

# Análisis sensorial de alimentos. Nariz electrónica

**María Luz Rodríguez-Méndez**

*Dpto. Química Inorgánica, E.T.S. de Ingenieros Industriales de la Universidad de Valladolid  
P<sup>o</sup> del Cauce s/n. 47011 Valladolid. Tlf:34-983-423540; Fax:34-983-423310;  
e-mail:mluz@dali.eis.uva.es*

## 1. INTRODUCCIÓN

El sentido del olfato es quizás el menos apreciado de los cinco sentidos, y sin embargo, este sentido es de gran utilidad en numerosas áreas de la industria por ejemplo en perfumería, automoción, minería, diagnóstico clínico, o en la monitorización medioambiental. El análisis de olores es de particular importancia en la industria de la alimentación, donde el olor, sabor y color son los atributos organolépticos que definen la calidad de un producto. Es más, en algunos casos como en los vinos, el olor de un alimento constituye el 80% en la apreciación de su calidad.

Sin embargo, evaluar el olor de un producto no es fácil ya que las percepciones olfativas humanas son claramente subjetivas (están influenciadas por numerosos factores como la edad, sexo, estado de salud, tabaco o capacidad cognoscitiva y lingüística del individuo). Además, los gustos personales difieren de unos individuos a otros por lo que establecer estándares de calidad es complejo.

El análisis químico de los olores también es difícil, ya que los olores que percibimos consisten en una compleja mezcla de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), cada uno de ellos con concentraciones diferentes y además, muy bajas. Para hacernos una idea de dicha complejidad podemos tomar como ejemplo el café, que posee un olor que todos percibimos como un aroma característico e

inconfundible. Pues bien, el aroma del café consiste en cientos de diferentes moléculas olorosas: 108 furanos, 79 piazinas, 74 pirroles, 70 cetonas, 44 fenoles, 10 hidrocarburos, 30 esterres, 28 aldehídos, 28 oxazoles, 27 tiazoles, 26 tiofenos, 21 aminas, 20 ácidos, 19 alcoholes, 13 piridinas, 13 tioles sulfurados, además de otros compuestos minoritarios.

Por otra parte, el sentido del olfato es extremadamente sensible, y así, el umbral de detección para muchas sustancias está por debajo de las ppb. Además, para mayor complejidad, la percepción humana depende de interacciones mutuas entre estos compuestos (sinérgicas, aditivas, antagonicas o compensatorias), lo que hace difícil correlacionar los resultados de un análisis químico con las percepciones humanas<sup>1</sup>.

## 2. MÉTODOS TRADICIONALES PARA EL ANÁLISIS DE OLORES

Los olores se analizan por medio de un panel de expertos (análisis sensorial) o bien mediante análisis químico tradicional utilizando cromatografía de gases.

El método tradicional de análisis olfativo es el panel de expertos, que consiste en un grupo de personas entrenadas capaces de percibir y dis-



María Luz Rodríguez-Méndez

tinguir olores (incluso a bajas concentraciones), de caracterizar su intensidad y además, de describirlos verbalmente. Disponer de un panel de expertos requiere reunir una serie de 6-15 personas cualificadas y bien entrenadas, lo que resulta caro y además, a pesar de su profesionalidad, puede que en ciertos casos en estos paneles haya una cierta subjetividad debida al estado físico del experto, o a sus gustos personales<sup>2</sup>.

El análisis químico de compuestos volátiles se realiza mediante cromatografía de gases. En esta técnica los VOCs se inyectan en una columna capilar de cromatografía que separa los diferentes compuestos que van siendo identificados a la salida de la columna gracias a un espectrómetro de masas<sup>3</sup>.

Asignar los picos es un trabajo inmenso incluso para muestras sencillas, más aún en el caso de los olores debido a la gran cantidad de componentes diferentes que componen una muestra y a su baja concentración (Figura 1).

Además de identificar químicamente los compuestos responsables del olor, resulta de interés correlacionar cada compuesto químico con una sensación olfativa en particular. Esto se realiza mediante cromatografía de gases, pero modificando la salida de

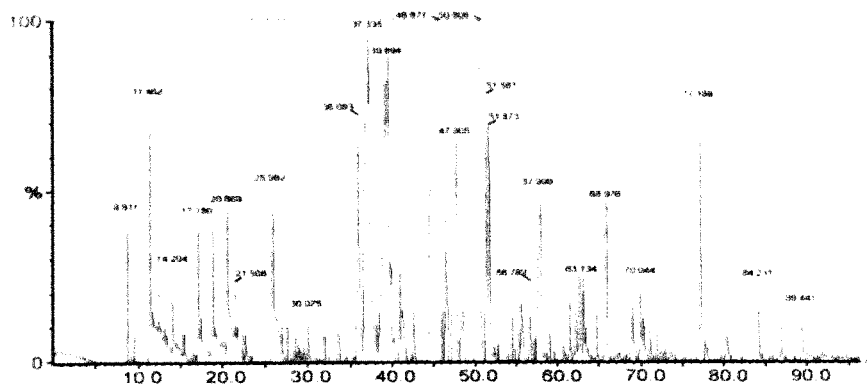


Figura 1. Cromatograma de un aceite de oliva extra virgen. Cortesía del Instituto de la Grasa de Sevilla.

los gases, de forma que la salida del cromatógrafo se divide en dos vías; una parte de la muestra se dirige al espectrómetro de masas, y en la otra vía se coloca una “nariz”, es decir, una persona entrenada que va identificando los olores que producen los compuestos que eluyen de la columna (Figura 2). Esta técnica se denomina “sniffing”<sup>4</sup>. Gracias a estos métodos, ha sido posible identificar ciertos olores en diversos alimentos y bebidas. En cualquier caso, reiteramos que debido a las interacciones entre moléculas olorosas arriba mencionadas (sinérgicas, antagónicas, etc), no es evidente que una caracterización química, por rigurosa que sea, facilite información que pueda ser correlacio-

nada con la apreciación sensorial humana.

### 3. NARIZ ELECTRÓNICA

Los problemas de los métodos tradicionales, junto con la necesidad creciente por parte de la industria de disponer de métodos de control de calidad rápidos, baratos y objetivos, llevaron a pensar en la posibilidad de diseñar un nuevo tipo de instrumento que fuese capaz de emular al sistema olfativo humano. Para lograrlo, deben cumplirse dos requisitos, en primer lugar el aroma debe analizarse de forma conjunta sin tener que ser separado en sus componentes (como ocurre en la cromatografía), y además, el sis-

tema tiene que ser capaz de detectar, discriminar y cuantificar olores, de forma rápida y objetiva (es decir, sin los problemas de un panel de expertos).

El primer sistema capaz de detectar aromas de forma artificial se diseñó en la Universidad de Warwick en 1982 y recibió el nombre de nariz electrónica<sup>5</sup>. Desde entonces numerosos grupos de investigación industriales y académicos trabajan en este campo<sup>6-8</sup>.

Una nariz electrónica consta de una red de sensores, con especificidad parcial (realizan una función similar a los receptores olfativos inespecíficos de la pituitaria), que reaccionan con los olores y producen una señal que pueda ser amplificada y medida; las señales producidas por los sensores son procesadas por un software de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer y clasificar los olores (de forma análoga a como lo hace el cerebro). Además, una nariz electrónica necesita de un hardware que permita exponer los sensores a los aromas de forma controlada y reproducible, así como registrar las señales producidas por los sensores. En la Figura 3 se muestra un esquema general de una nariz electrónica, y en la Figura 4, el aspecto externo del equipo que hemos construido en la Universidad de Valladolid.

Para poder diseñar un modelo electrónico que imite una nariz biológica, deben tenerse en cuenta algunos aspectos.

#### 3.1. Sensores

Los sensores son dispositivos fabricados con un material activo que se deposita en forma de película sobre un sustrato. Cuando el material sensible entra en contacto con los volátiles responsables de los olores, se produce una interacción física/química que da lugar a un cambio en alguna de sus propiedades. Así, pueden registrarse cambios en las propiedades ópticas (sensores ópticos), en las propiedades electroquímicas (sensores electroquímicos), en la masa (sensores máscicos), etc, pero los sensores más utilizados son

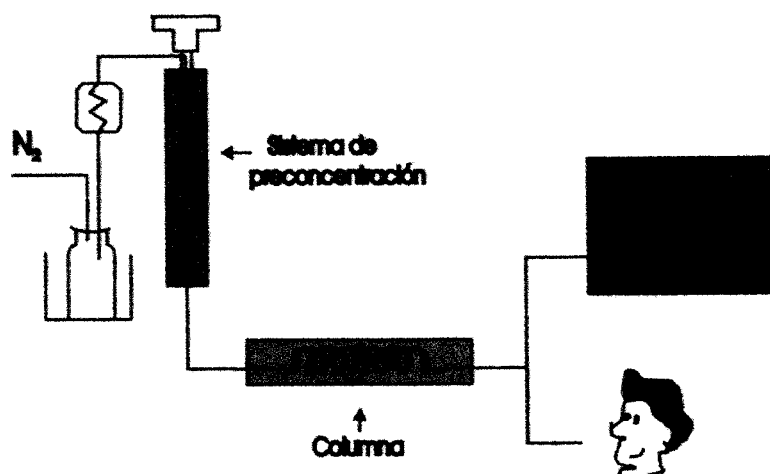


Figura 2. Esquema de un cromatógrafo con sistema de “sniffing”

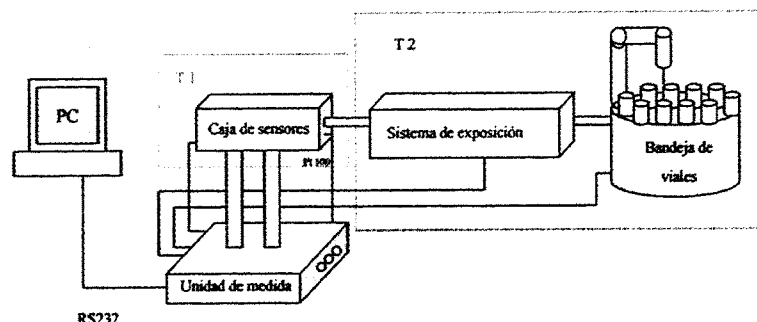


Figura 3. (a) Esquema general de una nariz electrónica. (b) Aspecto del instrumento de la Universidad de Valladolid

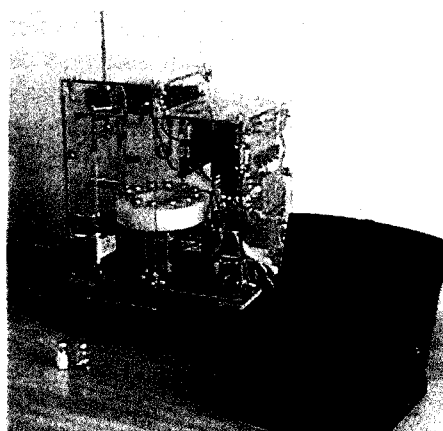


Figura 4. Ejemplo de respuesta de un sensor resistivo

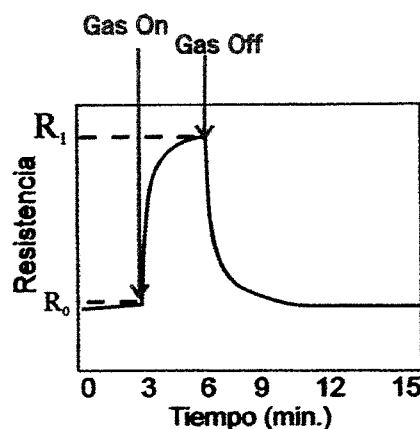


Figura 5. Respuesta de una red de 16 sensores frente a un aceite de oliva extra virgen

aquellos en los que la interacción gas-sensor produce un cambio en la resistividad del material sensible<sup>9,10</sup> (Figura 5).

Los sensores que normalmente se utilizan son inespecíficos, es decir, un determinado sensor es capaz de reaccionar con diferentes moléculas, aunque su afinidad hacia los diferentes VOCs es variable. Por esta razón, cuando un sensor se expone a una muestra compleja, presenta una respuesta característica, que depende de las interacciones fisicoquímicas entre el sensor y la muestra, y por tanto, se obtiene una señal característica de la muestra en su conjunto y no a compuestos particulares.

También es importante que la respuesta de los sensores dependa de la concentración de las sustancias voláti-

les detectadas y que sean capaces de detectar cantidades pequeñas, análogas a los niveles que el sistema olfativo humano es capaz de detectar. Esto significa que la sensibilidad de los sensores debe ser del orden de ppb.

Además, para poder ser utilizados con éxito en una nariz electrónica, los sensores tienen que cumplir otros requisitos. Deben tener una respuesta rápida, reversible y reproducible. También deben ser estables en el tiempo. Finalmente indicar que habitualmente se intenta conseguir que los dispositivos sean pequeños para poder trabajar con muestras de pequeño volumen y reducir el consumo de energía, lo que permitiría construir un instrumento portátil.

A continuación, vamos a describir los sensores más comúnmente utilizados:

### - Óxidos Metálicos Semiconductores

Estos materiales se usan desde 1960 como sensores de gases en las alarmas de incendios. Se comercializan bajo el nombre de Figaro (nombre de la compañía) o Taguchi (nombre de su inventor)<sup>11</sup>. Su funcionamiento se basa en el cambio de su resistencia eléctrica al ser expuestos a los VOCs<sup>12,13</sup>.

Consisten en un sustrato cerámico cubierto de una película del óxido semiconductor. Este óxido se puede depositar mediante diversas técnicas como la evaporación, la técnica CVD (Chemical Vapor Deposition), las técnicas de spray, etc. El óxido metálico puede ser de tipo n (óxido de zinc, de estaño, dióxido de titanio u óxido de hierro) y responde a compuestos oxidantes, o de tipo p (óxido de níquel o de cobalto) y responde a gases reductores. También se han utilizado otros óxidos como óxidos de Wolframio y perovskitas. Además, los sensores están provistos de un sistema de calentamiento, ya que su temperatura óptima de funcionamiento está entre 200 y 650°C.

Para conseguir sensores con diferente selectividad hacia distintos compuestos químicos, la película de óxido metálico se dopa con metales nobles catalíticos como platino o paladio. También es posible variar su selectividad modificando el tamaño de grano del semiconductor policristalino<sup>8</sup>.

Si bien estos sensores están muy desarrollados (existen muchos tipos diferentes con diferentes sensibilidades), presentan el inconveniente de que, al trabajar a altas temperaturas, requieren un gasto adicional de energía. Por otra parte, estos sensores son altamente sensibles a compuestos como el etanol, lo que supone un problema por ejemplo en el caso del análisis de aromas de vinos donde el etanol enmascara la respuesta de los sensores.

### - Sensores basados en polímeros conductores

Los polímeros conductores también se utilizan ampliamente como materiales sensibles ya que su conductivi-

dad se modifica en presencia de diversos VOCs<sup>14</sup>. Además, estos materiales son fáciles de procesar tanto por vía química como electroquímica, lo que permite obtener sensores altamente reproducibles<sup>15</sup>.

Los sensores consisten en un sustrato (vidrio, silicio, etc.) sobre el que se depositan unas pistas conductoras muy próximas, con una separación del orden de micras. Los polímeros conductores (poli-3-metiltofeno, polianilina y polipirrol) se depositan entre las pistas mediante técnicas de electrodeposición como la cronopotenciometría o cronoamperometría, que permiten oxidar los monómeros de forma controlada<sup>16</sup>. Una vez en estado oxidado, los monómeros polimerizan sobre el sustrato formando películas homogéneas, estables y reproducibles. Cuando el polímero se extrae de la disolución de generación, la película contiene sitios catiónicos compensados por aniones del electrolito. Variando la naturaleza química de los monómeros, del electrolito y las condiciones de polimerización, es posible conseguir sensores con distinta selectividad.

Cuando se aplica un voltaje a las pistas conductoras, la corriente pasa a través del polímero. La exposición a VOCs altera el flujo de electrones en el sistema y por tanto la conductividad eléctrica. El mecanismo no se conoce bien, pero se cree que las moléculas adsorbidas pueden causar un hinchamiento (swelling) de los polímeros, que interfiere con los procesos de transferencia de carga dentro del polímero.

Estos sensores presentan buena sensibilidad hacia compuestos polares y funcionan a temperatura am-

biente (20-50°C) lo que reduce el consumo de energía, pero son extremadamente sensibles a la humedad. No se envenenan con facilidad y tienen vidas medias de aproximadamente 8 meses. Estos sensores aún no pueden adquirirse en el mercado, aunque diversas narices electrónicas comerciales los utilizan.

#### - Sensores másicos o piezoeléctricos

Son una alternativa a los sensores resistivos, y su funcionamiento se basa en un cristal de cuarzo piezoeléctrico, cubierto por el material sensible. Cuando el material sensible adsorbe los VOCs, se produce un cambio en la masa del material sensible, que tiene como consecuencia un cambio en la frecuencia de resonancia del sistema piezoeléctrico<sup>17,18</sup>. Estos dispositivos reciben el nombre de microbalanzas de cuarzo (QMB) porque su respuesta es proporcional a la cantidad de masa absorbida. Se pueden utilizar diferentes materiales sensibles (acetil celulosa, porfirinas, etc.) y analizar sus cambios en la frecuencia de resonancia frente a diferentes aromas. Estos sensores presentan ciertos problemas, como su falta de reproducibilidad, son sensibles a los cambios de temperatura y humedad y finalmente los sistemas QMB requieren una electrónica más complicada que la de los sensores quimiorresistivos.

#### - Sensores de efecto campo MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor)

Un MOSFET es un dispositivo que está formado por tres capas dispuestas sucesivamente: una base de silicio (semiconductor), una segunda capa de

óxido de silicio (aislante) y en la parte superior un metal catalítico (platino, paladio o rodio), que recibe el nombre de puerta. Funciona por medio de tres contactos, dos de ellos permiten respectivamente que la corriente entre (fuente) y luego salga (drenaje), y el tercero actúa como una puerta que regula la intensidad de la corriente. Cuando se aplica un voltaje entre la fuente y el drenaje, se crea un campo eléctrico que influye en la conductividad del transistor. Si este dispositivo se expone a VOCs, los compuestos polares interaccionan con el material de la puerta, modificando la corriente que circula a través del transistor<sup>19</sup>.

La selectividad y la sensibilidad de los MOSFET puede alterarse variando la temperatura de operación (50-200°C), pero también modificando la naturaleza y la estructura del material con el que se fabrica la puerta. El principal inconveniente de estos dispositivos es la dificultad de su fabricación.

#### - Otros sensores

En la actualidad hay una investigación muy intensa dedicada a desarrollar nuevos tipos de sensores, como sensores de fibra óptica, sensores electroquímicos, biosensores, etc. Además, se están buscando nuevos materiales sensibles que puedan ser utilizados como sensores (nuevos polímeros conductores, ftalocianinas, calixarenos, porfirinas, etc). Estos compuestos orgánicos son enormemente versátiles y por tanto ofrecen la posibilidad de introducir diferentes sustituyentes, lo que permite obtener moléculas con diferente reactividad<sup>20</sup>.

Estos sensores se encuentran aún en estado de desarrollo y aun no están

***En la actualidad hay una investigación muy intensa dedicada a desarrollar nuevos tipos de sensores, como sensores de fibra óptica, sensores electroquímicos, biosensores, etc. Además, se están buscando nuevos materiales sensibles que puedan ser utilizados como sensores***

integrados en las narices electrónicas comerciales.

### 3.2. Redes de sensores

Cuando un sensor se expone a una muestra, presenta una respuesta característica, que depende de las interacciones fisicoquímicas entre el sensor y la muestra. Como ya hemos apuntado, los sensores que normalmente se utilizan son inespecíficos, y por eso un cierto tipo de sensor es capaz de reaccionar con diferentes moléculas, aunque con diferente sensibilidad. Debido a esta inespecificidad, es necesario disponer de una *red de sensores*, formada por elementos sensibles diferentes, que tengan interacciones y respuestas diferentes hacia distintos grupos de compuestos. Todos los sensores de la red producen una respuesta frente a un cierto aroma o un cierto grupo de VOCs, pero cada sensor producirá una señal distinta.

Los datos recogidos de la red de sensores para una muestra en particular pueden interpretarse como un patrón de respuesta o mejor, una "huella dactilar" de la muestra (Figura 6), de modo que los patrones de respuesta de dos aromas diferentes, deben ser distintos. Utilizando algoritmos automatizados de reconocimiento

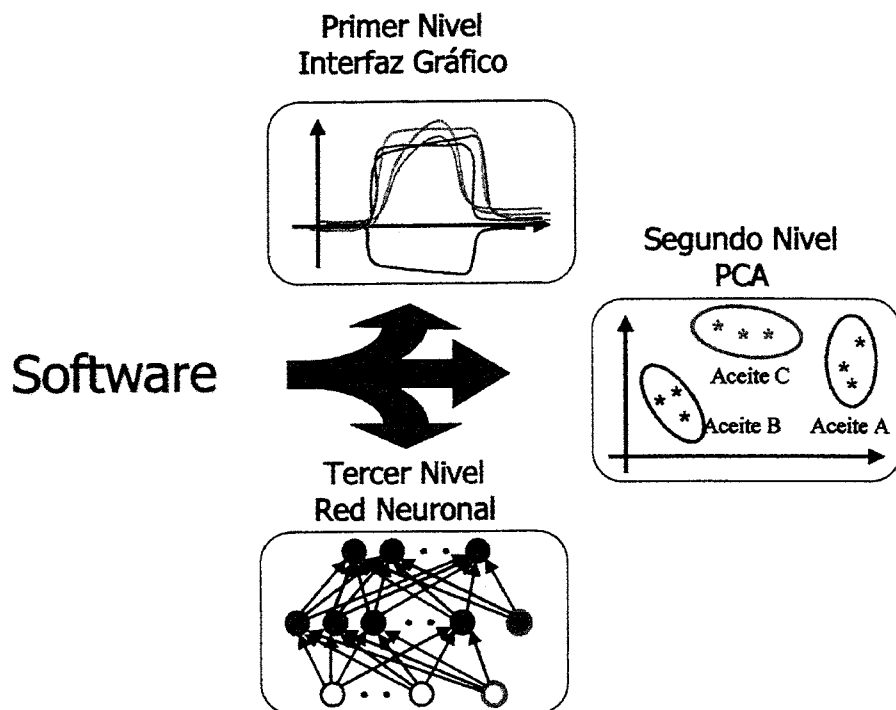


Figura 7.

de patrones, con el software apropiado, es posible distinguir muestras diferentes.

Para facilitar la interpretación de los datos, el número de sensores que constituye la red debe ser pequeño, (normalmente se utilizan 16-32 sensores). Sería poco práctico (o totalmente inútil) construir una red con un número alto de sensores cada uno con una respuesta específica a un com-

puesto en concreto. Por esta razón es necesario que los sensores utilizados sean no-específicos y que respondan a más de un compuesto.

### 3.3. Sistemas de inyección

La exposición de los sensores a los aromas es un punto clave en el diseño de una nariz electrónica, ya que la sensibilidad de los sensores es muy alta y su respuesta es muy rápida, de modo que el correcto funcionamiento del instrumento requiere disponer de un sistema de inyección de gases reproducible y de gran precisión. Además, es necesario utilizar sistemas que permitan recoger muestras representativas de los volátiles que producen los aromas.

Los sensores se colocan en una cámara de reacción de pequeño volumen, donde se inyectan los aromas mediante sistemas análogos a los utilizados en cromatografía de gases, del tipo espacio en cabeza estático (static headspace), que permiten inyectar pequeños volúmenes de muestra con gran precisión y posibilitan la concentración de los aromas previa a la inyección en la cámara de reacción. En los casos en los que los aromas están

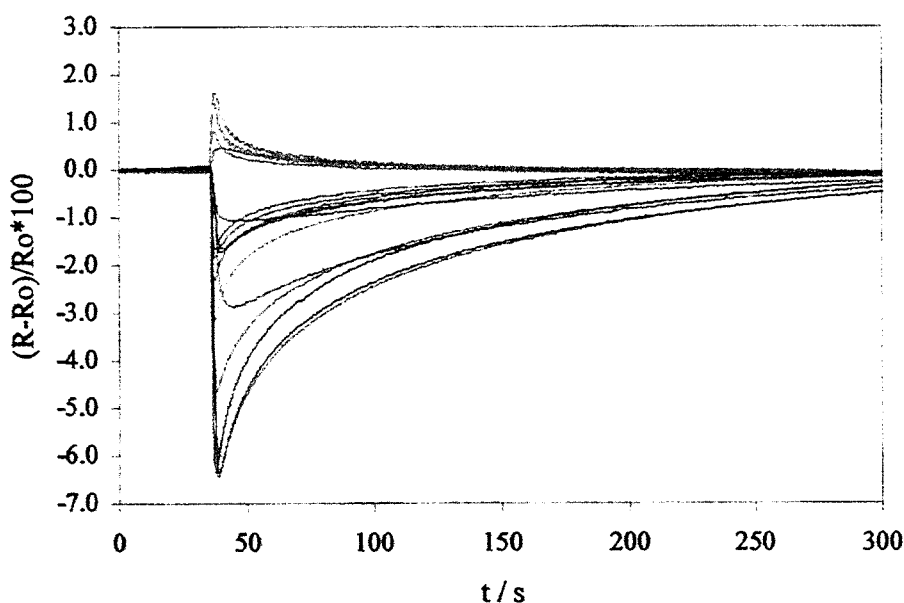


Figura 6. Sistemas de tratamientos de datos

acompañados por otras sustancias mayoritarias (por ejemplo, los aromas del vino van acompañados de altas proporciones de agua y el etanol), es conveniente utilizar trampas absorbentes tipo Tenax antes de la inyección. Estas trampas retienen los VOCs, pero no el etanol y el agua. Una etapa posterior de desorción térmica, permite inyectar en la cámara de reacción los volátiles aromáticos prácticamente libres de agua y etanol, evitándose así el enmascaramiento de la señal de los sensores<sup>21</sup>.

### 3.4. Análisis de datos

En principio, el análisis de los patrones de respuesta de una red de sensores se podría realizar visualmente, comparando las gráficas obtenidas en cada caso. Comparar dos gráficas es relativamente sencillo, a pesar de que hay que tener en cuenta numerosos parámetros (intensidad de la respuesta, forma de la curva, cinética de desorción reversibilidad, etc.). Sin embargo, en una red de 16-32 sensores, el número de variables a estudiar es demasiado alto, por lo que es necesario recurrir a métodos de análisis de datos más sofisticados, que contemplen las diferencias entre series de datos como un todo, en lugar de comparar las respuestas individuales de cada sensor<sup>22</sup>. Este tipo de análisis generalmente implica reducción de datos. La reducción de datos consiste en la formación de un número inferior de variables que están compuestas de combinaciones de las variables originales. Por ejemplo, la reducción de datos permite procesar y representar la respuesta de 16 sensores (16 dimensiones) en dos o tres dimensiones.

Existen dos formas de llevar a cabo el tratamiento de datos: bien mediante técnicas supervisadas o bien por medio de técnicas no supervisadas (Figura 7):

Las técnicas no supervisadas de entrenamiento se usan generalmente para los análisis de datos exploratorios. La finalidad de estos análisis es encontrar relaciones ocultas entre muestras o entre variables. No se pro-

porciona información previa sobre la naturaleza de las muestras al ordenador. Estas técnicas son útiles cuando se espera que existan relaciones entre muestras o variables o bien cuando no hay disponibles ejemplos de diferentes grupos de muestras. Un ejemplo de técnica no supervisada es el Análisis de Componente Principal (PCA), que permite clasificar muestras con características comunes (Figura 7). Mediante esta técnica, las muestras con características olfativas comunes aparecen representadas en la misma región del espacio. Cuanto más separados están los clusters, mayor es la diferencia entre las muestras.

Con las técnicas supervisadas de aprendizaje, es necesario suministrar al ordenador datos de entrenamiento. Un ejemplo son las redes neuronales. El ordenador se alimenta con datos de las respuestas de muestras con características olfativas bien conocidas. Se desarrolla un modelo matemático que describe el "aspecto" de esos datos. Tras este entrenamiento, las muestras desconocidas pueden compararse con el modelo y ser clasificadas en uno de los grupos del entrenamiento (Figura 7). Así, al introducir una muestra desconocida, el sistema automático de reconocimiento, compara su patrón de respuesta con los

existentes en la librería y permite identificar la muestra.

En general, los datos de una nariz electrónica se procesan mejor con técnicas supervisadas. La razón es que, a menudo, estos instrumentos se utilizan en el control de calidad para comprobar que una muestra tiene el olor característico que se espera de ella, y por tanto el olor esperado (o estándar) es conocido.

### 3.5. Aplicaciones de las narices electrónicas.

Actualmente existen varias narices electrónicas (tanto comerciales, como prototipos pre-competitivos) cuyo funcionamiento general se basa en las características que acabamos de describir. En principio, cualquier producto que desprenda volátiles puede ser analizado con uno de estos instrumentos.

Los instrumentos actualmente existentes están concebidos como instrumentos de uso general, y en principio, podrían ser utilizadas para analizar los aromas de productos muy diversos, desde vinos a quesos, pasando por aceites, perfumes, etc. Sin embargo, los nuevos avances en este campo han demostrado que para obtener buenos resultados, tanto los instru-

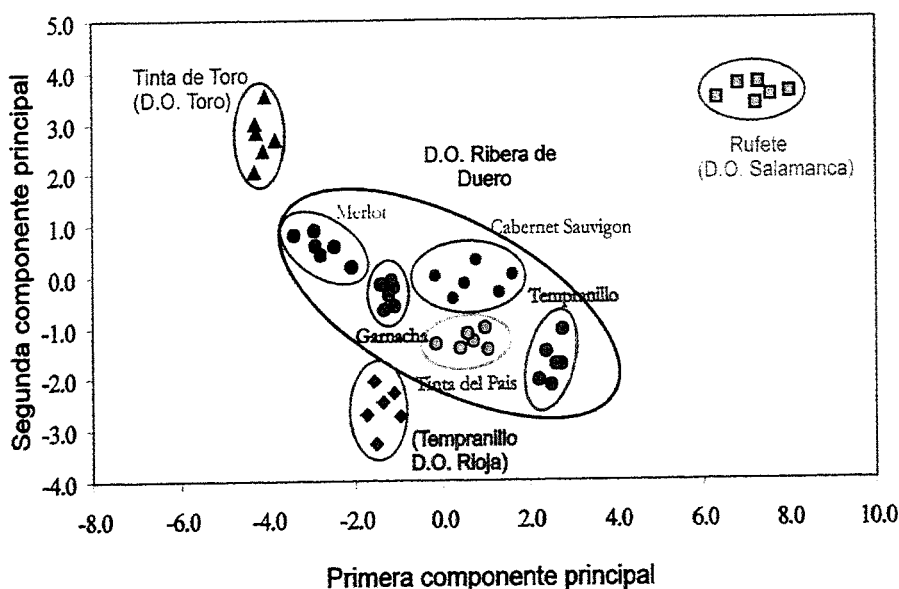


Figura 8. Análisis de componente principal de una red de 16 sensores frente a vinos de diferentes denominaciones de origen, envejecidos un año en barrica de roble, y elaborados a partir de variedades de uva distintas

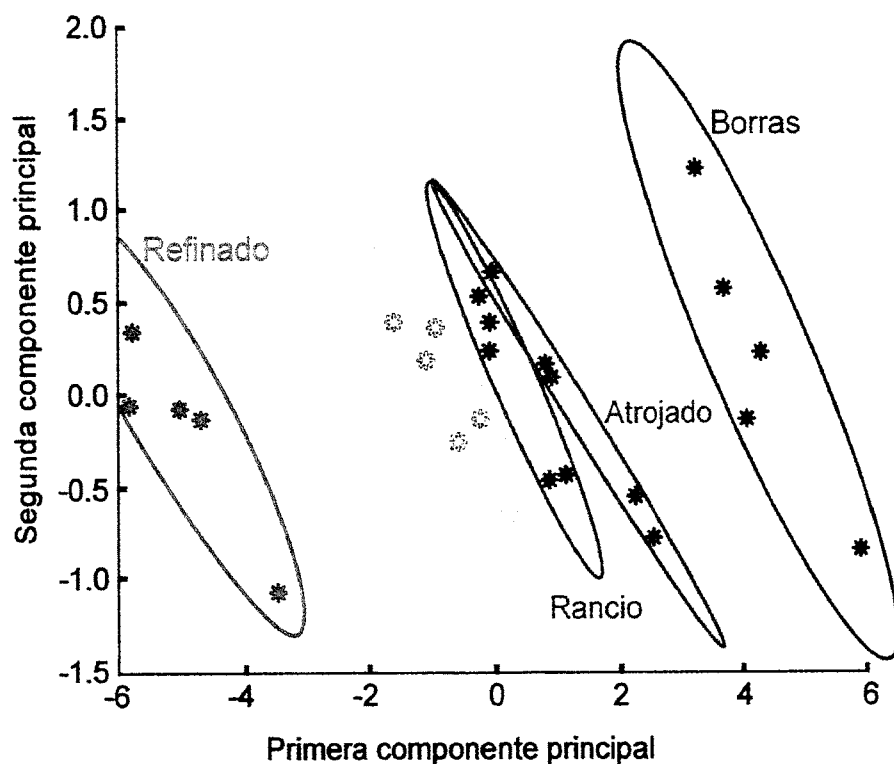


Figura 9. Análisis de componente principal de una red de 16 sensores frente a aceites de oliva con defectos

mentos como los sensores, deben ser diseñados específicamente para una aplicación concreta. No es lo mismo detectar los aromas de un aceite de oliva que el aroma de un vino o un perfume, donde los volátiles responsables del olor están acompañados de agua y etanol en proporciones muy altas.

Diversos grupos de investigación han realizado trabajos sobre la aplicación de estos instrumentos en la clasificación de aromas, pero hay un especial interés en su aplicación en el control de calidad de la industria de la alimentación<sup>1,23</sup>. Las narices electrónicas se han utilizado con más o menos éxito en la detección de aromas de vinos, café, aceites, queso, cervezas, etc. Es importante insistir en que los mayores éxitos se han logrado utilizando sistemas específicamente diseñados para una aplicación concreta.

*- Aplicaciones en la industria del vino*

La principal aplicación de una nariz electrónica para la industria del vino sería el control de calidad de los caldos a diferentes niveles.

Las narices electrónicas son efectivas para establecer las diferencias entre distintas variedades de uva. Por ejemplo, en un análisis realizado en nuestro grupo de investigación, ha sido posible diferenciar vinos monovarietales elaborados bajo idénticas condiciones (1 año de envejecimiento en bodega de roble americano con tostado medio) elaborados con uvas provenientes de diferentes Denominaciones de Origen españolas (Figura 8). Es interesante destacar que todas las variedades de la D.O. Ribera de Duero (Tinta del País, Tempranillo, Cabernet-Sauvignon, Merlot y Garnacha) se localizan en la misma zona dentro de un macro-cluster común. Aunque este ensayo se ha realizado a nivel de laboratorio para evaluar la capacidad de discriminación de nuestro sistema, el resultado sugiere que el instrumento podría ser de gran utilidad para la detección de fraudes<sup>24</sup>.

También podría utilizarse para realizar test de barricas y control de calidad de las maderas de roble. De hecho existe un trabajo reciente en el que una red de sensores inorgánicos

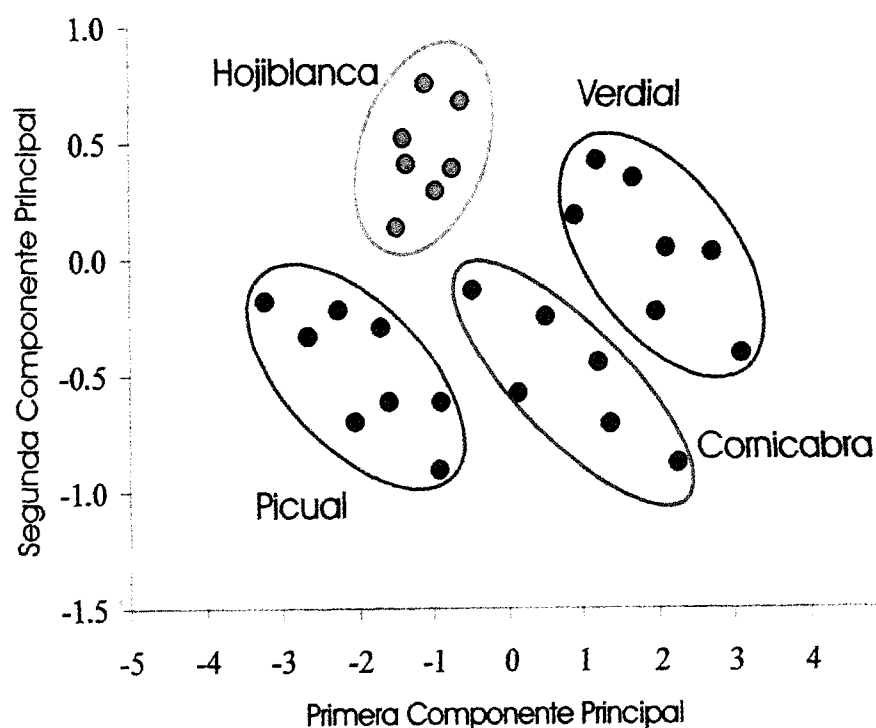
ha sido capaz de distinguir distintos niveles de tostado de las barricas<sup>25</sup>.

Finalmente, es lógico pensar en una posible aplicación para la detección de TCA (2,4,6 tricloroanisol), compuesto que puede estar presente en el corcho y que es la causa de los desagradables olores y sabores a corcho que aparecen en algunos vinos. Hoy por hoy, las redes de sensores no tienen sensibilidad suficiente para detectar su presencia en las pequeñísimas cantidades en las que se encuentra presente (2 ng/l). No obstante se esperan importantes avances en los próximos años.

*- Aplicaciones en la industria del aceite de oliva*

El aceite de oliva tiene una posición privilegiada entre los aceites comestibles. Por ello es caro, y siempre se ha tratado de adulterar mezclándolo con aceites vegetales más baratos. Las narices electrónicas también han demostrado su capacidad para discriminar entre aceites de oliva y aceites de semillas de peor calidad y de comprobar la autenticidad de los mismos.

Una nariz electrónica bien adiestrada, también permite evaluar la calidad de un aceite. Atendiendo a su calidad y de mayor a menor, los aceites de oliva se clasifican en aceite de oliva virgen extra, aceite de oliva virgen, aceite de oliva corriente y aceite de oliva lampante. La identificación de una nota aromática negativa es determinante para que un aceite de oliva virgen sea clasificado como lampante y sea declarado no apto para el consumo. Estos defectos tienen su origen tanto en el procesado como en el almacenamiento del aceite de oliva; entre los más importantes están atrojado, avinado, borras, moho y rancio. La Figura 9 recoge el resultado del PCA para aceites de oliva con diferentes defectos. Como puede observarse en la gráfica, una nariz electrónica es capaz de detectar y discriminar los defectos puesto que aparecen clusterizados en espacios diferentes, lo que permitiría detectar el origen del defecto y corregirlo<sup>26</sup>.



**Figura 10.** Análisis de componente principal de una red de 16 sensores frente a aceites de oliva elaborados con diferentes variedades de aceituna

Es posible controlar la variedad de aceituna que se ha utilizado para elaborar un aceite. Por ejemplo, en la Figura 10 se observa cómo una red de sensores permite clasificar aceites de la misma calidad extra virgen elaborados con aceitunas de diferente variedad, Picual, Cornicabra, Verdial y Hojiblanca.

La nariz electrónica puede ser también utilizada para establecer el origen geográfico de un aceite de oliva, es decir, es posible comprobar si las diferentes condiciones edafológicas y climáticas de las zonas de cultivo, provocan modificaciones en la composición aromática del aceite resultante<sup>16</sup>.

Un instrumento de este tipo permitiría además realizar un control de los coupages o mezclas de aceites (por ejemplo, el denominado comercialmente aceite de oliva, es una mezcla de aceite de oliva virgen y aceite refinado), lo que permitiría comprobar de un modo rutinario que la mezcla efectuada da lugar al aceite con las características propias de una cierta marca.

#### 4. PERSPECTIVAS FUTURAS. MÁS ALLÁ DE LAS NARICES ELECTRÓNICAS

En su estado actual las narices electrónicas se hallan lejos de competir con el olfato humano. Todavía existen numerosos problemas técnicos por resolver como el envejecimiento de los sensores, entrenamiento de la red neuronal, presencia de humedad, sistemas de inyección, etc.. Aunque es de esperar que si el ritmo de desarrollo continúa, dentro de algunos años, estén en posición de competir con el olfato humano, no porque lo superen en sensibilidad, sino por las ventajas en objetividad, rapidez y costes que proporciona el equipo electrónico.

Es importante insistir en que las narices electrónicas no pretenden sustituir ni a los paneles humanos ni a la cromatografía, sino que deben complementarlos. Es más, nunca se podrá prescindir de los paneles humanos ya que su actuación es necesaria para entrenar al sistema. Una nariz electrónica solo podrá

sustituir al olfato humano o a la CG en trabajos de rutina, en los que deseemos comparar un cierto producto con otros conocidos. Esto es crítico en muchos campos como los vinos o los aceites que son productos "vivos", en los que el olor evoluciona, no sólo durante el proceso de elaboración, sino durante el tiempo de embotellado, y que la calidad de dichos productos depende de las condiciones y tiempo de almacenado.

Entre las líneas de investigación actuales, ocupa un lugar preferente el desarrollo de nuevos sensores más estables y menos sensibles a la humedad y a la temperatura. Además, se buscan nuevos materiales y sistemas que permitan fabricar sensores con sensibilidades y reactividades lo más diferentes posibles. En este sentido se han diseñado redes de sensores que combinan diversos tipos de sensores (por ejemplo, sensores másicos y resistentes).

Por otra parte, la tendencia actual es diseñar narices electrónicas específicas para cada aplicación concreta. Esto se refiere tanto a la selección de los sensores más adecuados para cada caso, como a los sistemas de inyección y toma de datos. En este camino de la especialización también se han propuesto soluciones intermedias que consisten en redes de sensores, formadas por un alto número de unidades sensibles, en las que es posible elegir aquellas que convengan más a cada caso.

La correcta ejecución de la inyección de aromas y de la toma de muestras es otro de los grandes problemas de las narices electrónicas, porque es necesario utilizar complejos sistemas de inyección, y además adecuados a cada tipo de muestra. Estos sofisticados sistemas de inyección son un obstáculo para diseñar narices portátiles que tendrían la ventaja de poder ser utilizadas "on line" durante el proceso de elaboración de un alimento. Aunque ya existe algún instrumento portátil, carece de la reproducibilidad necesaria para poder ser utilizado en casos complejos.



Finalmente es necesario disminuir el tamaño y el precio de los equipos y establecer sistemas de calibración.

Las nuevas tendencias en el mundo del análisis sensorial por vía electrónica se refieren al desarrollo de las denominadas lenguas electrónicas. Estos sistemas también se basan en una red de sensores acoplada a un sistema de reconocimiento de patrones, pero en este caso los sensores son electroquímicos. Se han hecho algunos intentos que utilizan electro-

dos de ión selectivo. Sin embargo, se están comenzando a desarrollar sensores modificados con diversos materiales electroactivos, que permitan modular la sensibilidad y selectividad de los sensores. El objetivo final será disponer de un panel de cata electrónico que combine vista, olfato y gusto de modo que se obtenga una clasificación de los alimentos que aúne las tres características sensoriales que determinan la calidad de un alimento.

### Agradecimientos

Los autores de este artículo manifiestan su agradecimiento a la UE por las ayudas económicas concedidas (FAIR-CT/98/9540; CRAFT-1999-70722) para el diseño de una nariz electrónica para el análisis de aromas de aceites de oliva y de vinos de calidad.



## REFERENCIAS

- Bartlett, P.N.; Elliot J.M.; Gardner J.W. *Food Technol.* **1997**, *51*, 44-48.
- Peynaud E. *El gusto del vino*; Ed. Ediciones Mundiprensa: Madrid, 1987.
- Gordon H.M. *In Food Analysis*; Gordon M.H. Eds.; Ellis Horwood: N.Y., London, 1990.
- Morales, M.T.; Ríos, J.J.; Aparicio, R. J.; *Agric. Food. Chem.* **1997**, *45*, 2666-2673
- Persaud, K; Dodd, G.H. *Nature* **1982**, *299*, 352-355.
- Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. *Electronic noses*; Oxford University Press: Oxford, 1999.
- Persaud, K.C.; Travers, J.P. *In Handbook of Biosensors and electronic noses*; Kress-Rogers, E. Eds.; CRC Press: Frankfurt, 1997; p 563.
- Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. *Sens. Actuators, B* **1994**, *18-19*, 211-220.
- Mandelis, A., Christofides C. *Physics, Chemistry and Technology of Solid State Sensor Devices*. Chemical Analysis Vol. 125; Winefordner, J.D. Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1993.
- Gardner J.W. *Microsensors: Principles and Applications*; Wiley: Chichester, 1994
- Figaro Technical Reference Manual. Figaro Engineering Inc. Japan
- Khol, D. *In Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*; Gardner, J.W., Bartlett P.N., Eds.; Kluvert Academic Publishers: Dordrecht, 1992; p 53.
- Moseley, P.T.; Stoneham, A.M.; Williams, D.E. *In Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*; Moseley, P.T., Morris J.O.W., Williams E.D. Eds.; Adam Hilger: Bristol, 1991; p. 108
- Harsanyi, G. *Polymer films in sensor applications*; Technomic Ed.: Lancaster USA, 1995.
- Otero T. *In Conducting polymers, Electrochemistry and Biomimicking Proceses. Modern Aspects of Electrochem.* Vol 33; Conway B.E., O'Mbockris, J., White R., Eds.; Plenum Press, 1999.
- Guadarrama, A.; Rodríguez-Méndez, M.L.; Sanz C.; Ríos J.L.; de Saja, J.A. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *432*, 287- 296.
- Wholtjen, H.; Dessy, R. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1458-1478.
- Grate, J.W.; Martin, S.J.; White, R.M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 940-948.
- Lündstrom, I.; Hedborg, E.; Spetz, A.; Sundgren, H.; Winquist, F. *In Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*; Gardner, J.W., Bartlett P.N., Eds.; Kluvert Academic Publishers: Dordrecht, 1992; p 53.
- Rodríguez-Méndez, M.L. *Comm. on Inorg. Chem.* **2000**, *22*, 227-239.
- Guadarrama, A.; Fernández, J.A.; Iñiguez, M.; Souto, J.; Saja J.A. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *411*, 193-200.
- Lavine, B. *In Practical Guide to Chemometrics*; Haswell, S.J., Dekker, M. Eds.; New York, 1992.
- Schaller, E.; Bosset, J.O.; Escher, F. *Lebensm-Wiss u Technol.* **1998**, *31*, 305-316.
- Guadarrama, A.; Rodríguez-Méndez, M.L.; Fernández, J.A.; Souto, J.; Saja J.A. *Anal. Chim. Acta* (submitted).
- Chatonnet, P.; Cutzach, I.; Pons, M.; Dubordieu, D. *J. Agric. Food. Chem.* **1999**, *47*, 4310-4318.
- Guadarrama, A.; Rodríguez-Méndez, M.L.; de Saja, J.A.; Ríos, J.L.; Olías, J.M. *Sensors and Actuators B*, **2000**, *69-3*, 276- 282.