

- Deformación: cantidad de trabajo necesaria para que una fuerza deforme un cuerpo en una superficie concreta y con una velocidad determinada. También puede expresarse como la longitud y velocidad con que una fuerza determinada deforma una superficie concreta.
- Viscosidad: la tendencia de un fluido (densidad, granulometría, etc.) a desplazarse sobre sí mismo con fuerza y velocidad determinadas.

La estimación de la firmeza tiene especial interés para la evaluación de la textura, y puede ser medida objetivamente mediante diferentes métodos como el Test de Punción, Test de Compresión-Extrusión, Test de Corte, Test de Compresión, o Test de Torsión (Bourne, 2002). En este trabajo en particular, se va a evaluar la textura mediante teses de punción realizados por medio de un texturómetro debido a que resultan de especial interés en el estudio de la firmeza en patatas (Alvarez *et al.*, 2002).

2.3. TECNOLOGÍA NIRS

2.3.1. BASES TEÓRICAS

La necesidad de incorporar nuevas técnicas de análisis en la industria agroalimentaria más rápidas y eficientes, y a la vez no destructivas, ha propiciado en los últimos años el empleo de tecnologías basadas en la interacción entre los alimentos y los distintos tipos de radiación del espectro electromagnético (tanto del espectro visible como el invisible). Entre estas tecnologías se encuentra la espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIRS) considerada como una de las técnicas espectroscópicas más avanzadas para la evaluación de la calidad de productos agroalimentarios (Magwaza *et al.*, 2012).

La radiación infrarroja (IR) cubre la región del espectro electromagnético comprendida entre los 780 y los 1.000.000 nanómetros (nm) (figura 14), y está dividida a su vez en tres zonas: infrarrojo

cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La región NIR se corresponde con las longitudes de onda comprendidas entre las regiones del visible y del infrarrojo medio del espectro, en el rango de 780 a 2500 nm (Siesler, 2002).

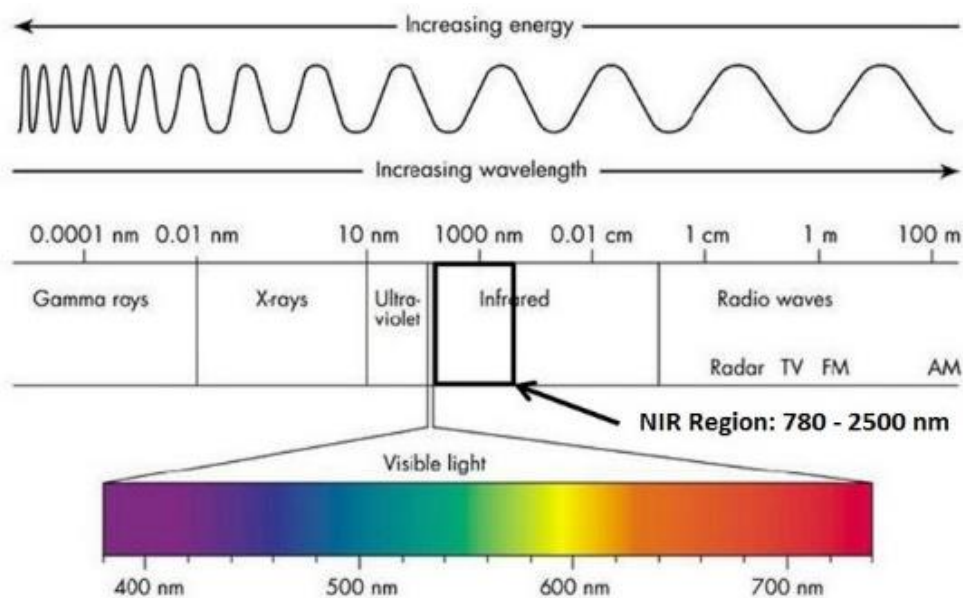


Figura 14. Representación del espectro electromagnético (Fuente: www.processensors.com).

La espectroscopia NIR forma parte del campo de estudio de la espectroscopia molecular, que se encarga de estudiar las interacciones de la radiación electromagnética con la materia (Heise y Winzen, 2002).

Esta tecnología consiste en la irradiación de una muestra con una o más bandas de longitud de onda comprendidas entre los 780 y 2500 nm, y la posterior medición de la radiación reflejada o transmitida. La radiación incidente penetra en la muestra donde parte de la luz es absorbida selectivamente de acuerdo con las frecuencias de vibración específicas de las moléculas presentes, principalmente de los enlaces -CH, -NH, -OH y -CO, y otra parte es reflejada, dando como resultado un espectro NIR que depende de la composición química y de los parámetros físicos de la muestra (Nicolai *et al.*, 2007). Estos espectros están caracterizados por la superposición de bandas de absorción, debidos a los sobretonos y combinaciones de bandas de las vibraciones moleculares, lo que dificulta su interpretación (Siesler, 2002).

La interacción entre materia y energía sigue la ley de Beer-Lambert, que establece que la absorbancia a cualquier longitud de onda es proporcional al número o concentración de las moléculas presentes en la trayectoria de radiación capaces de absorber la radiación incidente (Bourne, 2002). Así, conociendo los valores de absorbancia o reflectancia de una determinada muestra se puede calcular la concentración de los diferentes compuestos químicos presentes en ella.

Existen diferentes modos de medición NIR, dentro de los cuales se encuentran las siguientes medidas (Bergera *et al.*, 2006):

- **Reflectancia.** Es el efecto producido cuando un haz de luz incide en la superficie de una muestra y parte de la radiación es reflejada al medio en función del tipo de material sobre el que incide.
- **Transmitancia.** Al incidir un haz de luz monocromática sobre un cuerpo, parte de la radiación será absorbida por él y otra parte lo atravesará devolviéndolo al medio. La parte no absorbida es la transmitancia.
- **Transflectancia.** Es la adición de la radiación reflejada en la reflectancia, y la no absorbida en la transmitancia, que es reflejada por un reflectante situado al otro lado de la muestra. También se conoce como doble transmisión.

2.3.2. INSTRUMENTACIÓN

Los aparatos con los que se mide la interacción entre las muestras y la radiación son diversos, atendiendo a la distinta naturaleza de las muestras, las distintas bandas que se deseen analizar y las diferentes interacciones que se desean estudiar. Los principales componentes presentes en la mayoría de estos aparatos son (Bergera *et al.*, 2006):

- **Lámpara.** La fuente emisora de radiación infrarroja, normalmente suele ser una lámpara halógena de tungsteno.
- **Red de difracción.** Se trata de una lente holográfica cóncava móvil (para sistema de filtros y monocromador de rastreo) o estacionaria (para AOFT y matriz de diodos).
- **Filtros.** Van sincronizados con el movimiento de la red de difracción, eliminando las longitudes de onda no deseadas producidas por esta, evitando que lleguen al detector.
- **Porta Muestras.** Existen distintos tipos de módulos para las diferentes interacciones a analizar. En ellos se colocan las cubetas que integran la muestra correspondiente.
- **Detector.** Es un sensor de diferentes materiales, que detecta la radiación NIR para determinados rango de longitudes de onda:
 - Sulfuro de Plomo PbS (900-3300 nm). Uno de los más utilizados por su sensibilidad, amplio rango, geometría variable y pequeño tamaño.
 - Silicio (400-1100 nm).
 - InGaAs (900-1700 nm).

- **Fibra Óptica.** Se encarga de transportar la radiación NIR, directamente al contenedor de la muestra.
- **Sonda para Fibra Óptica.** Suele ser de acero inoxidable y con configuraciones específicas para cada tipo de interacción, acoplándose sobre ella la fibra óptica.

2.3.3 QUIMIOMETRÍA Y ANÁLISIS MULTIVARIANTE

La quimiometría es la ciencia que se encarga, mediante el uso de métodos matemáticos y estadísticos y la aplicación de la lógica formal, de analizar grandes cantidades de datos procedentes de técnicas instrumentales como la espectroscopía NIR, para obtener información que permita mejorar los procedimientos experimentales mediante (Massart *et al.*, 1997; Peguero Gutiérrez, 2010):

- Filtrado de señales. Pretratamientos aplicados a los datos experimentales.
- Reconocimiento de pautas. Utilización de técnicas multivariantes, que permitan establecer agrupaciones de muestras en función de su similitud, modificando las clasificaciones iniciales de los datos.
- Métodos de calibración. Tratan de establecer relaciones cuantitativas entre la señal analítica (NIRS) y alguna propiedad de la muestra (textura).

Aunque tradicionalmente se ha tratado de evaluar las variables de una en una, la problemática asociada al análisis de frutas y verduras mediante la espectroscopía NIR exige un método diferente debido a la dificultad de analizar las variables por separado y la imposibilidad de definir las relaciones transversales entre variables. Esto se debe a (Nicolai *et al.*, 2007):

- **El espectro NIR.** Se encuentra dominado por bandas de absorción de agua (abundante en frutas y verduras).
- **Composición del espectro NIR.** Multitud de combinaciones de bandas por la interacción entre elementos al formar gran variedad de moléculas (composición compleja).
- **Contingencias NIR.** Relacionadas con el análisis NIR como la dispersión de las longitudes de onda, el ruido instrumental o los efectos ambientales.

Como consecuencia, resulta difícil relacionar de forma fiable bandas de absorción específicas con los valores de textura específicos, por lo que se hace imprescindible la utilización del análisis multivariante (Heise y Winzen, 2002), que analiza los datos teniendo en cuenta varias variables de forma simultánea (Nicolai *et al.*, 2007).

2.3.4. ANÁLISIS CUANTITATIVO

El análisis cuantitativo consiste en estimar la concentración de un analito en una determinada muestra estableciendo la relación existente entre los valores de reflectancia NIR y la concentración de dicho analito, determinada mediante un método de referencia en muestras de composición conocida. Para ello se siguen las diferentes etapas que se explican a continuación:

Etapas de Calibración

El primer paso es establecer la ecuación de calibración, para una vez desarrollada, poder predecir el contenido de otras muestras con características similares a las incluidas en el colectivo de calibración (Shenk y Westerhaus, 1995b, 1996; Williams y Sobering, 1996).

El proceso de obtención de ecuaciones de calibración, puede parecer sencillo, sin embargo, el desarrollo de ecuaciones NIR globales que puedan ser de aplicación en la práctica totalidad de las muestras de una población manteniendo su exactitud y precisión a lo largo del tiempo, requiere del seguimiento de estrategias concretas (Shenk y Westerhaus, 1995a, 1996). La etapa de calibración a su vez consta de las siguientes fases:

✓ Selección de Muestras

- **Número de muestras.** Generalmente, cuanto mayor sea el número de muestras del colectivo de calibración, mayor capacidad de predicción presentará una ecuación. Sin embargo, debido a los costes tanto temporales como económicos del análisis mediante el método de referencia, el número de dichas muestras a emplear suele ser limitado.
- **Variabilidad de las muestras (espectral y química).** Para desarrollar una ecuación NIRS global las muestras del colectivo de calibración han de ser representativas del producto abarcando la variabilidad existente para dicho producto y conteniendo todas las fuentes de variación que puedan aparecer para dicho producto en el futuro (Isaksson y Næs, 1990; Næs y Isaksson, 1989; Shenk y Westerhaus, 1991, 1995b, 1996).

A los colectivos de muestras NIRS que cumplen estos objetivos, se les denomina librerías espectrales universales o globales de un producto.

- **Métodos de selección:**
 - Análisis de componentes principales (ACP).
 - Cálculo de distancias espectrales entre muestras o distancia de Mahalanobis (Isaksson y Næs, 1990; Næs y Isaksson, 1989; Shenk y Westerhaus, 1995a, 1996).

- Existen programas informáticos para el tratamiento quimiométrico de espectros NIR, que incorporan herramientas para construir librerías espectrales NIR mediante la selección y estructuración de muestras representativas (Esbensen *et al.*, 1994; Shenk y Westerhaus, 1995a, 1996).

✓ Selección de las variables espectrales

En este apartado se trata de identificar las posibles bandas de absorción del espectro NIR interesantes, en función de los parámetros químicos que se desean analizar, para posteriormente asociar dichas bandas a las características físicas que vienen determinadas por dichos parámetros químicos.

✓ Pretratamiento de los datos espectrales

La existencia de numerosas fuentes de variación espectral y la complejidad de las muestras, hacen necesario la aplicación de pretratamientos espectrales a los datos mediante las siguientes técnicas (Heise y Winzen, 2002; Naes *et al.*, 2002c; Nicolai *et al.*, 2007):

- **Promediado de espectros.** Promediando las señales del espectro o reduciendo el número de longitudes de onda se mejora el ratio señal/ruido.
- **Centrado (Mean Center).** Consiste en la interpretación de los resultados en términos de su variación respecto de la media, restando la media a cada variable. Habitualmente, este tratamiento es realizado previamente al desarrollo del modelo de calibración, para centrar los datos.
- **Suavizado.** Para reducir el ruido aleatorio de los espectros se aplican técnicas de suavizado, como la de Savitzky-Golay y la Transformada de Fourier (Amigo, 2010). Utilizando filtros de suavizado en el intervalo de frecuencia, que aplican una ventana espectral de puntos, se consiguen promediar los valores señal.
- **Derivadas.** La derivación de los datos espectrales mediante el método de diferenciación de Norris y el de Savitzky-Golay consigue eliminar las variaciones de la línea de base y el solapamiento de bandas, además de proporcionar información adicional del espectro.
- **Corrección de la Dispersión Multiplicativa (MSC).** Esta técnica de normalización de los datos espectrales, persigue eliminar los efectos de cambio de línea base (aditivos y multiplicativos) mediante una regresión lineal, adaptando cada espectro a un espectro objetivo dado que se corresponde con el espectro medio del grupo de calibración. Si, además, se desean compensar las interferencias de origen químico, la EMSC (extensión

de la MSC) lo permite mediante la incorporación de espectros conocidos de las sustancias implicadas.

- **Standard Normal Variate (SNV):** Mediante el centrado (resta de la media) y escalado (división por la desviación standard de todo el espectro) individual de los espectros, esta técnica consigue la normalización de los datos de forma similar a la MSC.
- **Detrending:** Se trata de un método de corrección de las variaciones de la línea base, que suele llevarse a cabo junto con el SNV, aplicando un polinomio de grado bajo en todos los puntos del espectro y restando, a continuación, la curva resultante al espectro.

✓ Desarrollo del modelo

Tras la selección de las muestras de calibración y de las variables espectrales a analizar, y el pretratamiento de los datos espectrales, se procede al cálculo de la ecuación de calibración que relaciona datos y variables mediante distintos métodos de regresión (Martens y Naes, 1989; Naes *et al.*, 2002a; Nicolai *et al.*, 2007).

Los métodos de mayor importancia para el análisis cuantitativo NIRS son la regresión lineal múltiple (MLR), regresión por componentes principales (PCR) y regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Se describe a continuación el análisis PLS dado que es el empleado en este trabajo mientras que el resto quedan fuera del alcance del proyecto.

- **Regresión PLS (Partial Least Squares regression).** Es un método basado en la obtención de nuevas variables espectrales (variables latentes (LVs)) combinando linealmente la máxima covarianza entre los datos espectrales y los datos de referencia de los parámetros a determinar. Si el método solo presta atención a una variable de la matriz de datos de referencia se denomina PLS1, mientras que si se amplía para predecir varios parámetros se denomina PLS2.

✓ Eliminación de Anomalías

A lo largo del proceso de elaboración del modelo de calibración, suelen aparecer determinadas muestras (*Outliers*) las cuales, bien por motivos de origen espectroscópico o químico, se comportan de manera anómala al resto de muestras del colectivo de calibración. Debido a la gran distorsión que provocan en los resultados del modelo, tanto su detección como su interpretación y eliminación, son procesos críticos en el desarrollo de la ecuación de calibración (Naes *et al.*, 2002b).

Etapa de Validación

Consiste en determinar la capacidad de predicción del modelo en muestras que no hayan intervenido en el desarrollo de la ecuación de calibración, considerando como valor verdadero aquel determinado mediante el método de referencia y el valor estimado será aquel predicho por la ecuación de calibración NIR. Se realiza mediante:

- **Validación Cruzada.** Basada únicamente en los datos empleados en la etapa de calibración (Stone, 1974). Se eliminan de forma sucesiva muestras del colectivo de calibración que son empleadas para validar la ecuación desarrollada a partir del resto de muestras del colectivo de calibración que no han sido eliminadas. El procedimiento se repite hasta lograr que todas las muestras hayan sido utilizadas una vez para realizar la validación. Con ello se logra obtener una estimación de la capacidad de predicción de una ecuación más real que la obtenida durante el desarrollo del modelo de calibración.
- **Validación Externa.** Comparación, mediante diferentes criterios estadísticos, del valor verdadero y el valor estimado (Massart *et al.*, 1988). Las muestras empleadas son el colectivo de validación, formando un conjunto de muestras independientes a las utilizadas en la etapa de calibración, pero representativo del mismo y de las futuras muestras a analizar. La concentración de las muestras del bloque de validación es conocida y, por lo tanto, es posible comprobar cómo se comporta el modelo propuesto en el cálculo de concentraciones de muestras distintas a las utilizadas en la construcción del mismo.

2.4. APLICACIONES NIRS EN LA EVALUACIÓN DE LA TEXTURA EN PATATA

De acuerdo a la literatura existente, el empleo de instrumentos mecánicos para el análisis de textura en productos agroalimentarios ocupa la principal posición comparado con otros métodos de análisis (Chen y Opara, 2013). En el análisis de textura de productos alimentarios sólidos y semi-sólidos se emplean principalmente 3 instrumentos: el texturómetro Texture Analyzer (TA) (Stable Micro Systems Ltd.) (Abu-Ghannam y Crowley, 2006; Amaral *et al.*, 2014; García-Segovia *et al.*, 2008; Luscher *et al.*, 2005; Pedreschi y Moyano, 2005; Pimpaporn *et al.*, 2007; Troncoso *et al.*, 2009; Urrutia-Benet *et al.*, 2007), el equipo Lloyd (Liu y Scanlon, 2007; Ross y Scanlon, 2004; Zdunek y Bednarczyk, 2006) y la máquina Instron (Instron Ltd.) (Alvarez y Canet, 2002; Kita *et al.*, 2014; Kita *et al.*, 2007; Leeratanarak *et al.*, 2006; Mahto y Das, 2015; Sadowska *et al.*, 2008; Singh *et al.*, 2014).

De entre los diferentes modelos de texturómetros de la marca Texture Analyzer existentes en el mercado, los modelos TA-XT2i, TA-XT2 y TA.XT plus son los más populares en el estudio de la

textura en alimentos. Comparado con el equipo de la marca Instron, el TA se centra en mayor medida en el análisis de textura en alimentos y es aplicable tanto para uso académico como profesional. Sin embargo, el equipo Instron es un tipo de instrumento profesional para estudiar las propiedades mecánicas de diferentes materiales. Hoy en día, la mayoría de investigadores combina estos instrumentos con otras técnicas de medida con el objetivo de obtener más información durante el desarrollo de los experimentos (Salvador *et al.*, 2009; Sanz *et al.*, 2007; Taniwaki y Kohyama, 2012; Taniwaki *et al.*, 2010).

Algunos autores han estudiado la correlación entre la tecnología NIRS y la caracterización textural de patatas. En general, las investigaciones se han centrado en patata cocinada, tanto cocida como frita, al ser las formas más habituales de consumo.

Boeriu *et al.* (1998) desarrollaron un proyecto con el objetivo de establecer correlaciones entre datos NIR y características texturales en patatas cocidas. Para analizar la textura de los tubérculos emplearon análisis sensoriales realizados al mes, 3 y 6 meses después del almacenamiento. Los espectros NIR de los muestras fueron recogidos igualmente después del almacenamiento en el rango espectral de 1100 a 2500 nm. En este estudio se emplearon 87 tubérculos y se realizó un modelo cuantitativo de regresión PLS. Los autores obtuvieron un coeficiente de correlación (R) de 0,82 para el parámetro firmeza con un error estándar de predicción (SEP) de 8,64. De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluyó que la técnica NIRS era capaz de predecir la firmeza en muestras de patata cocida de manera precisa.

Thybo *et al.* (2000) llevaron a cabo otro estudio de características similares, pero en este caso analizando los tubérculos tanto en crudo como en cocido. Para ello emplearon 24 muestras de patata de 6 cultivares distintos. Los espectros de reflectancia NIR fueron tomados en el mismo rango espectral que los anteriores autores (1100 - 2500 nm) y se desarrolló un modelo de regresión PLS. Estos autores obtuvieron unos valores de R para el parámetro firmeza de 0,71 en muestras crudas y 0,67 en muestras cocidas, inferiores a los resultados aportados por Boeriu *et al.* (1998).

Más tarde, Van Dijk *et al.* (2002) analizaron la relación existente entre el contenido de materia seca, la textura percibida mediante análisis sensorial y la espectroscopia NIR para muestras de patata cocidas. Para este estudio emplearon 81 muestras de patata y los análisis sensoriales se desarrollaron por un panel de 16 jueces capacitados para ello. Los autores obtuvieron resultados muy similares a los de Boeriu *et al.* (1998) para la mayoría de los parámetros analizados, con un coeficiente de correlación de 0,82 para el parámetro firmeza.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIAL Y EQUIPOS EMPLEADOS

3.1.1. MATERIAL VEGETAL

En este estudio se utilizaron muestras de patata de 39 variedades diferentes; 24 variedades pertenecientes a Clones de 2º año y 15 pertenecientes a Clones de 5º año. Las muestras fueron suministradas por el Instituto Vasco de Investigación y Desarrollo Agrario (NEIKER-Tecnalia). Todas estas variedades están incluidas en programas de mejora genética llevados a cabo actualmente en este instituto. La tabla 5 muestra las diferentes variedades empleadas y el número de muestras por variedad.

Tabla 5. Variedades de patata ensayadas (Origen: NEIKER Arkaute, Álava).

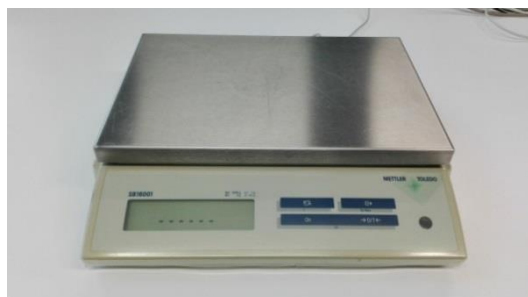
Clones 2º año		Clones 5º año	
Variedad	Número de muestras (N)	Variedad	Número de muestras (N)
Nk13-393	4	Nk00-002	5
Nk13-387	4	Agria (control)	6
Nk13-382	4	Nk00-057	5
Nk13-368	4	Nk00-068	5
Nk13-394	4	Nk00-014	5
Nk13-389	4	Nk00-094	5
Nk13-370	4	Jaerla (control)	6
Nk13-366	4	Nk00-016	3
Nk13-384	4	Nk10-100	5
Nk13-365	4	Nk00-089	6
Nk13-379	4	Nk00-004	6
Nk13-395	4	Nk10-221	5
Nk13-367	4	Nk10-038	5
Nk13-369	4	Nk00-024	6
Nk13-397	4	Kennebec (control)	6
Nk13-376	4		
Nk13-374	4		
Nk13-398	4		
Nk13-388	4		
Nk13-396	4		
Nk13-386	4		
Nk13-390	4		
Nk13-399	4		
Nk13-385	4		

Las muestras de las variedades de patata empleadas (entre 4 y 6 patatas seleccionadas al azar de cada variedad) se recogieron en el centro que NEIKER-Tecnalia posee en Arkaute (Álava), donde se procedió a la caracterización de los tubérculos. Para ello, primeramente se enumeraron las patatas de cada variedad por separado, y una vez identificadas, se pesaron y midieron individualmente.



Figura 15. Muestras de patata de variedades de Clones de 2º año.

El peso (g) de cada patata se determinó con una balanza de precisión Mettler Toledo SB16001 (figura 16a), y en la determinación del tamaño se utilizó un calibre digital Mahr 16ES de precisión 0,01 mm (figura 16b) para medir el diámetro (mm), en la zona ecuatorial, y la longitud (mm) de cada tubérculo.



(a)



(b)

Figura 16. Equipos empleados para la caracterización de las muestras: Balanza de precisión Mettler Toledo SB16001 (a); Calibre digital Mahr 16ES (b).

Una vez caracterizados los tubérculos, se trasladaron al laboratorio de Ingeniería de Postrecolección y Manipulación de Productos Agrarios de la UPNA, donde se conservaron en una cámara frigorífica a 10-11°C de temperatura hasta la realización de los ensayos NIRS y de textura posteriores.

3.1.2. TEXTURÓMETRO

Los análisis de textura se realizaron con la máquina universal de ensayos TA-XT2 Texture Analyzer de Stable Micro Systems (figura 17). El equipo consta de una columna vertical que actúa de soporte de un brazo móvil donde se acoplan las distintas sondas que se emplean para los diferentes tipos de ensayos y una plataforma sobre la que colocar el fruto.

Durante el funcionamiento, el brazo, y por tanto la sonda, se desplazan hacia abajo (solidariamente) a una velocidad y con una longitud de desplazamiento determinadas, volviendo a continuación a su posición inicial.

El funcionamiento del equipo se controla por ordenador mediante el programa informático Texture_Exponent, permitiendo el posterior análisis de los datos registrados por el aparato durante los ensayos.

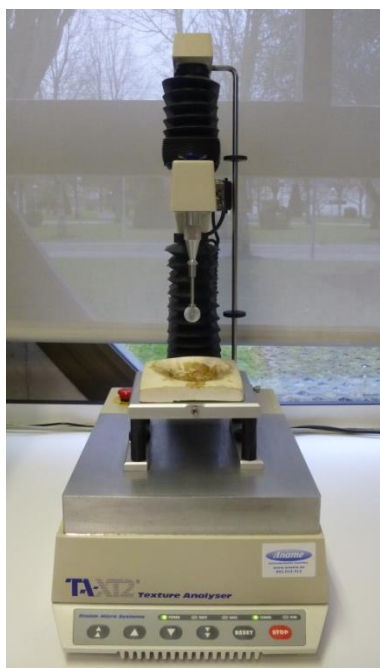


Figura 17. Texturómetro TA-XT2.

Durante el estudio se realizaron dos ensayos de punción en las muestras para estudiar la firmeza de las mismas, en tubérculos de las variedades pertenecientes a los Clones de 2º año y en los de Clones de 5º año. El primer ensayo se realizó sobre el tubérculo en crudo y el segundo sobre el tubérculo cocido. En el segundo caso, el procedimiento se llevó a cabo inmediatamente después de la cocción para evitar la degradación textural de las muestras. El proceso de cocción en olla a presión durante 15 minutos se realizó por separado para cada variedad.

Los ensayos de punción se realizaron tomando como referencia los ensayos descritos por Kumar *et al.* (2007). Para llevar a cabo las punciones se empleó como sonda una aguja de punción de acero inoxidable P/2N (figura 18).

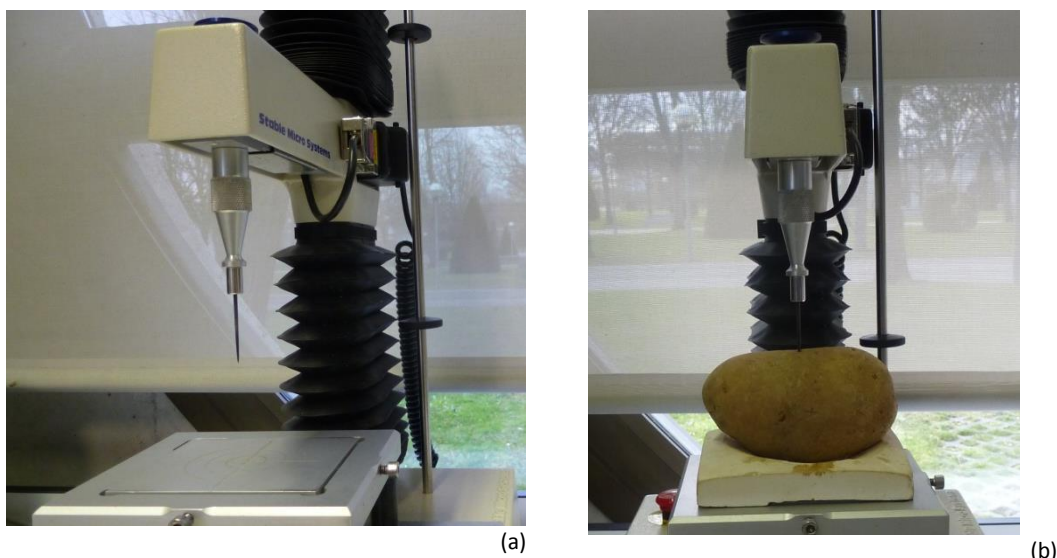


Figura 18. Texturómetro (TA-XT2): sonda de punción de acero inoxidable P/2N (a); Ensayo de punción sonda P/2N (b).

Se aplicaron dos punciones en la zona ecuatorial y en posiciones opuestas en cada tubérculo. En el caso de los tubérculos cocidos, los ensayos de punción se realizaron sobre estas mismas zonas pero en puntos diferentes a los ensayados en los tubérculos crudos, con el fin de evitar que los efectos de un ensayo influyesen en los resultados del otro.

Los parámetros fijados para el ensayo fueron: una velocidad de penetración de 0,5 mm/s y una profundidad de penetración de 20 mm. De acuerdo a estos parámetros fijos, las variables analizadas en el ensayo fueron:

- ✓ Fuerza máxima de punción (F_{max}): medida en Newtons (N) de la fuerza que opone la muestra a ser penetrada.
- ✓ Pendiente (N/mm): pendiente de la curva Fuerza/deformación (curva de carga) desde el origen hasta la F_{max} .

3.1.3. EQUIPO NIRS

Los espectros de reflectancia NIR de las muestras se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Brimrose Luminar 5030 (figura 19a), que utiliza la tecnología AOTF-NIR (Filtro Optoacústico Ajustable en el Infrarrojo Cercano). El funcionamiento del equipo se basa en la emisión de un haz de luz que irradia la muestra. El haz impacta contra la muestra y parte de la luz es reflejada. Esta luz es recogida por un detector InGaAs y transmitida al ordenador para el procesamiento de los datos (figura 19b).

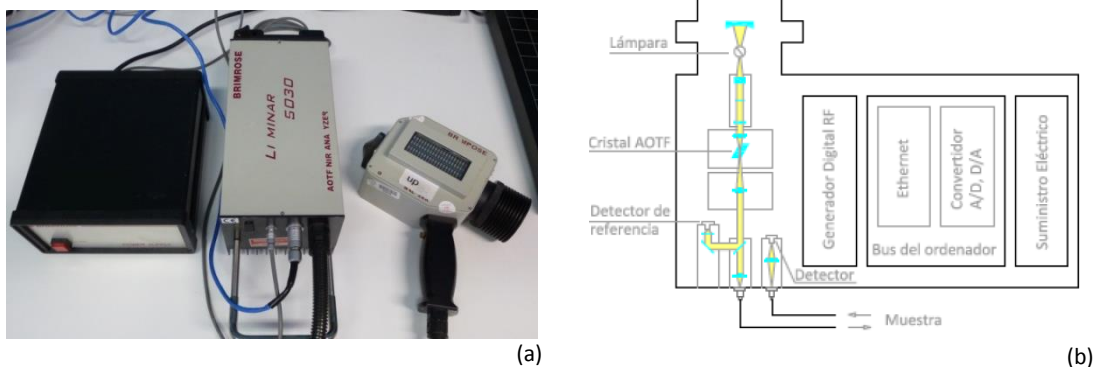


Figura 19. Espectrofotómetro: Analizador AOTF-NIR Lumina 5030 (a); .Esquema funcionamiento Espectrofotómetro Lumina 5030 (b).

Para la calibración del equipo, previa a la toma de datos, se utilizó uno de los tubérculos, asumiendo que era correcta siempre y cuando la ganancia del amplificador interno del equipo tuviese valores entre 33.000 y 66.000 (Cuesta *et al.*, 1991).

La medición se realizó en intervalos de 2 nm, en el rango espectral entre 1100 - 2300 nm, con una velocidad de escaneo de 16.000 longitudes de onda por segundo. En cada medición, el espectrofotómetro toma 50 espectros para proporcionar un espectro medio compuesto por los valores de reflectancia para cada longitud del rango espectral medido.

La toma de datos se llevó a cabo en cuatro puntos diferentes de la zona ecuatorial del tubérculo (opuestos y perpendiculares dos a dos), utilizándose posteriormente el espectro medio. El análisis se realizó sobre 175 tubérculos:

- ✓ 96 tubérculos de 24 cultivares correspondientes a Clones de 2º año.
- ✓ 79 tubérculos de 15 variedades pertenecientes a Clones de 5º año.

3.2. DISEÑO DEL EXPERIMENTO

Como se explica en la introducción, el objetivo de este trabajo consistió en evaluar la textura en patatas empleando la tecnología NIRS. Para ello, se estableció una correlación entre los datos de reflectancia para las diferentes longitudes de onda obtenidos con el espectrofotómetro, con los datos de fuerza máxima y pendiente de la curva obtenidos con el texturómetro. Otros autores han estudiado la firmeza en patata relacionando los análisis realizados con un texturómetro con análisis sensoriales (Martens y Thybo, 2000; Thybo *et al.*, 2000). Sin embargo, los análisis sensoriales requieren de personal cualificado y pueden no resultar objetivos. Por ello, en este trabajo se ha optado por explorar la relación entre firmeza de los tubérculos y tecnología NIRS de manera objetiva, mediante análisis de textura realizados con texturómetro.

La figura 20 muestra el diagrama de flujo del desarrollo de este estudio.

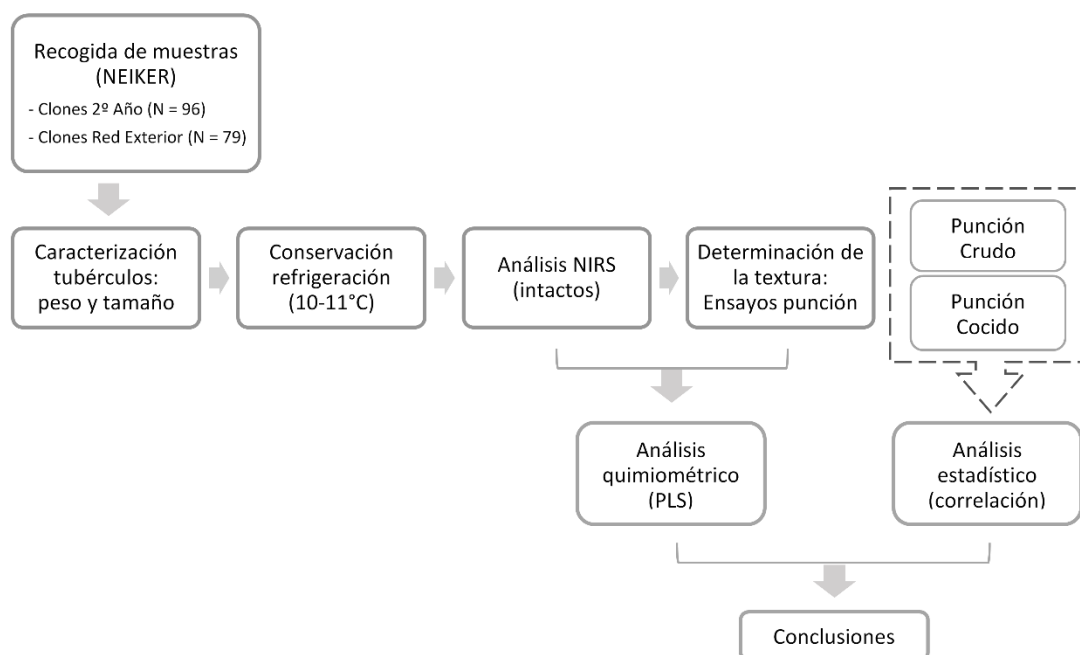


Figura 20. Diagrama de flujo del protocolo de trabajo.

Con este objetivo se estableció un protocolo de ensayos que se describe a continuación.

3.2.2. PROTOCOLO

En este trabajo se ha tratado de garantizar la homogeneidad en el tratamiento de las muestras y la toma de datos en aras de conseguir resultados fiables. Para ello, se ha llevado a cabo el siguiente protocolo de actuación en cuanto al tratamiento de las muestras, desde su recepción hasta los análisis realizados en laboratorio:

- Recogida de patatas en NEIKER-Tecnalia (4-6 muestras por variedad) de 24 variedades de Clones 2º año y 15 variedades de Clones 5º año.
- Caracterización de los tubérculos:
 - Enumeración de patatas de cada variedad por separado.
 - Pesaje en balanza y determinación del tamaño con calibre de cada patata.
- Traslado de tubérculos al laboratorio de Ingeniería de Postrecolección y Manipulación de Productos Agrarios del Departamento de Proyectos e Ingeniería Rural de la UPNA.
- Conservación en cámara frigorífica a 10-11°C hasta realización de ensayos.

3.2.2.1. TOMA DE DATOS ESPECTROFOTÓMETRO

- Calibración del espectrofotómetro (Ganancia Energética Amplificador ≥ 33.000 , ≤ 66.000).
- Selección de variables del espectrofotómetro:
 - Rango Espectral (1100-2300 nm).
 - Intervalo de medida (cada 2 nm).
 - Velocidad de escaneo (16.000 longitudes de onda por segundo).
- Selección de 4 puntos (opuestos y perpendiculares dos a dos) en la zona ecuatorial de cada tubérculo.
- Toma de datos con espectrofotómetro:
 - Irradiación de la muestra con haz de luz.
 - Detección de radiación reflejada con detector de InGaAs.
 - Transmisión de datos al ordenador para su procesado.

3.2.2.2. TOMA DE DATOS TEXTURÓMETRO

- Instalación de sonda de punción de acero P/2N en el texturómetro (TA-XT2).
- Fijación de parámetros del aparato para el ensayo:
 - Velocidad de punción (0.5 mm/s).
 - Profundidad de penetración (20 mm).
- Selección de dos puntos opuestos en la zona ecuatorial de cada patata.
- Punción en crudo con texturómetro registrando:
 - Fuerza máxima de punción (N).
 - Pendiente de la curva de carga desde origen hasta punto de Fmax.
 - Transmisión de datos y análisis mediante software Texture-Exponent.
- Cocción de tubérculos por separado en olla a presión durante 15 min.
- Selección de dos puntos opuestos en zona ecuatorial diferentes a los crudos.
- Punción efectuada inmediatamente después de cocción (para evitar degradación) con texturómetro. El registro de datos es igual al de punción en crudo.

3.2.2.3. ANÁLISIS DE LOS DATOS

- Análisis quimiométrico:
 - División aleatoria de los datos para el desarrollo de los modelos de calibración: el 60% (105 muestras) para la construcción del modelo, el 40% restante (70 muestras) para validarlo externamente.
 - Análisis de regresión PLS empleando los valores de reflectancia NIR y los valores de fuerza máxima y pendiente obtenidos con el texturómetro.
- Coeficiente de correlación de Pearson: Estudio de la correlación entre los parámetros analizados con el texturómetro (fuerza y pendiente) para los tubérculos en crudo y en cocido.

3.3. ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO

Con el objetivo de evaluar la textura en patata mediante técnicas no destructivas, se ha realizado un análisis PLS para correlacionar la información espectral de las muestras con la información física obtenida mediante los ensayos de punción.

3.3.1. REGRESIÓN PLS

Como se explica en el apartado 2.3.4, el análisis de regresión PLS es un método de regresión lineal que establece la relación entre las variables predictivas (X) y la variable dependiente (Y). Este análisis trata de explicar la varianza del conjunto de datos, al mismo tiempo que correlaciona los datos con la respuesta.

En este trabajo, la matriz X está compuesta los valores de reflectancia en cada longitud de onda del espectro NIR y las diferentes matrices Y empleadas corresponden tanto a los valores de fuerza máxima como a los valores de pendiente de la curva de carga obtenidos con el texturómetro para los tubérculos en crudo y en cocido. Es decir, en este estudio se van a realizar 4 análisis discriminantes PLS, uno para cada matriz Y.

Para ello, como se ha explicado anteriormente, las muestras se dividieron de forma aleatoria entre grupo de calibración y grupo de validación. Para la construcción del modelo se emplearon únicamente las muestras pertenecientes al grupo de calibración, mientras que las muestras del grupo de validación se utilizaron para evaluar la capacidad predictiva del modelo externamente. Previo al desarrollo del modelo, se aplicaron diferentes pretratamientos de los datos. Primero se llevó a cabo una reducción de la dispersión mediante el método MSC únicamente, así como combinándolo con la primera derivada de los datos. De la misma manera se aplicó un SNV en

solitario, para después combinarlo con la primera derivada de los datos y, por último, aplicarlo seguido de un detrend. En todos los casos, se aplicó la primera derivada por el método de Savitzky-Golay para una ventana de 7 puntos y un polinomio de segundo grado. Finalmente, todos los pretratamientos se complementaron con un centrado de los datos (Mean Center).

Tanto el pretratamiento de los datos como el análisis de regresión PLS se llevó a cabo con el programa informático PLS_Toolbox (Eigenvector Reserach Inc. Wenatchee, WA) trabajando bajo el entorno MATLAB R2014a (The MathWorks, Natick, MA).

El comportamiento de los modelos se evaluó en base a varios parámetros: en los coeficientes de determinación (R^2), para los parámetros estimados frente a los medidos, tanto en la validación cruzada como en la validación externa o predicción, en los errores de predicción del modelo definidos como el error cuadrático medio en la validación cruzada (RMSECV) y, en el error cuadrático medio en la predicción (RMSEP) (Naes *et al.*, 2002c) definido en la ecuación (1):

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

donde n_p es el número de objetos validados, mientras que \hat{y}_i e y_i son respectivamente el valor estimado y medido de la observación i^{th} en el grupo de validación.

El número de Latentes Variables (LVs) empleadas en la construcción de los diferentes modelos de regresión PLS se seleccionó como aquel que minimiza el RMSECV.

El coeficiente de determinación indica la proporción de varianza explicada por X , de manera que, cuanto mayor sea esta proporción de varianza explicada mejor será el ajuste del modelo y más útil la regresión. Un valor de R^2 entre 0,50 y 0,65 indica que el modelo puede aplicarse para discriminar entre concentraciones altas y bajas del parámetro medido. Un valor de R^2 entre 0,65 y 0,81 revela que el modelo puede emplearse en pruebas de cribado y calibraciones aproximadas, mientras que con una R^2 entre 0,82 y 0,90 el modelo puede emplearse para la mayoría de aplicaciones. Modelos de predicción que presenten una R^2 superior a 0,91 son considerados excelentes (Williams, 2003) y por último, una R^2 superior a 0,98 indica que ese modelo puede emplearse en cualquier aplicación (Williams, 2001).

Finalmente, se evaluó el ratio de predicción desviación (RPD) definido como el ratio entre la desviación estándar de la variable respuesta (Fuerza máxima y pendiente de la curva) y el RMSEP. En este trabajo se han adoptado los criterios de niveles de RPD establecidos por Saeys *et al.* (2005). Estos autores establecieron 5 niveles de clasificación RPD. De esta manera, un valor RPD menor a 1,5 significa que las predicciones aportadas por ese modelo son muy pobres y por

tanto no debería emplearse; un valor RPD entre 1,5 y 2,0 indica que el modelo podría emplearse para procesos de cribado dado que sería útil para diferenciar entre valores altos y bajos del parámetro analizado; un valor RPD entre 2,0 y 2,5 podría emplearse para realizar predicciones cuantitativas aproximadas, mientras que un valor RPD entre 2,5 y 3,0 representa un buen modelo, y, por último, un valor RPD superior a 3,0 indica que la capacidad de predicción del modelo es excelente.

La evaluación de las muestras anómalas o *outliers* se realizó de acuerdo a los residuales-X y el *leverage*, que debe ser comparado con un valor límite en la etapa de calibración (Nicolai *et al.*, 2007). En el desarrollo de los modelos de regresión PLS, aquellas muestras tanto con un residual como un *leverage* anómalo fueron estudiadas y eliminadas en caso de resultar necesario, procediendo después a la repetición del modelo de calibración.

3.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Una vez realizado el análisis quimiométrico se procedió a analizar el coeficiente de correlación de Pearson entre las variables estudiadas de fuerza máxima (N) y pendiente de la curva de carga (N/mm) para tubérculos crudos y cocidos. El coeficiente de correlación de Pearson es una medida del grado de correlación entre dos variables cuantitativas, independientemente de la escala de sus medidas; siendo X_i e Y_i los valores tomados para cada variable, \bar{X} e \bar{Y} los valores medios de las variables y, S_x y S_y las respectivas desviaciones estándar de cada variable.

$$r = \frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i - \bar{X}}{S_x} \right) \left(\frac{Y_i - \bar{Y}}{S_y} \right)$$

Puede tomar valores entre +1 y -1 dependiendo del grado de correlación entre las variables:

- $r=0$ no existe relación entre las variables (no tienen por qué ser independientes),
- $r=1$ existe una relación lineal exacta positiva entre las variables,
- $r=-1$ existe una relación lineal exacta negativa entre las variables.

Para los casos intermedios, el grado de correlación se establece en función del nivel de significancia deseado y del número de grados de libertad. Al estudiar el grado de correlación entre las variables fuerza máxima y pendiente para tubérculos crudos y cocidos, podemos observar si existe una correlación real entre dichas variables, pudiendo predecir de esta manera si también existe una correlación entre los valores de reflectancia NIR empleados para predecirlas (Pagano y Milanés, 2001).

Para su cálculo en este trabajo se empleó el programa informático SPSS Statistics v.23 (IBM, Chicago, IL, USA).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 21 muestra los espectros de reflectancia NIR obtenidos para cada tubérculo analizado, en el rango espectral empleado (1100-2300 nm), antes de aplicar los pretratamientos a los datos.

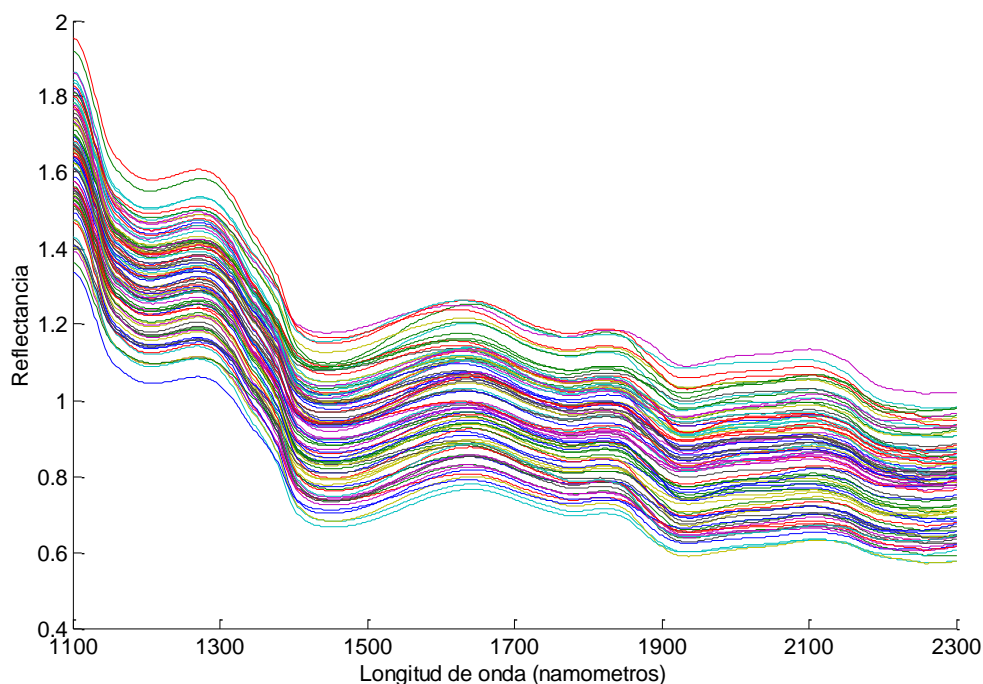


Figura 21. Espectros de reflectancia de las muestras de patata.

Generalmente, cuando se representan los espectros de absorbancia de una muestra en la región NIR aparecen unos picos de absorción correspondientes a sobretonos y combinaciones de modos vibracionales de los grupos funcionales C-H, O-H y N-H. La absorbancia es igual a $\text{Log}(1/\text{Reflectancia})$, por lo tanto, si se representan los espectros de reflectancia NIR de una muestra, en lugar de picos se observan valles correspondientes a las bandas de absorción de las distintas moléculas presentes en dicha muestra. En la figura 21 se observan valles en las regiones de 1200, 1400 y 1900 nm para todas las muestras. Estos valles se encuentran muy próximos a tres prominentes bandas de absorción del agua pura, 1153 y 1460 nm (Williams y Norris, 1987) y 1940 nm (Osborne *et al.*, 1993).

En los siguientes apartados se presentan los resultados de cada uno de los modelos predictivos PLS desarrollados para los parámetros de firmeza analizados, fuerza máxima y pendiente de la curva de carga, tanto en tubérculos crudos como cocidos.

La tabla 6 muestra la media y la desviación estándar (SD) de los datos obtenidos con el texturómetro, la fuerza máxima de punción medida en Newtons (N) y la pendiente de la curva de carga medida en N/mm.

Tabla 6. Media y desviación estándar de los valores de fuerza máxima (N) y pendiente de la curva de carga (N/mm) del total de muestras de patata analizadas.

	Crudo		Cocido	
	Fuerza (N)	Pendiente (N/mm)	Fuerza (N)	Pendiente (N/mm)
Media	11,06	0,55	0,60	0,07
Desviación estándar	2,03	0,10	0,67	0,015

Como se observa en la tabla 6 los valores de fuerza máxima de punción (N) obtenidos para los tubérculos crudos son aproximadamente 10 veces superiores a los obtenidos tras la cocción (11,06 *versus* 1,48). Ocurre lo mismo para los datos de pendiente de la curva ascendente de deformación o curva de carga. No resulta sorprendente esta diferencia de valores dado que la cocción de los tubérculos afecta en gran medida a su firmeza, reduciéndola considerablemente.

La figura 22 muestra la gráfica obtenida en el ensayo de punción para una muestra de la variedad 365 del grupo Clones de 2º año. Una vez aplicada la macro correspondiente, se extraen los valores de fuerza máxima y pendiente de la curva de carga.

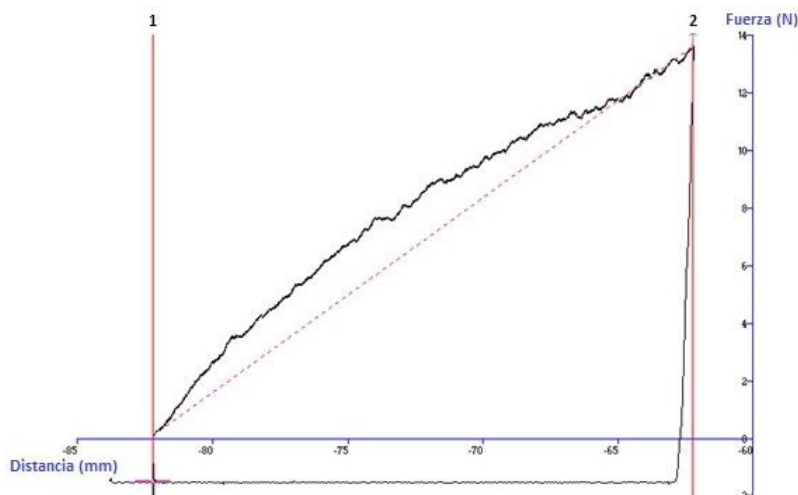


Figura 22. Variables del ensayo de punción obtenidas para cada muestra. Ejemplo de una muestra de la variedad 365 perteneciente a Clones de 2º año.

En la figura 23a-e se muestran los espectros de las muestras crudas una vez aplicados diferentes pretratamientos. La figura 23a muestra los datos de reflectancia tras aplicar el pretratamiento MSC con el objetivo de corregir la dispersión de los datos que se observa en la figura 21. La figura 23b muestra los datos una vez aplicados dos pretratamientos seguidos: MSC y 1ª derivada utilizando un polinomio de segundo grado y una ventana de 7 puntos. En esta figura se aprecian claramente los valles observados en la figura 21 del espectro sin pretratar de manera más pronunciada. En la figura 23c se muestran los espectros tras la aplicación de un SNV con el objetivo también de reducir la dispersión de los datos. Puede apreciarse como los espectros se comportan de manera muy similar tanto al aplicar un MSC (figura 23a) como un SNV, sin

embargo, en éste último, los valores de reflectancia se encuentran a una escala mayor. En la figura 23d ocurre lo mismo que en el caso anterior, ya que los espectros siguen una distribución muy similar que aquellos pretratados con MSC seguida de 1ª derivada. Por último, la figura 23e muestra los espectros de reflectancia NIR una vez aplicado el pretratamiento SNV y posteriormente un Detrend.

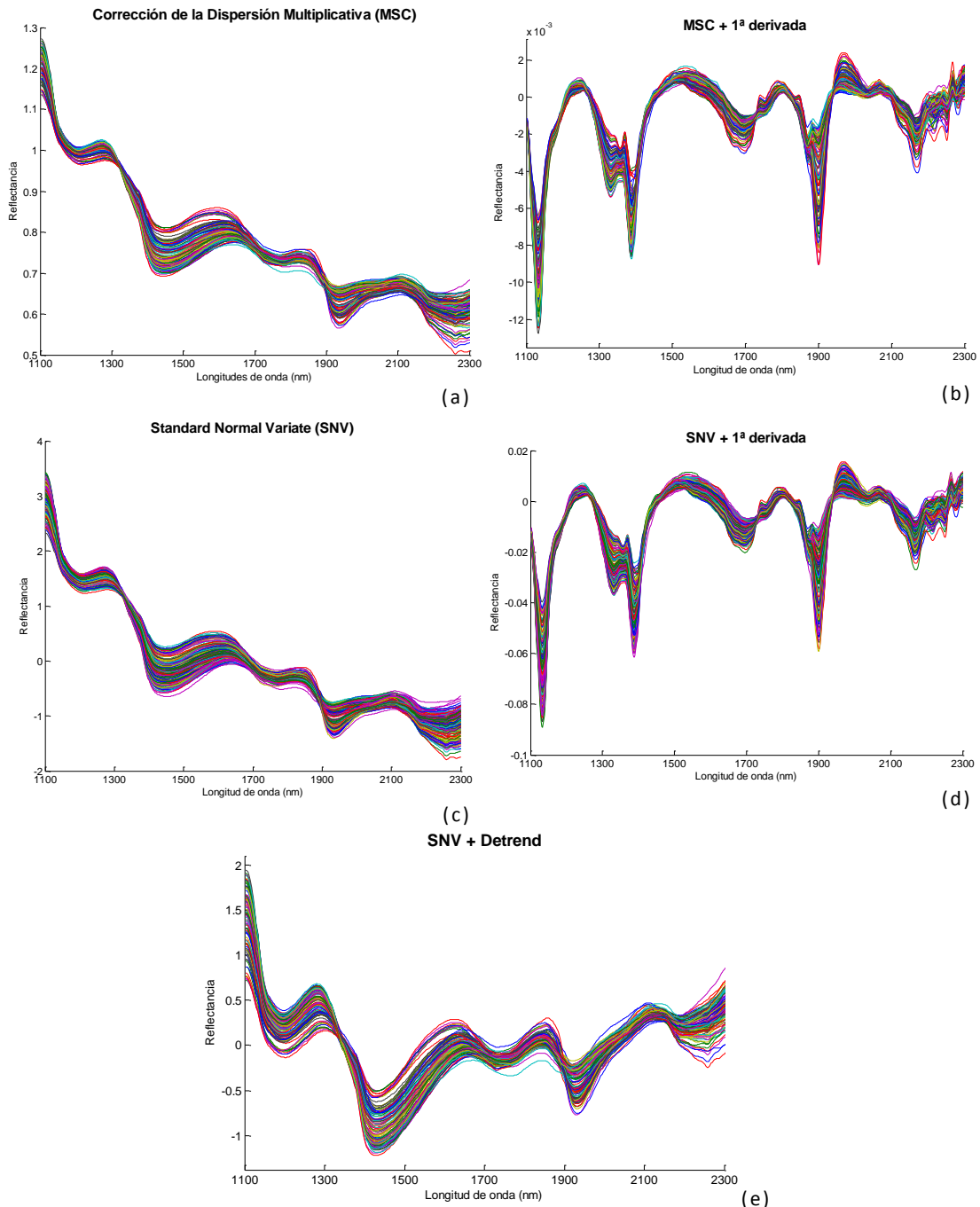


Figura 23. Espectros de reflectancia NIR tras aplicar los pretratamientos: MSC (a); MSC + 1ª derivada (b); SNV (c); SNV + 1ª derivada (d) y SNV + Detrend (e).

4.1. ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO: REGRESIÓN PLS

La tabla 7 muestra los resultados obtenidos con el modelo de regresión PLS para los datos de los tubérculos crudos. Cabe destacar que para los tubérculos cocidos no se han obtenido los resultados de predicción esperados, por lo que no se muestra la tabla de resultados para este supuesto. Esto puede deberse a que los espectros de reflectancia NIR fueron adquiridos exclusivamente en los tubérculos crudos. Por ello, resulta difícil obtener modelos de predicción robustos para las variables fuerza y pendiente en tubérculos cocidos, teniendo en cuenta que se trata de correlacionar estas variables medidas sobre los tubérculos cocidos con variables NIR medidas sobre tubérculos crudos. En cualquier caso, se ha estudiado la posible correlación entre los parámetros fuerza y pendiente de la curva entre las muestras crudas y cocidas. Los resultados se detallan en el siguiente apartado (4.2).

Tabla 7. Resultados de la validación cruzada y la predicción de los parámetros fuerza máxima (N) y pendiente de la curva de carga (N/mm) para los tubérculos en crudo.

Parámetros	Pre-tratamiento	n	LV	R ² _{CV}	RMSECV	R ² _P	RMSEP	RPD
Fuerza máxima (N)	MSC	157	5	0,68	1,175	0,63	1,116	1,82
	MSC + 1der	156	6	0,68	1,165	0,66	1,105	1,85
	SNV	156	5	0,70	1,196	0,67	1,069	1,92
	SNV + 1der	155	6	0,70	1,162	0,68	1,059	1,94
	SNV + DT	157	5	0,68	1,170	0,63	1,115	1,83
Pendiente (N/mm)	MSC	157	5	0,69	0,059	0,63	0,055	1,87
	MSC + 1der	160	6	0,70	0,061	0,63	0,060	1,71
	SNV	155	4	0,69	0,059	0,61	0,057	1,80
	SNV + 1der	157	5	0,68	0,063	0,67	0,060	1,71
	SNV + DT	157	4	0,68	0,061	0,61	0,057	1,80

En la tabla 7 se muestran los diferentes pretratamientos empleados, junto con el número de muestras (entre 155 y 160 en todos los casos), de LVs (entre 4 y 6 en todos los modelos) y los valores de R² tanto de la validación cruzada como de la validación externa. De igual forma se muestran los errores obtenidos y el ratio de desviación de la predicción (RPD).

Como se observa en la tabla 7, los coeficientes de determinación (R²) en la validación externa del modelo presentan unos valores entre 0,61 y 0,67, con unos errores de predicción (RMSEP) entre 1,059 y 1,116 en el caso de fuerza máxima, y de entre 0,055 y 0,060 para pendiente de la curva de carga, inferiores a la desviación estándar de ambos parámetros. De acuerdo con Williams (2003) aquellos modelos de predicción que presentan unos valores de R² superiores a 0,65 podrían emplearse en pruebas de cribado y calibraciones aproximadas. En cuanto al ratio

de desviación de la predicción, tanto los valores para fuerza como para pendiente en todos los pretratamientos aplicados, toman valores entre 1,71-1,94, por lo que según Saeys *et al.* (2005), los modelos obtenidos podrían emplearse para diferenciar entre valores altos y bajos de los parámetro fuerza máxima y pendiente de la curva de carga.

A continuación se muestran gráficamente los mejores resultados obtenidos tras aplicar los diferentes pretratamientos.

La figura 24 muestra gráficamente los resultados del modelo de regresión PLS en la predicción de fuerza máxima utilizando 156 datos, pretratados con MSC + primera derivada y 6 variables latentes, con un porcentaje de varianza explicada del 97,94%. El resultado obtenido para la validación con estos pretratamientos arroja una $R^2_p=0,66$ con un $RMSEP=1,105$ lo que indica que el modelo podría emplearse en pruebas de cribado y calibraciones aproximadas, y una $RPD=1,85$, indicando que este modelo podría emplearse para procesos de cribado dado que, como se ha mencionado anteriormente, podría ser útil para diferenciar entre valores altos y bajos de fuerza máxima y por tanto de firmeza de los tubérculos.

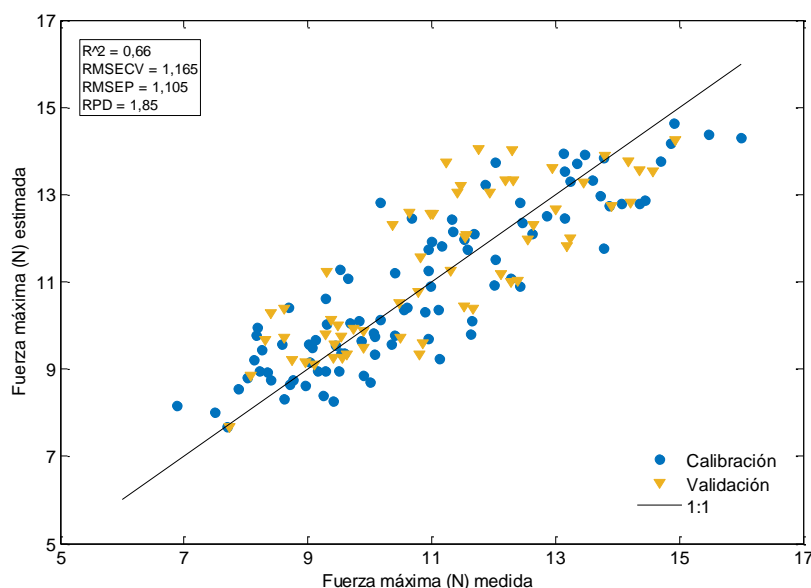


Figura 24. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable fuerza máxima para los datos pretratados con MSC + 1ª derivada.

La figura 25 muestra los coeficientes de regresión de las variables empleadas, para las longitudes de onda entre 1100-2300 nm. El gráfico de los coeficientes de regresión muestra las variables con más peso en la ecuación de calibración. Como se observa en la figura 25, las variables con mayor influencia en la construcción del modelo se reparten a lo largo de todo el espectro, especialmente en la región cercana a 1200, 1400 y 1900 nm asociadas a bandas de absorción de agua, enlaces O=H (Murray y Williams, 1987; Osborne *et al.*, 1993) y en la región de 1700 nm relacionada con el primer sobretono de los enlaces C=H (Murray, 1986; Shenk *et al.*, 2001).

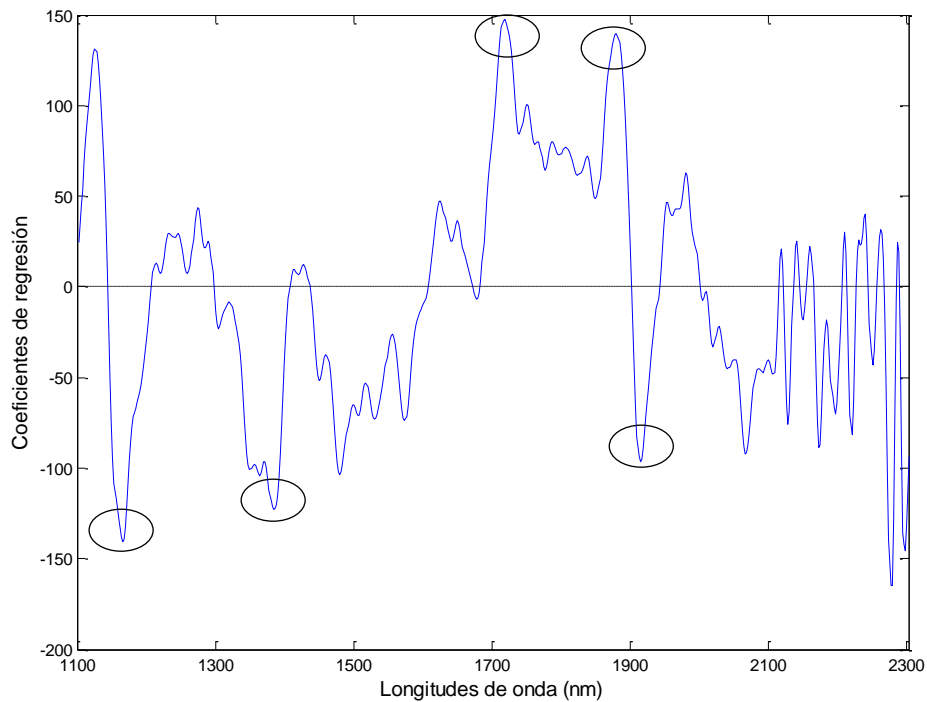


Figura 25. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la fuerza máxima con los pretratamientos MSC + 1ª derivada mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.

La figura 26 muestra gráficamente los resultados del modelo de regresión PLS para la predicción de fuerza máxima utilizando 156 datos pretratados con SNV y 5 variables latentes (99,10% de varianza explicada). El resultado obtenido para la validación con estos pretratamientos arroja un valor de $R^2_p=0,67$ y un $RMSEP=1,069$ lo que indica que este modelo, al igual que el anterior podría utilizarse para ensayos de cribado y calibraciones aproximadas. Este modelo presenta un alto valor de $RPD=0,92$, lo que sugiere que aunque este modelo debería calificarse como útil para cribas ($1,5 < RPD > 2,0$) de acuerdo a los niveles establecidos por Saeys *et al.* (2005), al presentar un valor tan próximo al 2, quizá podría emplearse también para realizar predicciones cuantitativas aproximadas.

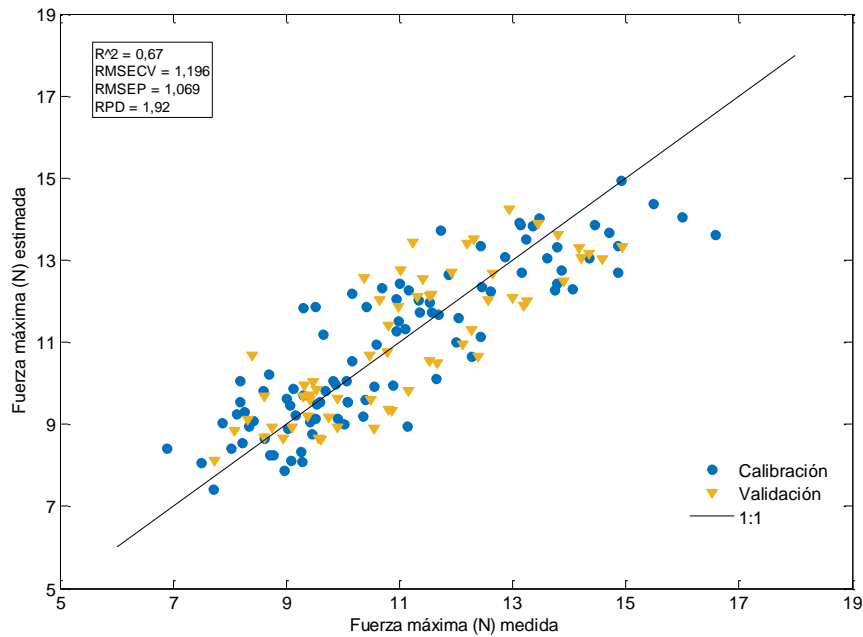


Figura 26. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable fuerza máxima para los datos pretratados con SNV.

La figura 27 muestra los coeficientes de regresión del modelo PLS de la variable fuerza máxima con el pre tratamiento SNV en el rango 1100-2300nm. En este caso las variables más influyentes en el modelo aparecen, al igual que en la figura 25 (MSC + 1ª derivada), en torno a 1153 nm, 1460 nm y 1940 nm coincidiendo con las bandas asociadas a la absorción de agua (Murray y Williams, 1987; Osborne *et al.*, 1993) y cerca de la región 1700 nm relacionadas los enlaces C=H (Murray, 1986; Shenk *et al.*, 2001). Como puede observarse, a diferencia de la figura 25, aparece una variable influyente en el entorno de los 2100 nm asociada a bandas de absorción de almidón (Osborne *et al.*, 1993).

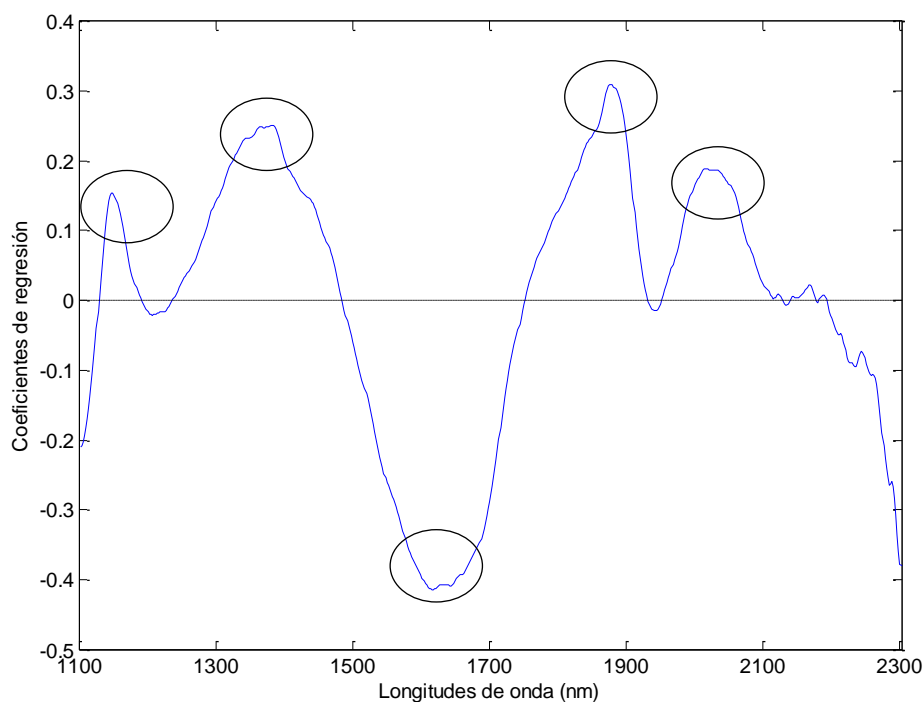


Figura 27. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la fuerza máxima con el pretratamiento SNV mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.

Los resultados del modelo de regresión PLS en la predicción de fuerza máxima aplicando el pretratamiento SNV seguido de una primera derivada se muestran en la figura 28. En el desarrollo de este modelo se han empleado 155 datos y 6 variables latentes explicando un total de 97,89% de la varianza. Se ha obtenido un coeficiente de predicción de 0,68 y una RPD=1,94 lo que indica, de acuerdo a Williams (2003) y Saeys *et al.* (2005), que este modelo se podría emplear para cribas y calibraciones aproximadas. Además, atendiendo a su RPD, que presenta un valor muy próximo a 2, al igual que el modelo anterior, este modelo podría también emplearse para predicciones cuantitativas aproximadas. Cabe destacar, que este es el modelo que mejores resultados de predicción presenta; por tanto, puede decirse que en este estudio, el pretratamiento SNV combinado con una primera derivada de los datos aporta los mejores resultados en la predicción del parámetro fuerza máxima.

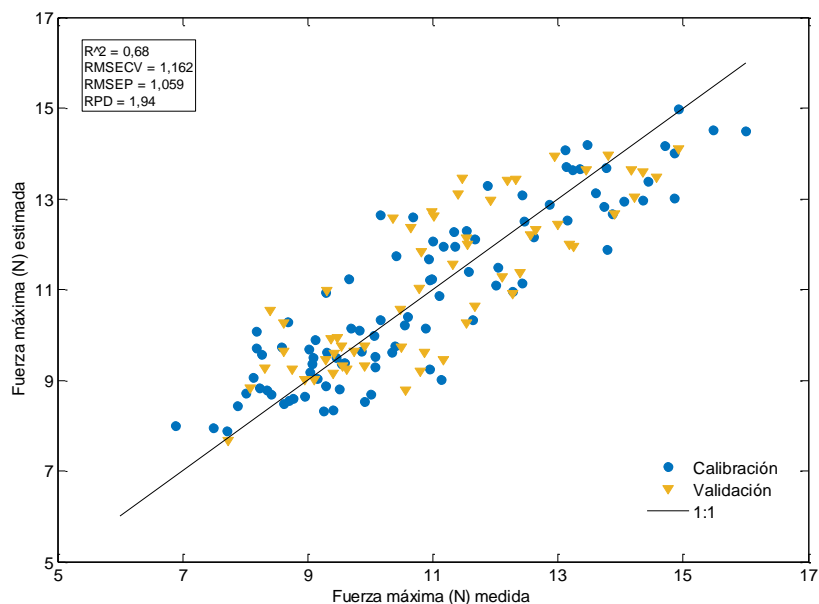


Figura 28. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable fuerza máxima para los datos pretratados con SNV + 1ª derivada.

La figura 29 muestra los coeficientes de regresión del modelo PLS de predicción de fuerza máxima tras aplicar SNV + 1ª derivada. Se observa en esta figura cómo las variables más influyentes en la construcción del modelo de predicción coinciden con las obtenidas en el modelo PLS aplicando MSC y 1ª derivada. Como se ha mencionado anteriormente, los espectros se comportan de forma muy similar al aplicar tanto MSC como SNV, por tanto, resulta lógico que los modelos de predicción también se comporten de igual manera.

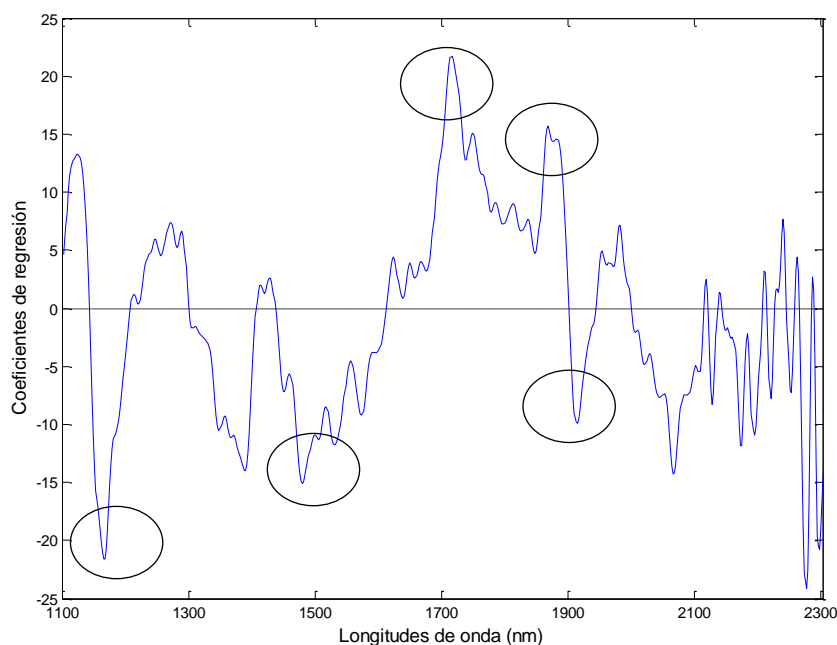


Figura 29. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la fuerza máxima con los pretratamientos SNV + 1ª derivada mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.

En la figura 30 se muestran gráficamente los resultados del modelo de regresión PLS en la predicción de pendiente de la curva de carga utilizando 157 datos pretratados con MSC empleando 5 variables latentes en la construcción del modelo (99,41% de varianza explicada). Se obtuvo un valor de R^2 en la predicción de 0,63 con un RPD=1,87 indicando nuevamente que este modelo puede aplicarse para discriminar entre valores altos y bajos del parámetro analizado, en este caso fuerza máxima.

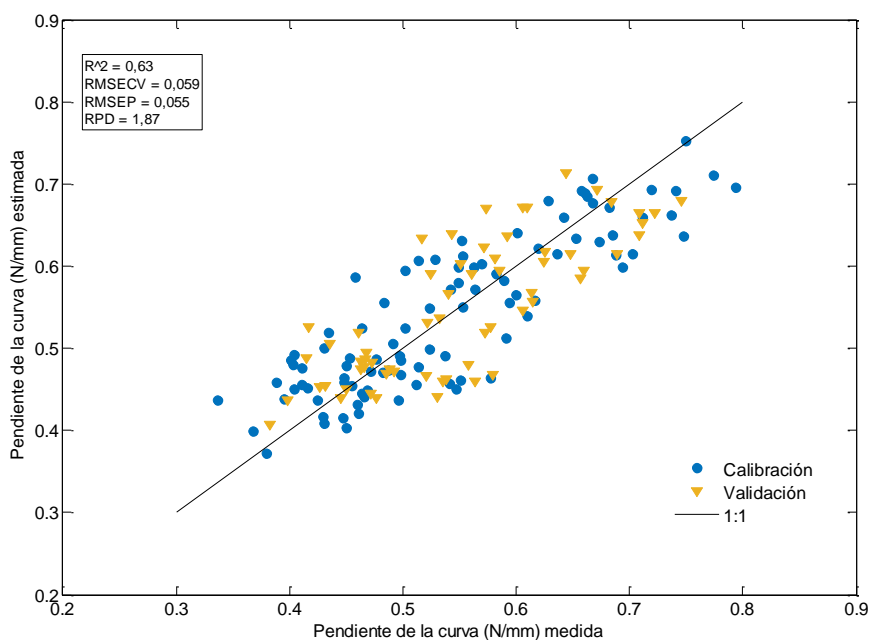


Figura 30. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable pendiente de la curva de carga para los datos pretratados con MSC.

En la figura 31 aparecen representados los coeficientes de regresión para el parámetro pendiente de la curva de carga del modelo PLS con pretratamiento MSC. La representación gráfica de los coeficientes de regresión de este modelo es muy similar a la obtenida en la figura 27 para la variable fuerza máxima con pretratamiento SNV, ya que muestra claramente las 3 mismas bandas con variables influyentes asociadas a enlaces O=H (1153 nm, 1460 nm y 1940 nm) y la banda en torno a 1700 nm asociada al sobre tono de enlaces C=H. Además, también muestra claramente la aparición de la misma variable influyente en el entorno de los 2100 nm relacionada con bandas de absorción de almidón (Osborne *et al.*, 1993). A diferencia de la figura 27, en la figura 31 aparecen variables con influencia en el modelo en la región en torno a 2200nm que podría estar ligada a la combinación de bandas de enlaces C=H (Shenk *et al.*, 2001).

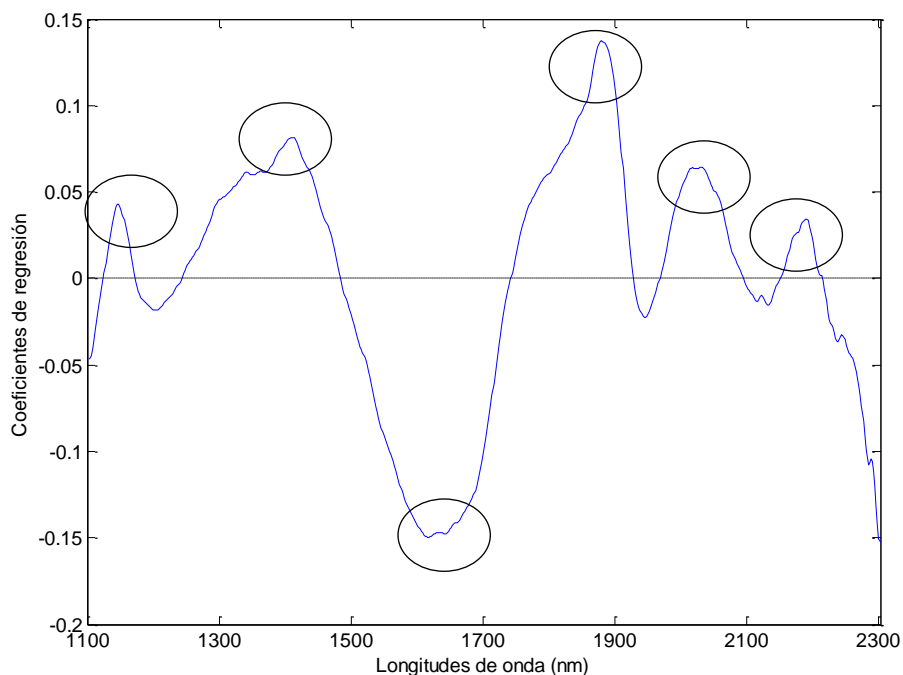


Figura 31. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la pendiente de la curva con el pretratamiento MSC mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.

La figura 32 muestra la recta de validación externa del modelo de predicción de la variable pendiente de la curva de carga para los datos pretratados con SNV. En el desarrollo de este modelo se han empleado un total de 155 datos. Se han seleccionado 4 latentes variables explicando un 98,33% de varianza. El resultado obtenido para la validación con estos pretratamientos arroja una $R^2_p=0,61$ y una $RPD=1,80$, por tanto, este modelo al igual que los anteriores resulta útil para la discriminación de tubérculos en base a su firmeza, es decir, el modelo podría emplearse para clasificar muestras con valores altos y bajos de pendiente de la curva.

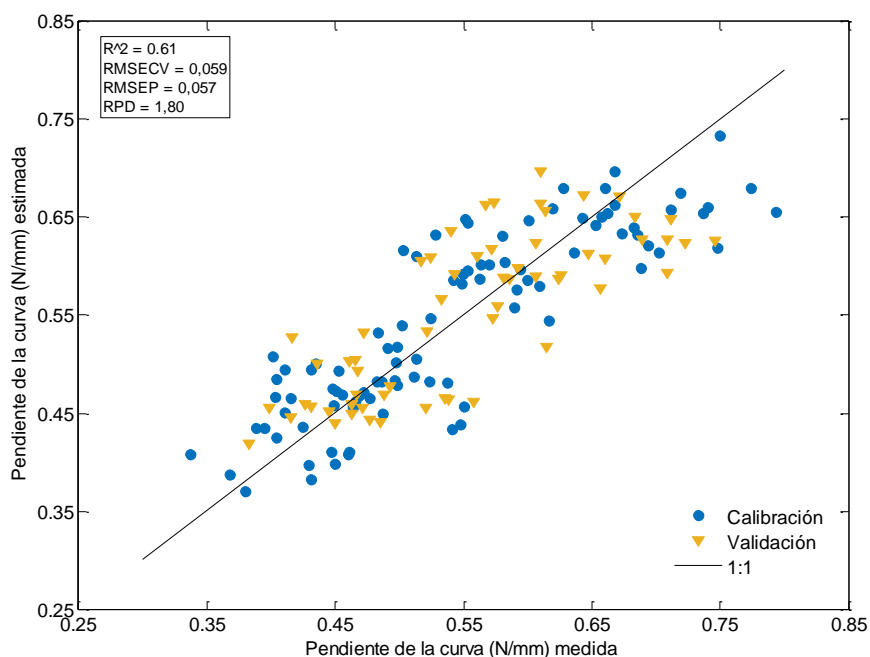


Figura 32. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable pendiente de la curva de carga para los datos pretratados con SNV.

En la figura 33 se representan los coeficientes de regresión para la variable pendiente de la curva de carga de carga para el modelo PLS pretratado con SNV. Puede apreciarse la presencia de variables influyentes en las tres bandas asociadas a la absorción de agua y la ligada a enlaces C=H que también aparecen en las anteriores figuras (1153 nm, 1460 nm, 1940 nm) y en torno a 1700 nm. Puede decirse que esta representación gráfica es bastante similar a la figura 31 debido a que los pretratamientos aplicados también presentan resultados muy parecidos. Sin embargo, en esta figura no se aprecia de forma tan clara como en la anterior el pico en la región de 2200 nm asociado a bandas de combinación de enlaces C=H. Análogamente, la influencia de las variables en la región de 2100 nm asociadas a bandas de absorción de almidón, se aprecia de manera más clara en esta figura.

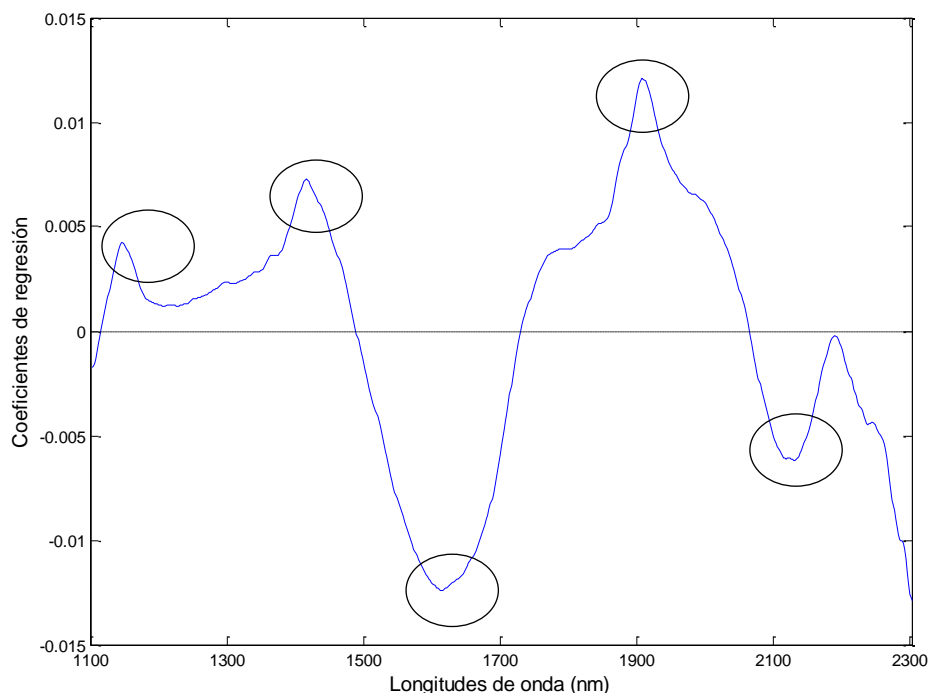


Figura 33. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la pendiente de la curva con el pretratamiento SNV mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.

Por último, la figura 34 muestra gráficamente los resultados del modelo de regresión PLS en la predicción de pendiente de la curva de carga tras la aplicación de los pretratamientos SNV y DT. Para el desarrollo de este modelo se utilizaron 157 datos y se seleccionaron 4 variables latentes explicando un total de 98,65% de la varianza. Al igual que en el modelo anterior se obtuvo un coeficiente de determinación de 0,61 y un RPD de 1,80. Por tanto se puede concluir que este modelo podría emplearse en ensayos de cribado de variedades con altas y bajas concentraciones del parámetro analizado, en este caso pendiente de la curva de carga.

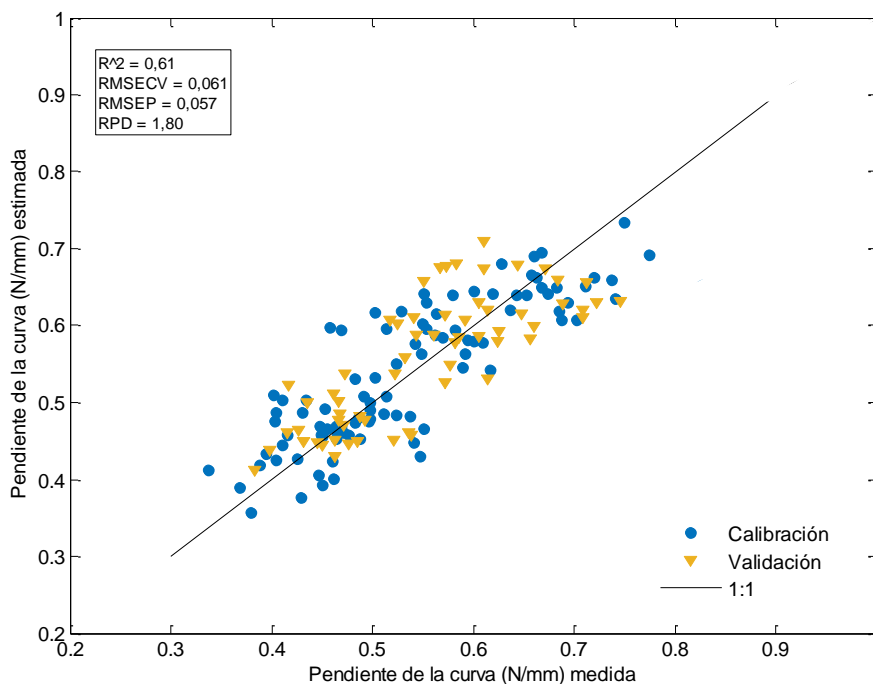


Figura 34. Recta de validación externa del modelo de predicción de la variable pendiente de la curva de carga para los datos pretratados con SNV + Detrend.

La figura 35 representa los coeficientes de regresión obtenidos en el modelo PLS de predicción del parámetro pendiente de la recta de carga tras aplicar los pretratamientos SNV + DT. Puede intuirse ligeramente la influencia de variables en la construcción del modelo en las bandas del espectro que aparecen de igual manera en el resto de figuras. Sin embargo, solo se expresan con claridad las correspondientes a la segunda y tercera banda de absorción de agua (1460 nm y 1940 nm) y la correspondiente al sobretono de enlaces C=H (región cercana a 1700nm). En esta figura es en la que con más claridad se aprecia la importancia de las variables asociadas a esas tres bandas de absorción.

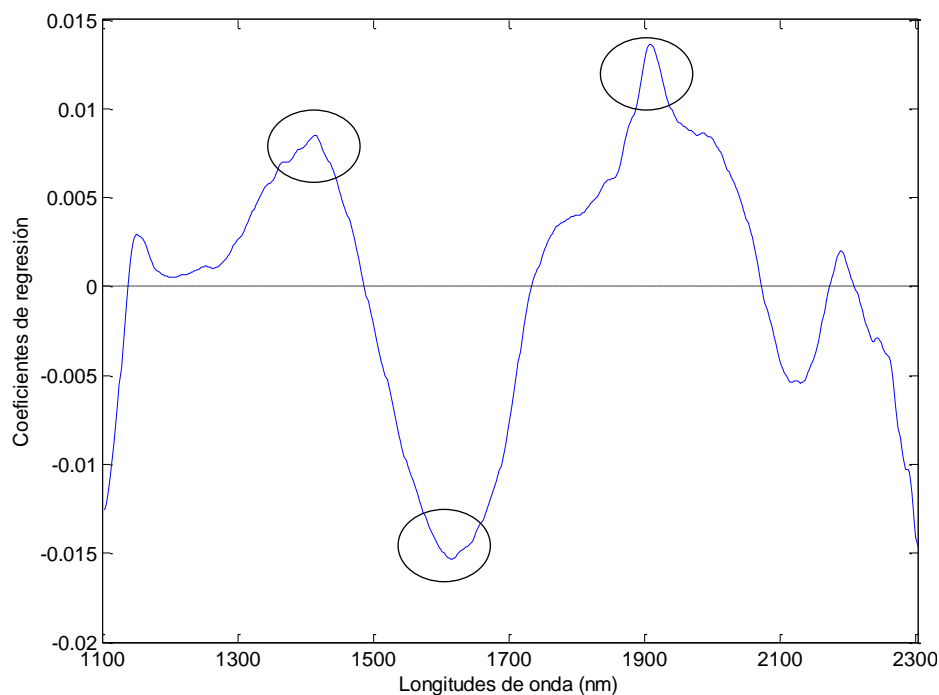


Figura 35. Coeficientes de regresión del modelo PLS para la predicción de la pendiente de la curva con el pretratamiento SNV + DT mostrando las variables más influyentes en la construcción del modelo.

Una vez analizados todos los análisis PLS desarrollados puede concluirse que los resultados obtenidos en este estudio no resultan lo suficientemente fiables para predecir la firmeza en patatas cuando se emplean los valores de fuerza máxima y pendiente de la curva de carga como datos de referencia. Estos resultados no eran del todo inesperados dado que la correlación entre datos de textura analizados con texturómetro y otras técnicas no destructivas ha resultado generalmente baja (Lu *et al.*, 2000). Sin embargo, se han obtenido buenos modelos de discriminación para tubérculos con firmeza alta y baja lo que resulta de especial interés en programas de mejora genética donde se busca clasificar tubérculos en función de esta característica.

Otros autores han estudiado la evaluación de la firmeza diversos productos agroalimentarios combinando equipos de medida de textura con técnicas basadas en el infrarrojo cercano. Lu *et al.* (2000) llevaron a cabo un estudio para determinar la firmeza en 521 manzanas intactas de 3 variedades diferentes utilizando la tecnología NIRS. Para ello emplearon un espectrofotómetro Oriel (Oriel Instruments, CT) en el rango espectral de 800 a 1700 nm en modo reflectancia. Además, utilizaron un texturómetro TA-XT2 Texture Analyzer (Texture Technologies Corp., NY) combinado con una sonda Magness-Taylor de 11 mm de diámetro a una velocidad de 2 mm/s para medir las variables fuerza máxima y pendiente de la curva de fuerza-deformación. Los espectros de reflectancia NIR fueron pretratados con un suavizado de Savitzky-Golay seguido de

un MSC para corregir los efectos de dispersión de la luz en los datos espectrales debidos a fuentes desconocidas de los errores de medición (Martens *et al.*, 1987). Una vez pretratados los espectros, los autores desarrollaron un análisis de regresión por componentes principales (PCR) para las muestras de manzanas peladas y sin pelar. En cuanto a los resultados, en este obtuvieron un bajo grado de correlación para la fuerza máxima entre el valor real y el estimado con unos coeficientes de correlación $R=0,58$ y $R=0,48$ y unos errores estándares de predicción SEP de 8,1 y 8,6 para manzanas peladas y sin pelar, respectivamente. Se obtuvieron mejores resultados de predicción de la pendiente de la curva de deformación para manzanas peladas ($R=0,63$, $SEP=1,98$) y sin pelar ($R=0,52$, $SEP=2,17$). Al contrario que en nuestro estudio donde se han obtenido mejores correlaciones entre los datos espectrales y la variable fuerza máxima. Los autores atribuyeron las bajas correlaciones resultantes a los estrechos rangos de firmeza obtenidos en el test de penetración.

En nuestro estudio, aplicando un pretratamiento similar (SNV + 1der) se ha obtenido un coeficiente de correlación de 0,82 (correspondiente a $R^2=0,68$), considerablemente superior al reportado por (Lu *et al.*, 2000) con un valor de SEP (1,057) inferior al de estos autores en relación con la desviación estándar de los valores de fuerza máxima del grupo de muestras. Moons *et al.* (1997) reportaron una buena correlación ($R=0,96$) entre los datos de reflectancia NIR y ensayos de penetración pero con unos errores altos, similares a los de Lu *et al.* (2000).

De forma similar, otros autores han estudiado la firmeza en patata mediante tecnología NIRS. Thybo *et al.* (2000) llevaron a cabo un estudio analizando tubérculos de patata crudos y cocidos mediante análisis NIR, ensayos de compresión y análisis sensoriales. Para ello, como se ha comentado en el apartado 2.4, emplearon 24 muestras pertenecientes a 6 cultivares distintos. Los espectros de reflectancia NIR fueron adquiridos con un espectrofotómetro de NIR Systems Inc. (modelo 6500, Silver Springs, Maryland, USA) en el rango espectral de 1100 a 2500 nm. Los análisis sensoriales se desarrollaron a través de un panel de expertos midiendo 9 atributos sensoriales, entre ellos la firmeza de los tubérculos. Las medidas de firmeza se llevaron a cabo mediante compresión uniaxial medida sobre cilindros de patata de 12 mm de diámetro y 10 mm de altura a un rango de deformación de 20 mm/min. Se adquirieron datos del módulo de deformación, estrés y tensión a la fractura para correlacionarlos después con los datos NIR mediante una regresión PLS. En este estudio se evaluó por un lado la correlación entre los valores NIR y los análisis sensoriales y por otro la correlación entre los parámetros medidos en el ensayo de compresión y los análisis sensoriales. Los resultados obtenidos mostraron mejores resultados de correlación entre los valores de reflectancia NIR y los parámetros sensoriales con

unos valores de R para la variable firmeza de 0,71 en muestras crudas y 0,67 en muestras cocidas con unos valores absolutos de RMSEP de 0,62 y 0,66, respectivamente. En cualquier caso, en nuestro estudio se han obtenido unos coeficientes de correlación entre 0,78 y 0,82 para el parámetro firmeza entre el valor real y el estimado en tubérculos crudos, superiores a los obtenidos por Thybo *et al.* (2000).

4.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO: COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE PEARSON

La tabla 8 muestra las correlaciones entre las dos variables estudiadas, fuerza máxima y pendiente de la curva de carga, para tubérculos crudos y cocidos, de acuerdo al coeficiente de correlación de Pearson indicando el grado de significación bilateral de dichas correlaciones.

Tabla 8. Correlaciones entre variables de acuerdo al coeficiente de correlación de Pearson (SPSS Statistics v.23).

		FCrudo	PCrudo	FCocido	PCocido
FCrudo	Correlación de Pearson	1	-,833**	,971**	-,136
	Sig. (bilateral)		,000	,000	,072
	N	175	175	175	175
PCrudo	Correlación de Pearson	-,833**	1	-,817**	,574**
	Sig. (bilateral)	,000		,000	,000
	N	175	175	175	175
FCocido	Correlación de Pearson	,971**	-,817**	1	-,017
	Sig. (bilateral)	,000	,000		,826
	N	175	175	175	175
PCocido	Correlación de Pearson	-,136	,574**	-,017	1
	Sig. (bilateral)	,072	,000	,826	
	N	175	175	175	175

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

De acuerdo con la tabla 8, aquellas variables que mayor correlación presentan (0,971) son la fuerza máxima obtenida para los tubérculos crudos con la fuerza máxima obtenida para los tubérculos cocidos con una significación superior al 99 %. Esto indica una relación positiva prácticamente lineal entre ellas. En cambio, las pendientes de las curvas de carga muestran con el mismo nivel de significación (superior al 99%), una correlación bastante menor (0,574) entre tubérculos crudos y cocidos.

En referencia a la tabla 8, también puede observarse que existe un alto grado de correlación para los tubérculos crudos entre la fuerza máxima y la pendiente de la curva de carga (-0,833) con una significación superior al 99%. Sin embargo, para los tubérculos cocidos, la relación entre

la fuerza máxima y la pendiente de la curva de carga parece ser casi inexistente (-0,017) aunque el bajo grado de significación inferior al 18% impide afirmarlo con rotundidad.

Las distintas correlaciones entre las variables (fuerza máxima y pendiente de la curva de carga) y los tratamientos (tubérculos crudos y cocidos) expresadas mediante los coeficientes de correlación de Pearson recogidos en la tabla 8, permiten plantear las siguientes hipótesis:

- No resulta descartable que en futuros estudios se pueda realizar una estimación de textura por tecnología NIRS, los valores de fuerza máxima para tubérculos cocidos, puedan inferirse de los valores de fuerza máxima estimados para esos mismos tubérculos en crudo.
- En futuros estudios, la inferencia de los valores de pendiente de la curva de carga para tubérculos cocidos a partir de los datos de textura estimados para tubérculos crudos, parece factible pero más dificultosa que en el caso de la fuerza máxima, debido al menor grado de correlación de esta variable con las variables estimadas en crudo.

5. CONCLUSIONES

Una vez analizados los resultados de este trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- ✓ Los modelos de regresión PLS desarrollados en este trabajo para la estimación de la textura en patatas crudas por medio de los parámetros de fuerza máxima y pendiente de la curva de carga mediante tecnología NIRS, permiten realizar calibraciones aproximadas, pudiendo discriminar tubérculos de acuerdo a valores altos y bajos de los parámetros estudiados.
- ✓ Los pretratamientos SNV seguido de 1 derivada de los datos son los que mejores resultados de predicción del parámetro fuerza máxima presentan ($RPD=1,94$) de los diferentes modelos de regresión PLS llevados a cabo, indicando que este modelo podría emplearse para realizar predicciones cuantitativas aproximadas. El modelo de regresión PLS que reporta el mejor resultado ($RPD=1,87$) para el parámetro pendiente de la curva de carga estimado es aquel al que se le ha aplicado el pretratamiento MSC.
- ✓ Todos los modelos PLS desarrollados presentan buenos resultados para ser empleados en la clasificación de tubérculos en base a su firmeza (alta y baja), por lo que podrían resultar muy útiles en ensayos de cribado en programas de mejora genética centrados en identificar cultivares de acuerdo a su firmeza.
- ✓ Los parámetros de fuerza máxima en tubérculos crudos y fuerza máxima en tubérculos cocidos muestran una relación directa de acuerdo a lo indicado por el coeficiente de correlación de Pearson. Como consecuencia, no se descarta una posible correlación entre los valores de fuerza máxima en tubérculos cocidos y los datos espectrales NIR (adquiridos sobre tubérculos crudos) en futuros estudios.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abu-Ghannam, N., & Crowley, H. (2006). The effect of low temperature blanching on the texture of whole processed new potatoes. *Journal of Food Engineering*, 74(3), 335-344.
- Alvarez, M. D., & Canet, W. (2002). A comparison of various rheological properties for modelling the kinetics of thermal softening of potato tissue (cv Monalisa) by water cooking and pressure steaming. *International journal of food science & technology*, 37(1), 41-55.
- Alvarez, M. D., Canet, W., & López, M. E. (2002). Influence of deformation rate and degree of compression on textural parameters of potato and apple tissues in texture profile analysis. *European food research and technology*, 215(1), 13-20.
- Amaral, R. D. A., Benedetti, B. C., Pujola, M., Achaerandio, I., & Bachelli, M. L. B. (2014). Effect of Ultrasound on Quality of Fresh-Cut Potatoes During Refrigerated Storage. *Food Engineering Reviews*, 1-9. doi: 10.1007/s12393-014-9091-x
- Amigo, J. M. (2010). Practical issues of hyperspectral imaging analysis of solid dosage forms. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 398(1), 93-109.
- Barrios, E. P., Newsom, D. W., & Miller, J. C. (1963). Some factors influencing the culinary quality of Irish potatoes II. Physical characters. *American Potato Journal*, 40(6), 200-208. doi: 10.1007/bf02849340
- Bergera, G., Jaren, C., Arazuri, S., & Arana, I. (2006). Instrumentación para la espectroscopía de infrarrojo cercano. *Horticultura: Revista de industria, distribución y socioeconomía hortícola: frutas, hortalizas, flores, plantas, árboles ornamentales y viveros*(194), 30-33.
- Boeriu, C., Yuksel, D., Van der Vurst de Vries, R., Stolle-Smits, T., & Van Dijk, C. (1998). Correlation between near infrared spectra and texture profiling of steam cooked potatoes. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 6(A), 291-297.
- Bourne, M. C. (2002). *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement* (2 ed.): Academic press.
- Burton, W. G. (1989). *The Potato: Third Edition*. Harlow: Longman Scientific and Technical
- Cuesta, L. M., Gil, A. J., & Remiro, F. (1991). *Electrónica Analógica*: McGraw-Hill/Interamericana S.A.
- Chen, L., & Opara, U. L. (2013). Texture measurement approaches in fresh and processed foods—A review. *Food Research International*, 51(2), 823-835.
- Departamento de Desarrollo Rural, M. A. y. A. L. (2015a). Principales producciones agrícolas. Consultada el 25/08/2016, from http://www.navarra.es/home_es/Temas/Ambito+rural/Vida+rural/Observatorio+agrario/Agricola/Informacion+estadistica/produccion+agricola.htm
- Departamento de Desarrollo Rural, M. A. y. A. L. (2015b). Superficies de las principales producciones agrícolas. Consultada el 25/08/2016, from http://www.navarra.es/home_es/Temas/Ambito+rural/Vida+rural/Observatorio+agrario/Agricola/Informacion+estadistica/superficies+agricolas.htm
- Esbensen, K., Schönkopf, S., & Midtgaard, T. (1994). *Multivariate Analysis in Practice*. Trondheim, Norway: Camo A/S.
- FAO. (2014a). Balances Alimentarios: Equilibrios de los productos - Cultivos. Equivalente primario. Consultada el 25/08/2016, from <http://faostat3.fao.org/download/FB/BC/S>
- FAO. (2014b). Balances Alimentarios: Equilibrios de los productos - Ganadería y pesca. Equivalente primario. Consultada el 25/08/2016, from <http://faostat3.fao.org/download/FB/BL/S>

- FAO. (2014c). Balances Alimentarios: Suministro alimentario - Cultivos. Equivalente primario. Consultada el 25/08/2016, from <http://faostat3.fao.org/download/FB/CC/S>
- FAO. (2014d). Comercio: Cultivos y productos de ganadería. Consultada el 25/08/2016, from <http://faostat3.fao.org/download/T/TP/S>
- FAO. (2014e). Producción cultivos. Consultada el 25/08/2016, from <http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/S>
- Fernie, A. R., & Willmitzer, L. (2001). Molecular and biochemical triggers of potato tuber development. *Plant Physiology*, 127(4), 1459-1465.
- García-Segovia, P., Andrés-Bello, A., & Martínez-Monzó, J. (2008). Textural properties of potatoes (*Solanum tuberosum* L., cv. Monalisa) as affected by different cooking processes. *Journal of Food Engineering*, 88(1), 28-35.
- Genet, R. A. (1992). *Potatoes-the quest for processing quality*. Paper presented at the Proceedings of the Agronomy Society of New Zealand.
- Hasbún, J., Esquivel, P., Brenes, A., & Alfaro, I. (2009). Propiedades físico-químicas y parámetros de calidad para uso industrial de cuatro variedades de papa. *Agronomía costarricense: Revista de ciencias agrícolas*, 33(1), 77-89.
- Heise, H., & Winzen, R. (2002). Chemometrics in Near-Infrared Spectroscopy. En H. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata & H. Heise (Eds.), *Near-infrared spectroscopy: Principles, instruments, applications* (pp. 125-162): Wiley-VCH.
- Hoff, J. (1973). Chemical and physical basis of texture in horticultural products. *HortScience*, 8(2), 108-110.
- Isaksson, T., & Næs, T. (1990). Selection of samples for calibration in near-infrared spectroscopy. Part II: Selection based on spectral measurements. *Applied spectroscopy*, 44(7), 1152-1158.
- Kays, S. J. (1999). Preharvest factors affecting appearance. *Postharvest Biology and Technology*, 15(3), 233-247.
- Kita, A., Bąkowska-Barczak, A., Lisińska, G., Hamouz, K., & Kułakowska, K. (2014). Antioxidant activity and quality of red and purple flesh potato chips. *LWT-Food Science and Technology*.
- Kita, A., Lisińska, G., & Gołubowska, G. (2007). The effects of oils and frying temperatures on the texture and fat content of potato crisps. *Food chemistry*, 102(1), 1-5.
- Kumar, S., Khade, H., Dhokane, V., Behere, A., & Sharma, A. (2007). Irradiation in Combination with Higher Storage Temperatures Maintains Chip-Making Quality of Potato. *Journal of Food Science*, 72(6), S402-S406.
- Leeratanarak, N., Devahastin, S., & Chiewchan, N. (2006). Drying kinetics and quality of potato chips undergoing different drying techniques. *Journal of Food Engineering*, 77(3), 635-643.
- Liu, E. Z., & Scanlon, M. G. (2007). Modeling the effect of blanching conditions on the texture of potato strips. *Journal of Food Engineering*, 81(2), 292-297.
- López, A., Arazuri, S., García, I., Mangado, J., & Jarén, C. (2013). A review of the application of near-infrared spectroscopy for the analysis of potatoes. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(23), 5413-5424.
- Low, J., Nyongesa, M., Quinn, S., & Parker, M. (2015). *Potato and Sweetpotato in Africa: Transforming the Value Chains for Food and Nutrition Security* (J. Low, M. Nyongesa, S. Quinn & M. Parker Eds.): CAB International.
- Lu, R., Guyer, D. E., & Beaudry, R. M. (2000). Determination of firmness and sugar content of apples using near-infrared diffuse reflectance. *Journal of texture studies*, 31(6), 615-630.

- Luscher, C., Schlüter, O., & Knorr, D. (2005). High pressure–low temperature processing of foods: impact on cell membranes, texture, color and visual appearance of potato tissue. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6(1), 59-71.
- MAGRAMA. (2014). Superficies y producciones anuales de cultivos. Consultada el 25/08/2016, from <http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/superficies-producciones-anuales-cultivos/>
- MAGRAMA. (2016). Estadísticas agrarias: Precios medios nacionales. Consultada el 25/08/2016, from http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/economia/precios-medios-nacionales/pmn_historico.asp?codigo=22
- Magwaza, L. S., Opara, U. L., Nieuwoudt, H., Cronje, P. J., Saeys, W., & Nicolai, B. (2012). NIR Spectroscopy Applications for Internal and External Quality Analysis of Citrus Fruit-A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(2), 425-444. doi: 10.1007/s11947-011-0697-1
- Mahto, R., & Das, M. (2015). Effect of γ irradiation on the physico-mechanical and chemical properties of potato (< i> Solanum tuberosum</i> L), cv. 'Kufri Chandramukhi' and 'Kufri Jyoti', during storage at 12° C. *Radiation Physics and Chemistry*, 107, 12-18.
- Martens, H., & Naes, T. (1989). *Methods for Calibration Multivariate Calibration*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Martens, H., Naes, T., & Norris, K. H. (1987). Multivariate calibration by data compression. En P. C. Williams (Ed.), *Near-Infrared technologies in the agricultural and food industries*.
- Martens, H. J., & Thybo, A. K. (2000). An integrated microstructural, sensory and instrumental approach to describe potato texture. *LWT-Food Science and Technology*, 33(7), 471-482.
- Massart, D., Vandeginste, B., Buydens, L., de Jong, S., Lewi, P., & Smeyers-Verbeke, J. (1997). Introduction. En B. G. M. Vandeginste & S. Rutan (Eds.), *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A* (Vol. 20A, pp. 1-20): Elsevier.
- Massart, D., Vandeginste, B., Deming, S., Michotte, Y., & Kaufman, L. (1988). *Chemometrics: A textbook*. New York, USA: Elsevier Science Publisher.
- Matsuura-Endo, C., Ohara-Takada, A., Yamauchi, H., Mukasa, Y., Mori, M., & Ishibashi, K.-i. (2002). Disintegration Differences in Cooked Potatoes from Three Japanese Cultivars: Comparison of the Properties of Isolated Starch, Degree of Cell Separation with EDTA, and Contents of Calcium and Galacturonic Acid. *Food science and technology research*, 8(4), 323-327.
- McGregor, I. (2007). The fresh potato market. En D. Vreugdenhil, J. Bradshaw, C. Gebhardt, F. Govers, D. K. MacKerron, M. A. Taylor & H. A. Ross (Eds.), *Potato Biology and Biotechnology: Advances and Perspectives* (pp. 3-26): Elsevier.
- Mohsenin, N. N. (1986). *Physical Properties of Plant and Animal Materials: Structure, Physical Characteristics, and Mechanical Properties* (2 ed.). New York: Gordon and Breach.
- Moons, E., Dardenne, P., & Sindic, M. (1997). *Nondestructive visible and NIR spectroscopy for the determination of internal quality in apple*. Paper presented at the Proceedings from the Sensors for Nondestructive Testing.
- Murray, I. (1986). Near infrared reflectance analysis of forages. *Recent advances in animal nutrition*, 141-156.
- Murray, I., & Williams, P. (1987). Chemical principles of near-infrared technology. *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*, 17-34.
- Næs, T., & Isaksson, T. (1989). Selection of samples for calibration in near-infrared spectroscopy. Part I: General principles illustrated by example. *Applied spectroscopy*, 43(2), 328-335.
- Naes, T., Isaksson, T., Fearn, T., & Davies, T. (2002a). Introduction *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification* (pp. 5-10). Chichester, UK: NIR Publications.

- Naes, T., Isaksson, T., Fearn, T., & Davies, T. (2002b). Outlier detection *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification* (pp. 177-190). Chichester, UK: NIR Publications.
- Naes, T., Isaksson, T., Fearn, T., & Davies, T. (2002c). Scatter correction of spectroscopic data *User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification* (pp. 105-125). Chichester, UK: NIR Publications.
- Nicolai, B. M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K. I., & Lammertyn, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology*, 46(2), 99-118.
- Osborne, B. G., Fearn, T., & Hindle, P. H. (1993). *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*. Harlow, UK: Longman Scientific and Technical.
- Pagano, M. G., & Milanés, K. Y. (2001). *Principles of biostatistics. Fundamentos de bioestadística* (2a ed.). Mexico: International Thomson.
- Pedreschi, F., & Moyano, P. (2005). Oil uptake and texture development in fried potato slices. *Journal of Food Engineering*, 70(4), 557-563.
- Peguro Gutiérrez, A. (2010). *La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados*. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Pimpaporn, P., Devahastin, S., & Chiewchan, N. (2007). Effects of combined pretreatments on drying kinetics and quality of potato chips undergoing low-pressure superheated steam drying. *Journal of Food Engineering*, 81(2), 318-329.
- Rodríguez, L. E. (2010). Origins and evolution of cultivated potato. A review. *Agronomía Colombiana*, 28(1), 9-17.
- Rosenthal, S., & Jansky, S. (2008). Effect of production site and storage on antioxidant levels in specialty potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(12), 2087-2092.
- Ross, K. A., & Scanlon, M. G. (2004). A fracture mechanics analysis of the texture of fried potato crust. *Journal of Food Engineering*, 62(4), 417-423.
- Ruiz de Galarreta, J., López-Pardo, R., Tierno, R., Alor, N., Barandalla, L., Haase, N., & Ritter, E. (2015). Disease resistance and nutritional properties of tuber-bearing native potato species and old Spanish cultivars. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 17(4), 935-947.
- Sadowska, J., Fornal, J., & Zgórska, K. (2008). The distribution of mechanical resistance in potato tuber tissues. *Postharvest Biology and Technology*, 48(1), 70-76.
- Saeys, W., Mouazen, A. M., & Ramon, H. (2005). Potential for onsite and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Biosystems engineering*, 91(4), 393-402.
- Salvador, A., Varela, P., Sanz, T., & Fiszman, S. (2009). Understanding potato chips crispy texture by simultaneous fracture and acoustic measurements, and sensory analysis. *LWT-Food Science and Technology*, 42(3), 763-767.
- Sanz, T., Primo-Martín, C., & Van Vliet, T. (2007). Characterization of crispness of French fries by fracture and acoustic measurements, effect of pre-frying and final frying times. *Food Research International*, 40(1), 63-70.
- Scott, G., & Suarez, V. (2012). The rise of Asia as the centre of global potato production and some implications for industry. *Potato Journal*, 39(1), 1-22.
- Shenk, J., & Westerhaus, M. (1991). Population definition, sample selection, and calibration procedures for near infrared reflectance spectroscopy. *Crop science*, 31(2), 469-474.

- Shenk, J., & Westerhaus, M. (1995a). Analysis of agriculture and food products by near infrared reflectance spectroscopy. Monograph. 12101 Tech Road, Silver Spring, MD 20904, USA: NIRSystems, Inc.
- Shenk, J., & Westerhaus, M. (1995b). Routine operation, calibration, development and network system management manual. 12101 Tech Road, Silver Spring, MD 20904, USA: NIRSystems, Inc.
- Shenk, J., & Westerhaus, M. (1996). Calibration the ISI way. En A. Davies & P. Williams (Eds.), *Near Infrared Spectroscopy: The future waves* (pp. 198-202). Chichester, UK: NIR Publications.
- Shenk, J. S., Workman, J. J., & Westerhaus, M. O. (2001). Application of NIR spectroscopy to agricultural products. En D. Burns & E. W. Ciurczak (Eds.), *Handbook of near-infrared analysis* (2a ed., Vol. 27, pp. 419-474). New York (USA): Marcel Dekker.
- Shomer, I. (1995). Swelling behaviour of cell wall and starch in potato (*Solanum tuberosum* L.) tuber cells—I. Starch leakage and structure of single cells. *Carbohydrate Polymers*, 26(1), 47-54.
- Siesler, H. (2002). Introduction. En H. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata & H. Heise (Eds.), *Near-infrared spectroscopy: Principles, instruments, applications* (pp. 1-10). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Singh, F., Katiyar, V., & Singh, B. (2014). Analytical study of turgor pressure in apple and potato tissues. *Postharvest Biology and Technology*, 89, 44-48.
- Spooner, D. M., & Hetterscheid, W. L. (2006). Origins, Evolution, and Group Classification of Cultivated Potatoes. En T. Motley, N. Zerega & H. Cross (Eds.), *Darwin's Harvest: New Approaches to the Origins, Evolution, and Conservation of Crops* (pp. 285-307). New York Columbia University Press.
- Spooner, D. M., & Salas, A. (2006). Structure, biosystematics, and genetic resources. En J. Gopal & S. Khurama (Eds.), *Handbook of Potato. Production, Improvement, and Postharvest Management* (pp. 1-39). Binghamton, New York: Haworth Press.
- Stone, M. (1974). Cross-Validatory Choice and Assessment of Statistical Predictions. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 36(2), 111-147.
- Taniwaki, M., & Kohyama, K. (2012). Mechanical and acoustic evaluation of potato chip crispness using a versatile texture analyzer. *Journal of Food Engineering*, 112(4), 268-273.
- Taniwaki, M., Sakurai, N., & Kato, H. (2010). Texture measurement of potato chips using a novel analysis technique for acoustic vibration measurements. *Food Research International*, 43(3), 814-818.
- Taylor, M. A., McDougall, G. J., & Stewart, D. (2007). Potato flavour and texture. *Potato Biology and Biotechnology: Advances and Perspectives*, 525-540.
- Thybo, A. K., Bechmann, I., Martens, M., & Engelsen, S. (2000). Prediction of sensory texture of cooked potatoes using uniaxial compression, near infrared spectroscopy and low field ¹H NMR spectroscopy. *LWT-Food Science and Technology*, 33(2), 103-111.
- Thybo, A. K., Martens, H. J., & Lyshede, O. B. (1998). Texture and microstructure of steam cooked, vacuum packed potatoes. *Journal of Food Science*, 63(4), 692-695.
- Troncoso, E., Pedreschi, F., & Zúñiga, R. (2009). Comparative study of physical and sensory properties of pre-treated potato slices during vacuum and atmospheric frying. *LWT-Food Science and Technology*, 42(1), 187-195.
- Urrutia-Benet, G., Balogh, T., Schneider, J., & Knorr, D. (2007). Metastable phases during high-pressure-low-temperature processing of potatoes and their impact on quality-related parameters. *Journal of Food Engineering*, 78(2), 375-389.

- Van Dijk, C., Fischer, M., Holm, J., Beekhuizen, J. G., Stolle-Smits, T., & Boeriu, C. (2002). Texture of cooked potatoes (*Solanum tuberosum*). 1. Relationships between dry matter content, sensory-perceived texture, and near-infrared spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry*, *50*(18), 5082-5088.
- Wang, Y., & Kays, S. J. (2003). Analytically directed flavor selection in breeding food crops. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, *128*(5), 711-720.
- Williams, P. (2001). Implementation of Near-Infrared Technology *Near-infrared technology in the agricultural and food industries* (Second ed., pp. 145-169). Minnesota, USA: American Association of cereal chemists, Inc.
- Williams, P. (2003). Near-infrared technology—Getting the best out of light. *PDK Grain, Nanaimo, Canada*.
- Williams, P., & Norris, K. (1987). Qualitative applications of near-infrared reflectance spectroscopy. En P. Williams & K. Norris (Eds.), *Near-infrared technology in the agricultural and food industries* (pp. 241-246). St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists.
- Williams, P., & Sobering, D. (1996). How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations. En A. Davies & P. Williams (Eds.), *Near infrared spectroscopy: The future waves* (pp. 185-188). Chichester, UK: NIR Publications.
- Zdunek, A., & Bednarczyk, J. (2006). Effect of mannitol treatment on ultrasound emission during texture profile analysis of potato and apple tissue. *Journal of texture studies*, *37*(3), 339-359.