

Evaluación de la calidad de productos lácteos por medio de la nariz electrónica

Luis-Felipe Gutiérrez

Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos (ICTA),
Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. Bogotá D.C., Colombia

RESUMEN. La nariz electrónica, instrumento que utiliza un conjunto de sensores y un sistema de reconocimiento de patrones para el análisis cualitativo de aromas, ha encontrado numerosas aplicaciones en la industria alimentaria, gracias a su versatilidad. En este trabajo una breve descripción de la nariz electrónica, de su modo de operación y de sus ventajas y desventajas, ha sido realizada. Además, las principales aplicaciones de este instrumento en la industria de alimentos, con un énfasis especial en la industria láctea, han sido revisadas. Estas aplicaciones incluyen la detección de microorganismos en la leche, la identificación de aromas indeseados en la leche, la estimación del tiempo de vida útil de la leche y de varios tipos de quesos, la identificación de leche mastítica, la clasificación de quesos en función del tiempo de maduración, la diferenciación de quesos por origen geográfico y el control de la fermentación de la leche, entre otros. Los resultados de esta revisión indican que la nariz electrónica podría ser utilizada como un instrumento para un rápido control de calidad de los productos lácteos.

Palabras clave: Nariz electrónica, productos lácteos, aroma, leche, queso, control de calidad.

SUMMARY. *Assessment of dairy products quality by means of electronic nose.* The electronic nose, instrument that uses a group of sensors and a system of pattern recognition for the qualitative analysis of aroma, has found many applications in the food industry, because of its versatility. In this work a brief description of the electronic nose, its operation mode and its advantages and disadvantages were carried out. Moreover, the main applications of this instrument in the food industry, with special emphasis on the dairy industry, have been reviewed. These applications include the detection of microorganisms in milk, the identification of off-flavours in milk, the shelf life of milk and various types of cheeses, the identification of mastitic milk, the classification of cheeses according to their time of ripening, the discrimination of cheeses by geographic origin and the control of the milk fermentation, among other. The results of this review indicate that electronic nose could be used as an instrument for the rapid quality control of dairy products.

Key words: Electronic nose, dairy products, aroma, milk, cheese, quality control.

INTRODUCCIÓN

El control de calidad de los alimentos es un campo que ha presentado muchos avances en los últimos años gracias al desarrollo de nuevas técnicas instrumentales, que permiten identificar y cuantificar prácticamente todos los componentes de los alimentos, así como evaluar sus interacciones y/o modificaciones durante los procesos de manufactura, transformación, transporte y almacenamiento.

Tradicionalmente, el control de calidad de los alimentos es realizado por medio de la evaluación de propiedades fisicoquímicas, microbiológicas y sensoriales, y según los objetivos planteados, los métodos y los equipos a utilizar pueden ser relativamente simples (p. ej. en el caso de un análisis proximal) o

más o menos complejos (p. ej. en el caso de los análisis de moléculas individuales).

El aroma es un excelente indicador para evaluar la calidad de los alimentos, porque: (i) cada alimento posee un aroma característico indicador de su frescura; (ii) es un atributo muy importante para la aceptación del producto por parte de los consumidores y (iii) el aroma puede sufrir modificaciones debido a las reacciones químicas y/o bioquímicas que tienen lugar a lo largo del proceso de producción, y también durante el transporte y tiempo de almacenamiento.

Las técnicas instrumentales empleadas comúnmente para evaluar el aroma de los alimentos incluyen la cromatografía en fase gaseosa (GC), la cromatografía en fase gaseosa acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) y la cromatografía en fase gaseosa

acoplada a la olfactometría. Aunque estas técnicas se caracterizan por su gran precisión y fiabilidad, sus principales desventajas incluyen el uso largas y complejas rutinas de análisis, la exigencia de reactivos y solventes de alta pureza, la generación de residuos químicos contaminantes y la necesidad de personal especializado. En consecuencia, los costos de operación y mantenimiento de estas tecnologías resultan excesivamente elevados para un control de calidad de rutina. De otra parte, los sistemas continuos para la evaluación sensorial del aroma de los alimentos son muy difíciles de aplicar, debido a que además de sus altos costos y de la exigencia de personal bien entrenado, los panelistas deben trabajar solamente durante cortos períodos de tiempo, con el fin de evitar errores individuales debido a las variaciones de sensibilidad que pueden presentarse.

La nariz electrónica ha sido objeto de varios estudios de investigación relacionados con el control de la calidad de los alimentos, puesto que es un instrumento que imita el sistema olfativo humano, utilizando una matriz de sensores químicos y un sistema avanzado de reconocimiento de patrones, que le permiten evaluar aromas simples o complejos (1).

Este trabajo trata sobre una breve descripción de la nariz electrónica, su modo de operación, sus ventajas e inconvenientes, así como sobre sus aplicaciones en la industria alimentaria, con un énfasis especial en la industria láctea.

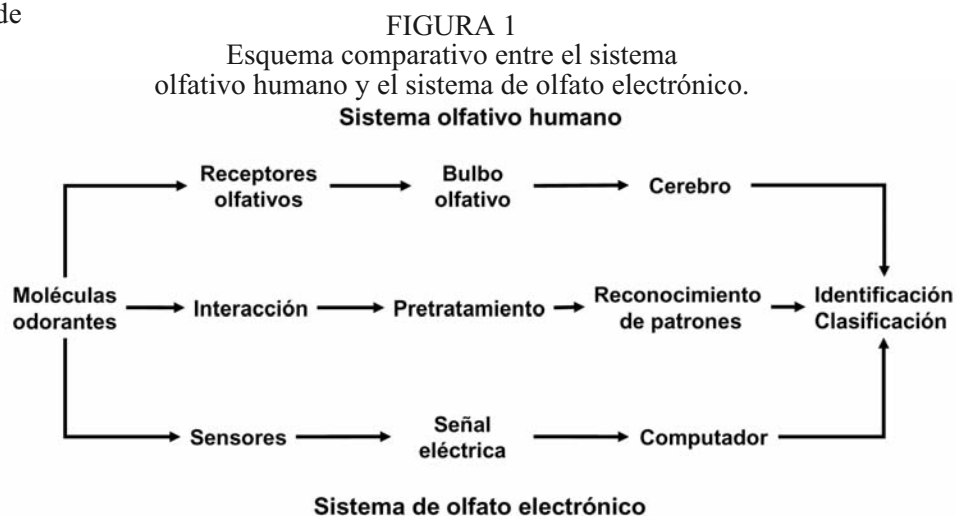
NARIZ ELECTRÓNICA: CONCEPTO, MODO DE OPERACIÓN Y ESTRUCTURA

La nariz electrónica puede definirse simplemente como un instrumento que imita el sentido del olfato, utilizando una matriz de sensores electroquímicos de especificidad parcial, y un sistema de reconocimiento de datos (2). Este instrumento está diseñado para detectar y discriminar olores de muestras simples y complejas, después de un período adecuado de entrenamiento (1). De ma-

nera general, puede decirse que la principal diferencia entre los análisis realizados con la nariz electrónica y los efectuados con los instrumentos tradicionales utilizados para la evaluación del aroma, es que estos últimos permiten identificar y cuantificar los componentes volátiles por separado, mientras que la nariz electrónica analiza las muestras de manera global, sin identificar sus componentes individuales, a menos que se encuentre acoplada a un instrumento tradicional como un espectrómetro de masas.

Aunque los primeros trabajos de desarrollo de los sistemas de olfato electrónico datan de los años 60, el concepto de la nariz electrónica como un sistema inteligente para la clasificación de olores no apareció sino 20 años después (1), y fue sólo hasta comienzos de la década de los 90', que los primeros sistemas comerciales de olfato electrónico aparecieron en el mercado (3). En la actualidad, varias compañías fabrican narices electrónicas comerciales para una amplia gama de aplicaciones en las áreas del medio ambiente, la salud y la alimentación, entre otros (4).

El modo de operación de la nariz electrónica puede ser comparado de manera general con el del sistema olfativo humano, tal como se muestra en la figura 1. Grosso modo, cuando el aire conteniendo moléculas odorantes llega a la nariz humana, éstas se introducen en la cavidad nasal y son transportadas por proteínas o directamente por difusión hacia el mucus, en donde pueden unirse a las células receptoras olfativas, las cuales envían señales eléctricas que son preclasificadas por el glomérulo en el bulbo olfativo. Posteriormente, las terminales nerviosas de los receptores



excitan las células mitrales, que envían señales hacia el cerebro, las cuales serán identificadas y reconocidas como un olor característico (5). En el caso de la nariz electrónica, los compuestos orgánicos volátiles presentes en la muestra primero se estabilizan en un espacio de cabeza, antes de ser aspirados por una bomba y conducidos a una cámara que contiene una matriz de sensores electroquímicos, los cuales producen un señal eléctrica proporcional a la concentración de los componentes aromáticos presentes en el espacio de cabeza, generando un perfil de aroma característico de la muestra, o en otras palabras, su huella aromática (smellprint). Este perfil es analizado con técnicas avanzadas de reconocimiento de patrones, capaces de clasificar el aroma como lo hace el sistema olfativo humano, sin identificar todos los componentes de la muestra (6). Después del análisis, los sensores son sometidos a una operación de limpieza, utilizando una corriente de un gas de referencia inerte, como el helio, el nitrógeno, o aire limpio filtrado a través de un filtro de carbón activado.

Estructura de la nariz electrónica

A pesar de que las narices electrónicas tienen diversos elementos tales como un sofisticado hardware, sensores, circuitos electrónicos, bombas, controladores de flujo y ventiladores (7); para describir globalmente la estructura de estos instrumentos, puede decirse que las narices electrónicas están compuestas principalmente por tres elementos (2): el sistema de muestreo, el sistema de detección y el sistema de procesamiento de datos.

El sistema de muestreo

La preparación y la manipulación de las muestras constituyen etapas críticas en los análisis de nariz electrónica. Por esta razón deben ser ejecutados con suficiente rigor, con el fin de obtener resultados confiables y reproducibles. Factores como la cantidad, la temperatura, el pH, y el acondicionamiento de la muestra, así como el tiempo necesario para estabilizar el espacio de cabeza, el flujo y la duración de la succión, son normalmente considerados y evaluados antes de la realización de medidas definitivas (4, 8). Sin embargo, debido a que las muestras pueden ser de naturaleza muy diferente (sólidas, líquidas o gaseosas), resulta

muy difícil proponer una metodología completa que indique con precisión todos los parámetros a estudiar y el tipo de muestreo más apropiado.

Además del pretratamiento y de las características de la muestra, las técnicas de muestreo también pueden jugar un papel muy importante en la calidad de los resultados. Los principales métodos de muestreo descritos en la literatura para conducir los componentes volátiles de las muestras hacia la matriz de sensores son el espacio de cabeza estático (static head space), el espacio de cabeza dinámico (dynamic head space) y el método de purga y trampa (purge and trap) (2, 8).

Espacio de cabeza estático (SHS): Cuando se utiliza esta técnica, la muestra se coloca en un recipiente herméticamente cerrado, y el muestreo del espacio de cabeza se realiza después haber alcanzado el equilibrio entre la matriz del alimento y la fase gaseosa. Esta técnica es quizás la más utilizada debido a su simplicidad, ya que el muestreo se puede hacer manual o automáticamente. Por el contrario, su principal desventaja es la baja sensibilidad, debido a que los componentes volátiles no son sometidos a una etapa de concentración.

Espacio de cabeza dinámico (DHS) y método de purga y trampa (P&T): En estas técnicas, los componentes volátiles de la muestra son purgados con una corriente de gas inerte y concentrados en un material adsorbente. Las moléculas adsorbidas son desorbidas por calentamiento, y posteriormente conducidas hacia la matriz de sensores. Estas técnicas se utilizan para aumentar la sensibilidad, ya que contemplan una etapa preliminar de concentración de los compuestos volátiles. La principal diferencia entre las técnicas de muestreo DHS y P&T, es que en el método P&T el gas inerte pasa a través de la muestra, mientras que en el DHS sólo el espacio libre es purgado con el gas inerte. La selección del material adsorbente depende principalmente de las características de los analitos, de la capacidad de adsorción y de las condiciones de adsorción-desorción. Cartuchos de micro-extracción en fase sólida (SPME), el "Twister" (stir bar sorptive extraction, SBSE) y el INDEX (Inside-needle dynamic extraction) son algunos dispositivos comerciales disponibles para la concentración de los componentes volátiles de las muestras.

El sistema de detección

Los sensores utilizados en las narices electrónicas son de especificidad parcial, es decir, no son selectivos

a una sustancia química en particular, sino más bien a grupos de sustancias químicas, como alcoholes, aldehídos, ácidos grasos, moléculas nitrogenadas, solventes orgánicos, etc. Los sensores están diseñados para convertir cambios en propiedades físicas o químicas en señales eléctricas proporcionales a la concentración de partículas específicas, tales como los átomos, moléculas o iones contenidos en el espacio de cabeza de la muestra (3). Los sensores utilizados en la fabricación de dispositivos de olfato electrónico deben reaccionar de forma reversible frente a los compuestos orgánicos volátiles, y los principales factores a considerar en su selección son el precio, la durabilidad, la sensibilidad, la rapidez de la respuesta, la robustez, la selectividad y la fiabilidad (9-10).

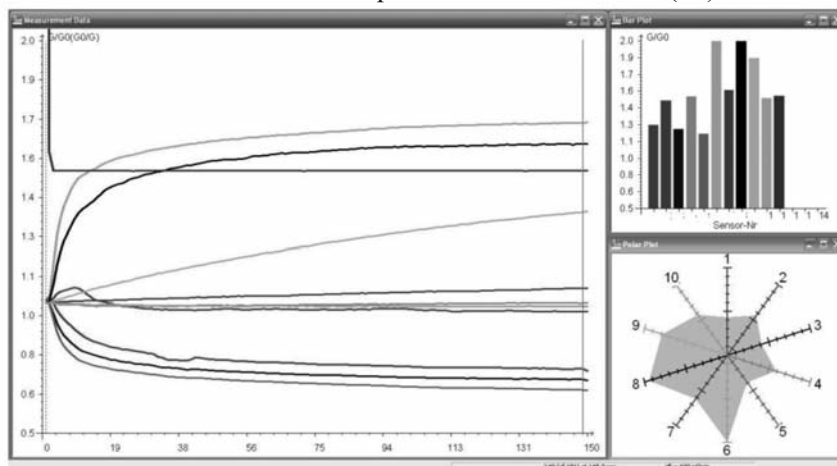
Existen varios tipos de sensores para aplicaciones de nariz electrónica disponibles en el mercado. Los sensores de óxidos metálicos (MOS) son los más utilizados, aunque polímeros conductores (CP), sensores de microbalanza de cuarzo (QMB), óxidos metálicos semiconductores transistores de efecto de campo (MOSFET), así como sensores ópticos, térmicos, piezoeléctricos y biosensores son también empleados en la fabricación de dispositivos de olfato electrónico (2, 4, 10-11).

Los sensores de óxidos metálicos consisten en un sustrato en cerámica (p. ej. alúmina) recubierto por una película de un óxido metálico semi-conductor (8). El óxido de estaño (SnO_2) es uno de los materiales más utilizados en la fabricación de sensores para narices electrónicas, aunque óxidos de zinc (ZnO), de titanio (TiO_2), de zirconio (ZrO_2) y de tungsteno (WO_3) pueden ser también empleados (12). Para aumentar la sensibilidad de los sensores, éstos pueden impregnarse con catalizadores metálicos como paladio, bismuto, oro o platino (2).

Cuando los componentes volátiles pasan a través de una matriz de sensores de óxidos metálicos, éstos sufren un cambio en su resistencia eléctrica o conductividad, debido a las reacciones de óxido-reducción que se producen en su superficie. La magnitud de este cambio es proporcional a la concentración de las mo-

léculas presentes en el espacio de cabeza de la muestra, y cada sensor i de la matriz de sensores produce una señal eléctrica independiente en respuesta al olor j , en función del tiempo ($X_{ij}(t)$). La señal puede representarse por medio de diagramas polares, de diagramas de barras, o como el cambio de conductividad durante el tiempo, tal como se ilustra en la figura 2. La intensidad y la dirección de la señal dependen principalmente de la velocidad del flujo y del tipo de gas portador, de la naturaleza, del tipo y de la concentración de los componentes volátiles, de la cinética de la reacción entre las moléculas odorantes y el material activo del sensor, de la naturaleza del sensor (p. ej. estructura física, porosidad, superficie específica) y de las condiciones ambientales (p.ej. temperatura, presión, humedad relativa) (1). Para obtener resultados repetitivos, debe prestarse especial atención a la temperatura y a la humedad de la cámara de los sensores, porque la respuesta de los sensores es muy sensible a estos parámetros (13).

FIGURA 2
Perfil del aroma del queso doblecrema fresco (47).



Las narices electrónicas comerciales pueden contener distintos tipos de sensores. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que el hecho de aumentar el número de sensores no conduce siempre a la obtención de información adicional, ya que podría incrementarse el ruido debido a la detección de información sin importancia (4). Por lo tanto, un buen método para la construcción de una matriz de sensores para una nariz electrónica, consiste en elegir los sensores en función de la aplicación deseada y del conocimiento previo de los datos analíticos (4).

El sistema de procesamiento de datos

Como se mencionó anteriormente, en respuesta al olor j , cada sensor i produce una señal eléctrica independiente función de del tiempo, $X_{ij}(t)$. En consecuencia el conjunto de sensores de una nariz electrónica genera la siguiente matriz de datos, en la cual las columnas representan los vectores asociados a un olor o aroma particular, mientras que las filas representan la respuesta de un sensor individual a las diferentes medidas.

$$\begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2m} \\ \dots & \dots & X_{ij} & \dots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nm} \end{pmatrix}$$

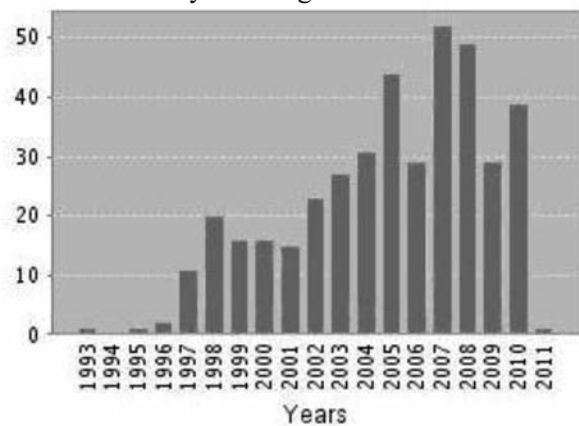
El tratamiento de los datos obtenidos con la nariz electrónica puede ser considerado como un método para reducir la dimensionalidad del sistema, buscando que las similitudes y diferencias entre las muestras pueden evaluarse con mayor facilidad (2, 10-12). Normalmente, el tratamiento de los datos incluye la utilización de técnicas de reconocimiento de patrones (TRP), las cuales pueden clasificarse como supervisadas y no supervisadas, lo que significa que la clasificación de las muestras puede llevarse a cabo con o sin el uso de datos de entrenamiento previo, respectivamente. En general, las TRP emplean métodos estadísticos multivariados como el análisis de componentes principales (PCA), el análisis de función discriminante (DFA) y el análisis de conglomerados (cluster analysis). Otra alternativa para analizar los datos, que ha mostrado grandes avances en los últimos años, es el uso de técnicas de inteligencia artificial como las redes neuronales artificiales (ANN), el método de los k vecinos más cercanos, las máquinas de soporte vectorial (SVM), entre otros (10, 14). Aunque la aplicación de estos métodos para e análisis de los datos en bruto puede producir resultados confiables, siempre es recomendable realizar un tratamiento previo de los datos, con el fin de eliminar aquellos que no proporcionan información importante, de reducir aún más la dimensionalidad del sistema, de eliminar las señales de ruido y de aumentar la precisión de las TRP (6, 8). Profundizar en los detalles de los métodos empleados para el análisis de los datos obtenidos con la nariz electrónica no es el objetivo de este trabajo.

Una revisión muy completa de los métodos de análisis de datos des los sistemas de la nariz electrónica ha sido publicado recientemente por Scott et al. (10), quienes han hecho un énfasis especial en las técnicas de inteligencia artificial.

APLICACIONES DE LA NARIZ ELECTRÓNICA EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

Desde la aparición de los primeros equipos comerciales en los años 90', las publicaciones científicas de las aplicaciones de la nariz electrónica en el campo de la ciencia y tecnología de alimentos han presentado un crecimiento constante, tal como se ilustra en la figura 3.

FIGURA 3
Número de publicaciones anuales sobre las aplicaciones de la nariz electrónica en la ciencia y tecnología de alimentos.



(Fuente: ISI Web of KnowledgeSM, <http://apps.isiknowledge.com>, publicado por Thomson Reuters. Consultado el 07/02/2011).

Los trabajos publicados muestran que las aplicaciones de la nariz electrónica en la industria alimentaria son muy amplias y variadas, pudiéndose clasificar en diferentes categorías, tales como la detección de contaminantes y de sabores desagradables (off-flavours), el control de los procesos de transformación, la evaluación del tiempo de vida útil, la estimación de la frescura y de la adulteración de los alimentos, la determinación del origen de los alimentos y otros estudios particulares de control de calidad (2, 12).

Muchos alimentos tales como carnes, pescados, productos lácteos, frutas, verduras, aceites, huevos, cereales, bebidas alcohólicas y no alcohólicas, miel, vino, pan, cereales, café, vinagre, té, etc. han sido analizadas

con la nariz electrónica con diversos objetivos. Varios trabajos de revisión de la aplicación de la nariz electrónica en los alimentos han sido publicados recientemente, siendo los más representativos los de Berna (12), Ghasemi-Varnamkhashti et al. (15), Peris y Escuder-Gilabert (2), Plutowska y Wardencki (16), Deisingh et al. (17), Ampuero y Bosset (8) y Schaller et al. (7).

Particularmente, en el caso de la industria láctea, donde los métodos rápidos de análisis son muy necesarios, los excelentes resultados presentados en un centenar de estudios disponibles en la literatura, sugieren que la nariz electrónica podría tener aplicaciones importantes en el control de calidad de los productos lácteos, algunos de los cuales serán descritos brevemente a continuación.

Aplicaciones de la nariz electrónica en el análisis de la leche

La leche es un alimento esencial para la nutrición humana, pero también un substrato ideal para el crecimiento y desarrollo de microorganismos. Después del ordeño, la leche destinada al consumo humano debe ser sometida a tratamientos térmicos con el fin de destruir los microorganismos patógenos e inactivar ciertas enzimas que pueden causar una disminución en su calidad nutricional. No obstante, un calentamiento excesivo puede favorecer la aparición de off-flavours debido a la desnaturalización de proteínas ricas en azufre, lo cual se constituye en un inconveniente de la leche ultrapasteurizada, por ejemplo. En este sentido, diversos estudios han demostrado que la nariz electrónica puede utilizarse para diferenciar con gran precisión las leches pasteurizadas de las leches UHT, ya que los resultados obtenidos con este instrumento son comparables a los obtenidos mediante técnicas de análisis sensorial (18-20).

Por otra parte, es bien sabido que la adulteración de la leche mediante la adición de agua es una práctica ilegal muy frecuente en los países de América latina, que disminuye el valor nutricional de la leche y causa grandes pérdidas económicas a la industria láctea. Yu et al. (21) estudiaron la adulteración de la leche con diferentes proporciones de agua utilizando una nariz electrónica comercial dotada con 10 sensores óxido-metálicos. Después de analizar los datos con PCA y análisis lineal de discriminantes (LDA), los resultados publicados por estos autores indican que la nariz elec-

trónica permite diferenciar claramente las leches normales de las leches adulteradas.

La determinación del tiempo de vida útil de la leche mediante la aplicación de nariz electrónica ha sido objeto de varios estudios. Los resultados de los estudios publicados sugieren que con la nariz electrónica es posible determinar fácil y rápidamente el tiempo de almacenamiento de la leche (21-24). Además, los resultados de la nariz electrónica podrían ser más precisos que los obtenidos por medio de los análisis microbiológicos utilizados tradicionalmente para la evaluación del tiempo de vida útil de la leche, y comparables con aquellos producidos mediante la aplicación de métodos estadísticos propuestos para la estimación del tiempo de vida útil de los alimentos, como el Weibull Hazard (22-24).

Otras aplicaciones de la nariz electrónica en el análisis de leches incluyen el efecto de la dieta en la composición de la leche (25-26), la identificación de leches mastíticas (27-28), el monitoreo del crecimiento de microorganismos (29-33), el control de la reacción de Maillard durante los procesos de calentamiento (34), la identificación de trimetilamina (35), la identificación y clasificación de off-flavours (36-39) y la detección de aflatoxina M1 (40-41).

Aplicaciones de la nariz electrónica en el análisis de quesos

La evolución del aroma y sabor durante la maduración del queso es un proceso complejo en el cual intervienen la microflora presente y diversas reacciones químicas y bioquímicas que generan alcoholes, ácidos, cetonas, fenoles y ácidos grasos libres, entre otros compuestos, a partir de la lactosa, la grasa y las proteínas. Sin embargo, cada tipo de queso posee un aroma característico de su proceso de elaboración, y en consecuencia la nariz electrónica ha sido empleada en múltiples aplicaciones en el control de calidad de varios tipos de quesos.

Gursoy et al. (42) reportaron recientemente que la clasificación de quesos Emmental en función del tiempo de maduración, puede llevarse a cabo utilizando la nariz electrónica. Similarmente, Contarini et al. (43) emplearon una nariz electrónica para diferenciar dos tipos de quesos de oveja Pecorino Toscano de acuerdo a su tiempo de maduración, siendo sus resultados comparables con aquellos obtenidos mediante análisis de

cromatografía en fase gaseosa acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS). Por su parte, Schaller et al. (44) estudiaron el estado de maduración de queso Suizo Emmental durante un año, utilizando sistemas de olfato electrónico compuestos por sensores de diferentes tecnologías (QMB, CP, MOFSET y MOS). Estos autores reportaron que los sensores MOS fueron los más eficaces para discriminar los quesos de acuerdo a las etapas de maduración, mientras que las señales de los otros tipos de sensores mostraron una sensibilidad muy baja hacia los componentes volátiles del queso. Sin embargo, la combinación de sensores de tecnologías diferentes condujo a una buena clasificación de los quesos en función del tiempo de maduración. El principal inconveniente mencionado por estos autores fue la pérdida de la sensibilidad de los sensores de MOS y de CP, probablemente debido a una fuerte adsorción de los ácidos grasos de cadena corta presentes en las muestras de queso, lo cual condujo al reemplazo de varios de estos sensores en menos de un año. Otro estudio sobre la aplicación de la nariz electrónica en el análisis de maduración de quesos es el efectuado por Trihaas et Nielsen (45), quienes utilizando un sistema de olfato electrónico compuesto por 14 sensores de CP, clasificaron con éxito el queso roquefort en función del tiempo de maduración.

La nariz electrónica también ha sido empleada para estimar el tiempo de vida útil de diversos tipos de quesos. Benedetti et al. (46) demostraron la posibilidad de determinar el tiempo de vida útil del queso Crescenza almacenado a diferentes temperaturas, utilizando una nariz electrónica equipada con 22 sensores (10 MOFSET y 12 MOS). La capacidad predictiva del modelo de clasificación propuesto por estos autores fue confirmada mediante el muestreo y análisis de quesos Crescenza comerciales. Recientemente, en nuestro grupo de investigación hemos utilizado una nariz electrónica comercial compuesta por 10 sensores de óxidos metálicos para evaluar el tiempo de vida útil de varios quesos típicos de Colombia. Tal como ilustra la figura 4, la nariz electrónica permitió la classifica-

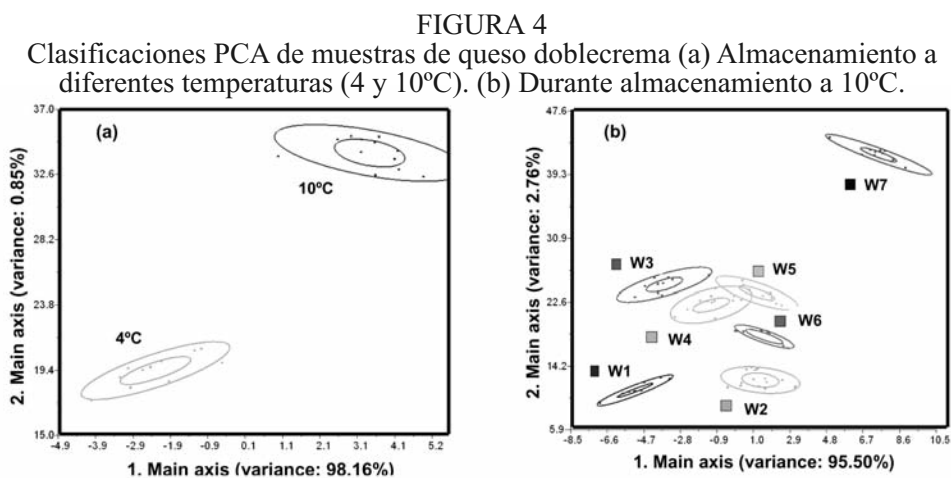
ción del queso doble crema en función del tiempo y de la temperatura de almacenamiento. Además, los resultados obtenidos presentaron una buena correlación con los análisis físicoquímicos, microbiológicos y sensoriales usados tradicionalmente para la determinación de la vida útil de alimentos (47).

Estudios sobre la autenticidad del origen de los quesos Emmental han sido desarrollados por Pillonel et al. (48) y Gürsoy et al. (42), quienes clasificaron con alta precisión los quesos Emmental en función del país de origen, utilizando narices electrónicas comerciales. El modelo de clasificación propuesto por estos autores fue validado mediante el análisis de réplicas de quesos, obteniendo precisiones superiores al 90% para la diferenciación entre los quesos suizos y los quesos provenientes de otros países.

Otros trabajos asociados con las aplicaciones de la nariz electrónica en el control de calidad de quesos bien documentados en la literatura, tratan sobre la distinción de diferentes variedades de quesos (39, 42, 49), la identificación de la microbiota de varios tipos de quesos (50), las características del aroma generado por diversas bacterias lácticas en diferentes variedades de quesos (51-55), la caracterización del aroma del queso Cheddar (56-59), la identificación de off-flavours del queso Emmental (60-61), y la evaluación y clasificación de quesos (62).

Aplicaciones de la nariz electrónica en el análisis de leches fermentadas

Los estudios sobre las aplicaciones de la nariz electrónica en el control de calidad de leches fermentadas no son muy abundantes, y el principal objetivo de los



estudios disponibles ha sido el control del proceso de la fermentación de la leche. Cimander et al. (63) monitorearon el proceso de elaboración de yogur empleando una nariz electrónica compuesta por 10 sensores MOFSET y 19 sensores de óxido de estaño. Estos autores indicaron que luego del tratamiento de los datos de la nariz electrónica utilizando redes neuronales artificiales (ANN), fue posible predecir en tiempo real el valor de pH, así como las concentraciones de galactosa, lactosa y lactato, durante el proceso de fermentación de la leche. Resultados similares fueron obtenidos por Navratil et al. (64), quienes combinando la tecnología de espectrometría de infrarrojo cercano (NIR) con nariz electrónica, reportaron la predicción de los valores de pH y de acidez titulable durante el proceso de elaboración de yogur y de filmjök en condiciones industriales. De otra parte, Collier et al. (65) diferenciaron con una precisión superior al 75% muestras de yogur en función del tipo de cultivo láctico empleado en su fabricación, utilizando una nariz electrónica comercial.

Aplicaciones de la nariz electrónica en el análisis de otros productos lácteos

Las aplicaciones de la nariz electrónica en el control de calidad de otros productos lácteos incluyen el estudio de los efectos estacionales en el aroma de leche entera en polvo (37), la clasificación y determinación del estado de oxidación de fórmulas infantiles y substitutos de leche materna (66-67), la identificación de diferentes ingredientes a base de componentes de la leche (68) y el estudio de la variación del aroma del helado de fresa en función del contenido de materia grasa (69).

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA NARIZ ELECTRÓNICA

La nariz electrónica presenta las siguientes ventajas si se compara con otras técnicas analíticas para la evaluación del aroma de los alimentos: Los análisis de nariz electrónica son generalmente muy rápidos y pueden realizarse de manera continua; la operación del equipo es muy simple, pudiendo ser utilizado por personal no especializado; los resultados de los análisis pueden obtenerse en tiempo real; es una tecnología versátil, limpia y de bajo costo; las narices electrónicas

pueden detectar concentraciones de aromas del orden de partes por millón, y pueden acoplarse a otros equipos de análisis, como espectrómetros de masas; las muestras a analizar pueden ser sólidos, líquidos o gases, y con un adecuado y suficiente entrenamiento, las narices electrónicas pueden aprender nuevos patrones de olor gracias a funciones de almacenamiento de datos. Estas ventajas hacen de la nariz electrónica un instrumento ideal para la clasificación y diferenciación de una gran variedad de productos, siempre y cuando su composición no sea requerida.

Ahora bien, como la mayoría de los instrumentos, la nariz electrónica presenta algunas desventajas, siendo la principal la variación de la señal de respuesta de los sensores durante su tiempo de vida útil, así como su sensibilidad a la humedad y a ciertos compuestos como el etanol. Estas desventajas podrían conducir a deficiencias en la reproducibilidad de los resultados, y es quizás la razón por la cual las aplicaciones de la nariz electrónica a nivel industrial no son aún muy numerosas, a pesar de la gran cantidad de literatura científica y de trabajos de investigación disponibles. Sin embargo, los recientes avances en la nanotecnología y en el desarrollo de nuevos materiales contribuirán seguramente al desarrollo de sistemas de olfato electrónico destinados a aplicaciones específicas.

CONCLUSIONES

En este trabajo se describieron las principales características de la nariz electrónica, así como sus principales aplicaciones en la industria láctea. Este instrumento que imita el sistema olfativo humano y que ha demostrado excelentes resultados para la clasificación y diferenciación de una gran variedad de alimentos, ha permitido estimar parámetros que requieren normalmente análisis fisicoquímicos, microbiológicos y sensoriales, tales como el tiempo de vida útil de diferentes productos lácteos como la leche y el queso, por ejemplo. Además, la nariz electrónica ha sido utilizada en muchos casos prácticos, como la diferenciación de las etapas de maduración de varios tipos de quesos, en el control del proceso de fermentación de la leche, en la identificación de quesos por origen geográfico y en la detección de leches adulteradas con agua, entre otros. En la mayoría de los casos, las precisiones obtenidas en los problemas de clasificación, identificación o diferenciación son muy satis-

factorias, dado que generalmente son superiores al 85%. Sin embargo, para que la nariz electrónica encuentre aplicaciones masivas en el control de calidad a nivel industrial, estudios más largos que permitan evaluar la precisión y reproducibilidad a largo tiempo son necesarios. Adicionalmente, métodos de calibración estándar serían necesarios con el fin de poder validar la nariz electrónica como un instrumento aceptado por los organismos oficiales de control y de inspección de alimentos. No obstante, pese a algunos inconvenientes, el futuro de la nariz electrónica en el control de calidad de los alimentos parece bastante prometedor, dado que los avances en ciencias como la nanotecnología y en el desarrollo de sistemas de reconocimiento de datos podrían facilitar el diseño de instrumentos para aplicaciones específicas.

REFERENCIAS

- Gardner JW, Bartlett PN. A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1994;18(1-3):210-1.
- Peris M, Escuder-Gilabert L. A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Anal Chim Acta*. 2009;638(1):1-15.
- Vanneste E, Geise HJ. *Commercial Electronic Nose Instruments*. Pearce TC, Schiffman SS, Nagle HT, Gardner JW, editors: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2004.
- Rock F, Barsan N, Weimar U. Electronic nose: Current status and future trends. *Chem Rev*. 2008;108(2):705-25.
- Rinaldi A. The scent of life. *EMBO Rep*. 2007;8(7):629-33.
- Durán C. Diseño y optimización de los subsistemas de un sistema de olfato electrónico para aplicaciones agroalimentarias e industriales. Tarragona: Universitat Rovira I Virgili; 2005.
- Schaller E, Bosset JO, Escher F. 'Electronic noses' and their application to food. *Food Sci Technol-Leb*. 1998;31(4):305-16.
- Ampuero S, Bosset JO. The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sensor Actuat B-Chem*. 2003;94(1):1-12.
- Brezmes J. Diseño de una nariz electrónica para la determinación no destructiva del grado de la maduración de la fruta. Catalunya: Universitat Politècnica de Catalunya; 2001.
- Scott SM, James D, Ali Z. Data analysis for electronic nose systems. *Microchim Acta*. 2006;156(3-4):183-207.
- James D, Scott SM, Ali Z, O'Hare WT. Chemical sensors for electronic nose systems. *Microchim Acta*. 2005;149(1-2):1-17.
- Berna A. Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis. *Sensors-Basel*. 2010;10(4):3882-910.
- Roussel S, Forsberg G, Grenier P, Bellon-Maurel V. Optimisation of electronic nose measurements. Part II: Influence of experimental parameters. *J Food Eng*. 1999;39(1):9-15.
- Distante C, Ancona N, Siciliano P. Support vector machines for olfactory signals recognition. *Sensor Actuat B-Chem*. 2003;88(1):30-9.
- Ghasemi-Varnamkhasti M, Mohtasebi SS, Siadat M, Balasubramanian S. Meat Quality Assessment by Electronic Nose (Machine Olfaction Technology). *Sensors-Basel*. 2009;9(8):6058-83.
- Plutowska B, Wardencki W. Aromagrams - Aromatic profiles in the appreciation of food quality. *Food Chem*. 2007;101(2):845-72.
- Deisingh AK, Stone DC, Thompson M. Applications of electronic noses and tongues in food analysis. *Int J Food Sci Tech*. 2004;39(6):587-604.
- Di Natale C, Macagnano A, Paolesse R, Mantini A, Tarizzo E, D'Amico A, et al. Electronic nose and sensorial analysis: comparison of performances in selected cases. *Sensor Actuat B-Chem*. 1998;50(3):246-52.
- Di Natale C, Paolesse R, Macagnano A, Mantini A, D'Amico A, Legin A, et al. Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and food samples. *Sensor Actuat B-Chem*. 2000;64(1-3):15-21.
- Brudzewski K, Osowski S, Markiewicz T. Classification of milk by means of an electronic nose and SVM neural network. *Sensor Actuat B-Chem*. 2004;98(2-3):291-8.
- Yu HC, Wang J, Xu Y. Identification of adulterated milk using electronic nose. *Sensor Mater*. 2007;19(5):275-85.
- Capone S, Siciliano P, Quaranta F, Rella R, Epifani M, Vasanelli L. Analysis of vapours and foods by means of an electronic nose based on a sol-gel metal oxide sensors array. *Sensor Actuat B-Chem*. 2000;69(3):230-5.
- Marsili RT. Shelf-life prediction of processed milk by solid-phase microextraction, mass spectrometry, and multivariate analysis. *J Agr Food Chem*. 2000;48(8):3470-5.
- Labreche S, Bazzo S, Cade S, Chanie E. Shelf life determination by electronic nose: application to milk. *Sensor Actuat B-Chem*. 2005;106(1):199-206.
- Rossetti L, Langman L, Grigioni GM, Biolatto A, Sancho AM, Comeron E, et al. Antioxidant status and odour profile in milk from silage or lucerne-fed cows. *Aust J Dairy Technol*. 2010;65(1):3-9.

26. Falchero L, Sala G, Gorlier A, Lombardi G, Lonati M, Masoero G. Electronic Nose analysis of milk from cows grazing on two different Alpine vegetation types. *J Dairy Res.* 2009;76(3):365-71.
27. Eriksson A, Waller KP, Svennersten-Sjaunja K, Haugen JE, Lundby F, Lind O. Detection of mastitic milk using a gas-sensor array system (electronic nose). *Int Dairy J.* 2005;15(12):1193-201.
28. Hettinga KA, van Valenberg HJF, Lam TJGM, van Hooijdonk ACM. Detection of mastitis pathogens by analysis of volatile bacterial metabolites. *Journal of Dairy Science.* 2008;91(10):3834-9.
29. Haugen JE, Rudi K, Langsrud S, Bredholt S. Application of gas-sensor array technology for detection and monitoring of growth of spoilage bacteria in milk: A model study. *Anal Chim Acta.* 2006;565(1):10-6.
30. Ali Z, O'Hare WT, Theaker BJ. Detection of bacterial contaminated milk by means of a quartz crystal microbalance based electronic nose. *J Therm Anal Calorim.* 2003;71(1):155-61.
31. Korel F, Balaban MO. Microbial and sensory assessment of milk with an electronic nose. *J Food Sci.* 2002;67(2):758-64.
32. Magan N, Pavlou A, Chrysanthakis I. Milk-sense: a volatile sensing system recognises spoilage bacteria and yeasts in milk. *Sensor Actuat B-Chem.* 2001;72(1):28-34.
33. Capone S, Epifani M, Quaranta F, Siciliano P, Taurino A, Vasanelli L. Monitoring of rancidity of milk by means of an electronic nose and a dynamic PCA analysis. *Sensor Actuat B-Chem.* 2001;78(1-3):174-9.
34. Zondervan C, Muresan S, de Jonge HG, van Velzen EUT, Wilkinson C, Nijhuis HH, et al. Controlling Maillard reactions in the heating process of blockmilk using an electronic nose. *J Agr Food Chem.* 1999;47(11):4746-9.
35. Ampuero S, Zesiger T, Gustafsson V, Lunden A, Bosset JO. Determination of trimethylamine in milk using an MS based electronic Nose. *Eur Food Res Technol.* 2002;214(2):163-7.
36. Vazquez-Landaverde PA, Velazquez G, Torres JA, Qian MC. Quantitative determination of thermally derived off-flavor compounds in milk using solid-phase microextraction and gas chromatography. *Journal of Dairy Science.* 2005;88(11):3764-72.
37. Biolatto A, Grigioni G, Irueta M, Sancho AM, Taverna M, Pensel N. Seasonal variation in the odour characteristics of whole milk powder. *Food Chem.* 2007;103(3):960-7.
38. Marsili RT. SPME-MS-MVA as an electronic nose for the study of off-flavors in milk. *J Agric Food Chem.* 1999;47(2):648-54.
39. Mariaca R, Bosset JO. Instrumental analysis of volatile (flavour) compounds in milk and dairy products. *Lait.* 1997;77(1):13-40.
40. Barbiroli A, Bonomi F, Benedetti S, Mannino S, Monti L, Cattaneo T, et al. Binding of aflatoxin M-1 to different protein fractions in ovine and caprine milk. *Journal of Dairy Science.* 2007;90(2):532-40.
41. Benedetti S, Bonomi F, Iametti S, Mannino S, Cosio MS. Detection of aflatoxin M1 in ewe milk by using an electronic nose. *Proceedings of the 2nd Central European Meeting: 5th Croatian Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists, 2004.* 2005:101-5.
42. Gursoy O, Somervuo P, Alatosava T. Preliminary study of ion mobility based electronic nose MGD-1 for discrimination of hard cheeses. *J Food Eng.* 2009;92(2):202-7.
43. Contarini G, Povolò M, Toppino PM, Radovic B, Lipp M, Anklam E. Comparison of three different techniques for the discrimination of cheese: application to the ewe's cheese. *Milchwissenschaft.* 2001;56(3):136-40.
44. Schaller E, Bosset JO, Escher F. Practical experience with 'electronic nose' systems for monitoring the quality of dairy products. *Chimia.* 1999;53(3):98-102.
45. Trihaas J, Nielsen PV. Electronic nose technology in quality assessment: Monitoring the ripening process of Danish blue cheese. *J Food Sci.* 2005;70(1):E44-E9.
46. Benedetti S, Sinelli N, Buratti S, Riva M. Shelf life of Crescenza cheese as measured by electronic nose. *J Dairy Sci.* 2005;88(9):3044-51.
47. Osorio DP, Novoa CF, Gutiérrez L-F. Determinación de la viabilidad de la nariz electrónica en la predicción de la vida útil del queso doble crema. 10º Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos, ACTA; Septiembre 21-24; Bogotá, Colombia.2010.
48. Pillonel L, Ampuero S, Tabacchi R, Bosset JO. Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *Eur Food Res Technol.* 2003;216(2):179-83.
49. Benedetti S, Pompei C, Mannino S. Comparison of an electronic nose with the sensory evaluation of food products by "triangle test". *Electroanal.* 2004;16(21):1801-5.
50. Asteri IA, Robertson N, Kagkli DM, Andrewes P, Nychas G, Coolbear T, et al. Technological and flavour potential of cultures isolated from traditional Greek cheeses - A pool of novel species and starters. *Int Dairy J.* 2009;19(10):595-604.
51. Kocaoglu-Vurma NA, Harper WJ, Drake MA, Courtney PD. Microbiological, chemical, and sensory characteristics of Swiss cheese manufactured with adjunct

- Lactobacillus strains using a low cooking temperature. *Journal of Dairy Science*. 2008;91(8):2947-59.
52. Marilley L, Ampuero S, Zesiger T, Casey MG. Screening of aroma-producing electronic lactic acid bacteria with an nose. *Int Dairy J*. 2004;14(10):849-56.
 53. Marilley L, Casey MG. Flavours of cheese products: metabolic pathways, analytical tools and identification of producing strains. *Int J Food Microbiol*. 2004;90(2):139-59.
 54. Gutierrez-Mendez N, Vallejo-Cordoba B, Gonzalez-Cordova AF, Nevarez-Moorillon GV, Rivera-Chavira B. Evaluation of aroma generation of *Lactococcus lactis* with an electronic nose and sensory analysis. *Journal of Dairy Science*. 2008;91(1):49-57.
 55. Irmiler S, Heusler ML, Raboud S, Schlichtherle-Cerny H, Casey MG, Eugster-Meier E. Rapid volatile metabolite profiling of *Lactobacillus casei* strains: selection of flavour producing cultures. *Aust J Dairy Technol*. 2006;61(2):123-7.
 56. Drake MA, Gerard PD, Kleinhenz JP, Harper WJ. Application of an electronic nose to correlate with descriptive sensory analysis of aged Cheddar cheese. *Lebensm-Wiss Technol*. 2003;36(1):13-20.
 57. O'Riordan PJ, Delahunty CM. Characterisation of commercial Cheddar cheese flavour. 1: traditional and electronic nose approach to quality assessment and market classification. *Int Dairy J*. 2003;13(5):355-70.
 58. O'Riordan PJ, Delahunty CM. Characterisation of commercial Cheddar cheese flavour. 2: study of Cheddar cheese discrimination by composition, volatile compounds and descriptive flavour assessment. *Int Dairy J*. 2003;13(5):371-89.
 59. Visser FR, Taylor M. Improved performance of the Aromascan A32S electronic nose and its potential for detecting aroma differences in dairy products. *J Sens Stud*. 1998;13(1):95-120.
 60. Schaller E, Bosset JO, Escher F. Feasibility study: Detection of "rind taste" off-flavour in Swiss Emmental cheese using an "electronic nose" and a GC-MS. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*. 2000;91(5):610-5.
 61. Jou KD, Harper WJ. Pattern recognition of Swiss cheese aroma compounds by SPME/GC and an electronic nose. *Milchwissenschaft*. 1998;53(5):259-63.
 62. Wijesundera C, Walsh T. Evaluation of an electronic nose equipped with metal oxide sensors for cheese grading. *Aust J Dairy Technol*. 1998;53(2):141-.
 63. Cimander C, Carlsson M, Mandenius CF. Sensor fusion for on-line monitoring of yoghurt fermentation. *J Biotechnol*. 2002;99(3):237-48.
 64. Navratil M, Cimander C, Mandenius CF. On-line multisensor monitoring of yogurt and Filmjolk fermentations on production scale. *J Agr Food Chem*. 2004;52(3):415-20.
 65. Collier WA, Baird DB, Park-Ng ZA, More N, Hart AL. Discrimination among milks and cultured dairy products using screen-printed electrochemical arrays and an electronic nose. *Sensor Actuat B-Chem*. 2003;92(1-2):232-9.
 66. Fenaille F, Visani P, Fumeaux R, Milo C, Guy PA. Comparison of mass spectrometry-based electronic nose and solid phase MicroExtraction gas chromatography mass spectrometry technique to assess infant formula oxidation. *J Agr Food Chem*. 2003;51(9):2790-6.
 67. Chavez-Servin JL, Castellote AI, Lopez-Sabater MC. Volatile compounds and fatty acid profiles in commercial milk-based infant formulae by static headspace gas chromatography: Evolution after opening the packet. *Food Chem*. 2008;107(1):558-69.
 68. Wang B, Xu SY, Sun DW. Application of the electronic nose to the identification of different milk flavoureds. *Food Res Int*. 2010;43(1):255-62.
 69. Miettinen SM, Piironen V, Tuorila H, Hyvonen L. Electronic and human nose in the detection of aroma differences between strawberry ice cream of varying fat content. *J Food Sci*. 2002;67(1):425-30.

Recibido: 15-03-2011
 Aceptado: 06-05-2011