

LA NARIZ ELECTRÓNICA, UNA NOVEDOSA HERRAMIENTA PARA EL CONTROL DE PROCESOS Y CALIDAD EN LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA

ELECTRONIC NOSE A NOVEL TOOL FOR QUALITY AND PROCESS CONTROL
IN THE FOOD INDUSTRY

REVISIÓN

Martha C. QUICAZÁN S.¹, Amanda C. DÍAZ M.¹, Carlos M. ZULUAGA D.^{1*}

Recibido: Febrero 01 de 2010 Aceptado: Junio 16 de 2011

RESUMEN

Los sistemas de olfato electrónico, más comúnmente conocidos en la industria agroalimentaria como narices electrónicas, son considerados hoy en día como una técnica de análisis de gran aplicabilidad y una práctica no destructiva diseñada para determinar, reconocer e identificar niveles muy bajos de sustancias químicas volátiles. Un arreglo de sensores electroquímicos crea una huella única digital del alimento, haciendo posible el control de calidad, el desarrollo de productos, la caracterización, clasificación y diferenciación por origen y por estado de madurez, la evaluación de su tiempo de vida útil y también como herramienta de control para identificar problemas que amenazan la comercialización, como la falsificación y la adulteración. Este trabajo hizo una revisión bibliográfica de los últimos diez años sobre el principio básico de funcionamiento de una nariz electrónica, los componentes utilizados para su operación, entre ellos el sistema de sensores y el sistema de procesamiento de la información obtenida utilizando técnicas de estadística multivariada y de inteligencia artificial. Los datos recogidos con la nariz electrónica son objetivos, reproducibles, confiables y obtenidos en tiempo real. Los sensores identifican compuestos volátiles por grupos funcionales y mediante las técnicas de análisis estadístico multivariado garantizan su utilidad en diferentes aplicaciones industriales.

Palabras clave: arreglo de sensores, compuestos volátiles, sensores, reconocimiento de patrones, análisis estadístico multivariado.

ABSTRACT

Electronic nose systems, more commonly known in the food industry as electronic noses, are considered nowadays as an analytical technique with wide applicability. This is a non-destructive technique designed to analyze, recognize and identify very low levels of chemical volatile substances. An array of electrochemical sensors creates a unique digital fingerprint of the food, enabling quality control, product development, characterization, classification and origin identification, maturity stage, assessment of shelf-life and as a tool of control to identify problems that threaten the market, such as counterfeiting and adulteration. This pa-

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos – ICTA. Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.. Carrera 30 No. 45-03 edificio 500 C, segundo piso. Bogotá, Colombia.

* Autor a quien se debe dirigir la correspondencia: cmzuluagad@unal.edu.co

per reviewed the literature of the last 10 years on the basic principle of operation of an electronic nose: the components used in its operation such the sensor system and the processing information system obtained by using multivariate statistical techniques and artificial intelligence. Electronic nose data so obtained were objective, reproducible, reliable and acquired in real time. Sensors identify volatile compounds by functional groups and through statistical analysis techniques guarantee their usefulness in different industrial applications.

Keywords: Sensor array, volatile compound, sensors, pattern recognition, multivariate statistics.

INTRODUCCIÓN

El consumidor no considera simplemente la composición nutricional de un alimento (carbohidratos, proteína, grasa, humedad, fibra, cenizas): también valora sus propiedades saludables y sus características organolépticas, como por ejemplo, su aroma agradable o su apetitoso sabor. Estas características del producto no se relacionan directamente con la identificación de un componente individual, sino que son resultado de una mezcla compleja de familias de compuestos (1).

La calidad de un alimento es un concepto complejo referido a múltiples características que lo hacen aceptable por el consumidor. Algunos aspectos de calidad son inocuidad, valor nutricional, funcionalidad, y la estética, definida como color, textura, sabor, aroma y apariencia; mientras los tres primeros son cuantificables, la combinación de aroma y sabor, el *flavor*, es un componente subjetivo, importante pero difícil de cuantificar y describir (2-3).

El aroma, específicamente, es un destacado atributo de calidad. Consiste en una combinación de muchas sustancias químicas que le dan a un alimento características únicas, que son detectadas cuando los volátiles presentes entran a los pasajes nasales y son percibidos por los receptores del sistema olfatorio (4). La medición confiable y la identificación de características de aroma son cruciales en el desarrollo de la ciencia y la tecnología de alimentos (5).

En los últimos años se ha planteado el uso de instrumentos analíticos que intentan emular el proceso de identificación de aromas del que dispone el cuerpo humano mediante la construcción de sistemas de olfato electrónico, más conocidos como narices electrónicas, para la extracción de los rasgos característicos de los alimentos, porque ofrecen una alternativa rápida y no destructiva para detectar el aroma, y por ende, pueden ser usadas en diferentes campos con ventajas técnicas y económicas frente a otros procedimientos como la cromatografía de gases o el análisis sensorial.

Esta revisión expone los avances logrados en el desarrollo de las diferentes narices electrónicas disponibles en el mercado, su principio de funcionamiento, las técnicas estadísticas más utilizadas para el procesamiento de los datos obtenidos y las investigaciones y aplicaciones en el campo de la industria agroalimentaria.

Principios básicos

Inicialmente se hará una breve descripción del sistema de olfato biológico, dado que los sistemas de olfato electrónico derivan su funcionamiento de su comprensión. El sistema olfativo humano es muy complejo y ha sido investigado exitosamente; incluso en 2004 se le otorgó el Premio Nobel en Fisiología o Medicina a Richard Axel y Linda B. Buck por su trabajo sobre los receptores olfatorios y la organización del sistema olfatorio (6).

El sentido del olfato está dividido entre la nariz y el cerebro. Las moléculas aromáticas se mueven a través de las cavidades nasales hasta que llegan al epitelio olfatorio. Esta región de la mucosa nasal, del tamaño aproximado de una estampilla, contiene desde 10 hasta 20 millones de neuronas olfativas. Unas proyecciones espinosas (dendritas) de estas neuronas se extienden hasta la superficie epitelial, donde se conectan a unos receptores de olor específicos para ciertos aromas, como una llave en una cerradura. Cuando una molécula volátil se enlaza con su receptor perfectamente, empieza un impulso nervioso gracias a la liberación de la proteína G. Los impulsos viajan por medio de axones hasta un solo punto para cada receptor, ubicado en el bulbo olfatorio del cerebro. Estos son puntos de "convergencia sináptica" o glomérulos; la convergencia debe permitir que el cerebro sepa cuál tipo de receptor está siendo estimulado (7).

Una vez es recibida la transmisión en varias regiones del cerebro, los mensajes apropiados son enviados a otras partes del cerebro y el cuerpo, activando tanto el lenguaje corporal como las emociones, sea para probar un alimento exquisito, o como mecanismo de defensa ante un peligro (8).

Cualquier hipótesis acerca de la manera como la información de las moléculas aromáticas es codificada y enviada al cerebro debe ser coherente con varios aspectos de la percepción humana. El primero es que “el aroma” no se refiere a cualquier característica molecular específica de la sustancia; por ejemplo, todos los compuestos volátiles que contienen azufre son “azufrados” pero no todos huelen igual. Esto ilustra el segundo aspecto: “el aroma” es una experiencia holística, es decir que mezclas complejas, como el café, provocan una percepción simple, al igual que una molécula simple. Los humanos tienen una capacidad relativamente pobre para discriminar los componentes de las mezclas y no pueden distinguir más de tres o cuatro componentes por separado. En la mayoría de volátiles, su identificación no cambia con la concentración, es decir, hay una constancia perceptual con el incremento de la concentración. El sistema olfatorio se caracteriza por conexiones relativamente directas a las estructuras cerebrales implicadas en la memoria y la emoción, como el hipocampo, el tálamo y el córtex frontal (9).

Con base en ello, los sistemas de olfato artificial intentan imitar la estructura de la nariz humana. Ambos sistemas están basados en receptores no específicos (células y sensores), seguidos por un procesamiento de señales. El concepto de sistema de nariz artificial fue propuesto en 1982, en la Universidad de Warwick, por Persaud y Dodd, 1998 (10). Los sistemas de reconocimiento de aroma aparecieron en el mercado hacia inicios de los años 90, con el sistema Modular Sensor System - MOSES I. Posteriormente, muchas narices electrónicas han salido al mercado. Este tipo de tecnología es ampliamente empleada en diferentes campos: automotriz, monitoreo medioambiental, diagnóstico médico y procesamiento de alimentos (11).

Antes de la llegada de la nariz electrónica, el único análisis instrumental del “aroma” (la mezcla de volátiles presentes en el espacio gaseoso del recipiente donde se almacena la muestra, también llamado *headspace*) era la identificación/cuantificación de compuestos químicos individuales, posterior a una etapa de separación (por ejemplo, cromatografía de gases – espectrometría de masas GC-MS, cromatografía de gases – detección de llama por ionización GC-FID) (12).

Paralelamente, como método no instrumental, el análisis sensorial siempre ha sido considerado

como una herramienta para la identificación de aroma, generalmente evaluado a nivel industrial por catadores que utilizan un vocabulario limitado para expresar el grado de calidad sensorial. El análisis es conducido por un individuo y es, de algún modo, subjetivo, a pesar de consistir en una respuesta rápida para valorar la calidad global de un alimento. Los análisis sensoriales descriptivos son los más utilizados para referirse al *flavor*. En este caso, un panel entrenado utiliza un vocabulario específico para describir todos los aromas percibidos y evaluar la calidad del producto (13-14). El panel sensorial actúa como un instrumento que puede ser analítico en naturaleza, pero demanda una alta cantidad de tiempo y recursos. El número mínimo de panelistas recomendado es de siete y se requieren varias horas de entrenamiento permanente. Por otra parte, los análisis instrumentales de *flavor*, como la cromatografía de gases, consumen tiempo y algunas veces son ambiguos en términos de relevancia frente al análisis sensorial, porque aportan información sobre los componentes presentes en el alimento por separado y no sobre el producto como un todo (15).

Ante esta situación, para estimar la calidad de los productos alimenticios las narices electrónicas se están convirtiendo en un medio de control no destructivo, ampliamente aceptado como rápido y fiable. Estos sistemas no dan ninguna información sobre los compuestos responsables del aroma ni sobre su identidad. Sin embargo, con la ayuda de las técnicas de inteligencia artificial apropiadas, son capaces de reconocer el patrón aromático de una muestra particular y distinguirlo de otras muestras (16).

Un sistema de olfato electrónico estándar está formado por tres elementos principales (ver figura 1): a) un sistema de medición, compuesto por una técnica de extracción de aroma o sistema de flujo de aire, que transporta los compuestos volátiles de las muestras hasta un arreglo de sensores químicos que transforman la información recibida en señales eléctricas; b) un sistema de extracción de los rasgos característicos de la muestra analizada, mediante la cuantificación y transformación en datos de las señales de los diferentes sensores; y c) un sistema de reconocimiento de patrones para identificar y clasificar el aroma de las muestras medidas (17). El propósito de combinar un arreglo de sensores es proveer una señal global llamada “huella digital” como la respuesta simple de un aroma característico de la muestra (1).

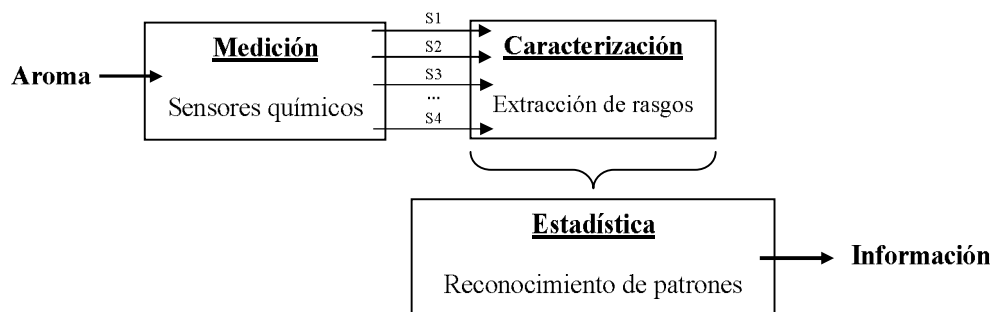


Figura 1. Conformación típica de un sistema de olfato electrónico.

Sensores

En la pasada década se desarrollaron diferentes clases de sensores químicos para la determinación cuantitativa y cualitativa de los compuestos volátiles y para encontrar la relación con la calidad sensorial del producto alimenticio estudiado (1).

Todos los tipos de sensores muestran interacciones físicas y químicas con los compuestos volátiles que se quieren medir. Los sensores integrados a la nariz electrónica deben cumplir los siguientes criterios: alta sensibilidad para los compuestos químicos, similar a la de la nariz humana; baja sensibilidad a la humedad y la temperatura; alta reproducibilidad y estabilidad; corto tiempo de reacción y fácil calibración (10).

En el mercado se encuentran disponibles diferentes clases de sensores, pero las tecnologías utilizadas actualmente en narices electrónicas son: semiconductores de óxidos metálicos (MOS), transistores de campo eléctrico con semiconductores de óxido metálico (MOSFET), conductores de polímero orgánico (CP) y cristales piezoeléctricos (BAW) (10). Los sensores MOS tienen selectividad y reproducibilidad pobres, pero son poco dependientes de la humedad, lo que les da una vida útil de entre 3 y 5 años; los sensores MOSFET y CP tienen una aceptable sensibilidad, pero sus respuestas dependen de la temperatura de operación y, en gran medida, de la humedad, características que reduce su vida útil a tiempos que oscilan entre 1 y 3 años (18).

Los sensores, generalmente, dan una respuesta típica que representa la medida del cambio de algún parámetro físico, por ejemplo, conductividad o corriente. Los tiempos de respuesta van de segundos a minutos, y su valor cambia de acuerdo con el estímulo recibido que proviene de los compuestos aromáticos de la muestra. La nariz electrónica está diseñada con una serie de sensores, cada uno de ellos con cierta especificidad en un grupo de

compuestos. Cada sensor, entonces, dará un valor de conductividad, obteniéndose al final una matriz de datos de m columnas por n filas, donde las columnas serán el número de sensores que posea la nariz y n el número de muestras. Los resultados, por ende, deberán ser analizados con técnicas de análisis estadístico multivariado (19).

Técnicas de análisis estadístico

Una vez obtenidas las señales de los sensores de la nariz electrónica, es necesario implementar técnicas de procesamiento de datos y, posteriormente, interpretarlos de acuerdo con la aplicación que se desea evaluar. El uso apropiado de técnicas de reconocimiento de patrones asegura que las señales de los sensores obtenidas podrían ser apropiadamente analizadas para construir modelos confiables, sea para predicción, identificación o clasificación. Algunos investigadores han utilizado técnicas de procesamiento de datos para ajustar sus experimentos (20-21); sin embargo, no hay un estándar de la técnica de reconocimiento de patrones disponible para el procesamiento de los datos de nariz electrónica (22).

Las respuestas de las señales generadas por los sensores se analizan usando diferentes métodos analíticos (8). Los más reconocidos son: el análisis gráfico (diagrama de barras y diagramas polares), el análisis estadístico multivariado (análisis de componentes principales (PCA), el análisis de función de discriminantes (DFA) y el análisis de clusters (CA)), análisis de redes (redes neuronales artificiales (ANN) y funciones de base radial (RBF)). La elección del método depende de los datos disponibles y del tipo de resultado requerido (10).

El análisis de componentes principales (PCA) es el método más común para visualizar y clasificar la estructura de datos multivariados. El PCA es una técnica quimiométrica bien conocida, que proyecta

los datos en un hiperespacio reducido, definido por los componentes principales. Estos son combinaciones lineales de las variables originales, transformadas de tal forma que el primer componente posea la varianza más grande, que el segundo componente principal tenga la segunda más grande, y así sucesivamente. De esta manera es posible retener un número de componentes menor que el número de variables originales, donde es posible reducir la dimensión de los datos: el número de componentes que va a ser retenido puede ser elegido sobre la base de diferentes parámetros, ligados a la varianza explicada por cada componente principal (23, 24).

El análisis de función de discriminantes (DFA) es una técnica de diferenciación probabilística paramétrica, que maximiza la varianza entre categorías y minimiza la varianza dentro de las categorías, por medio de una proyección de datos de un espacio multidimensional a uno reducido. Así, se obtiene un número de funciones lineales ortogonales igual al número de categorías menos uno (25).

Las redes neuronales artificiales (ANN) son estructuras de procesamiento de información paralela y distribuida, que intentan emular las funciones computacionales elementales de la red nerviosa del cerebro humano, con base en la interconexión de multitud de elementos de procesamiento, cada uno de los cuales observa un comportamiento completamente local. Los modelos de ANN combinan modelos matemáticos de las células nerviosas y modelos de arquitecturas que describen las interconexiones existentes entre estas células. Una red ANN se puede entrenar con el propósito de: solucionar problemas complejos, para tomar la decisión de asignar un dato de entrada a una clase establecida (clasificación), como un proceso de recuperación de

información a partir de una entrada relacionada con datos almacenados (asociación) cuando no se conoce una clasificación de los datos de entrada la red genera esta clasificación (agrupamiento - clustering); puede solucionar problemas de optimización de naturaleza complicada, permite anticipar el estado futuro de un sistema y controlar sistemas dinámicos complejos (predicción y control) (26).

Aplicaciones en alimentos

Los sistemas de nariz electrónica se diseñaron para ser usados con numerosos productos y aplicaciones, como alimentos, empaques, cosméticos, control de calidad de materias primas y productos elaborados; monitoreo de procesos, frescura y madurez, investigaciones de estimación del tiempo de vida útil, valoraciones de autenticidad de productos, clasificación de esencias y perfumes, detección de microorganismos patógenos y estudios medioambientales (10, 27). Los análisis de rutina en control de calidad de alimentos constituyen una de las aplicaciones más promisorias de la nariz electrónica (11, 12).

Monitoreo de etapas de producción

Se han publicado varias aplicaciones exitosas de la nariz electrónica para el monitoreo de los componentes aromáticos en diferentes etapas de producción. Las principales características de dichas aplicaciones se resumen en la tabla 1.

Entre estas publicaciones se destaca el monitoreo de la fermentación en la elaboración de vinos y cervezas, el proceso de curado en jamones, la evolución de los rasgos característicos en la respuesta de los sensores de nariz electrónica en el secado en frutas y hortalizas y los bioprocesos involucrados en la elaboración de alimentos, entre otros (28 - 33).

Tabla 1. Aplicaciones de la nariz electrónica en el monitoreo de etapas de producción.

Descripción	Tipo de sensores	Análisis estadístico	Referencia
Identificación de jamones deteriorados durante el proceso de curado.	MOS	PCA PNN	(28)
Seguimiento del perfil aromático en el proceso de deshidratación de tomate	MOS	PCA	(29)
Discriminación de mango de acuerdo con los diferentes estados de madurez	MOS	DFA	(30)
Predicción del tiempo óptimo de fermentación	MOS	TDNN / SOM	(31)
Identificación de daños por levaduras en vino tinto	Sensores químicos indeterminados	PCA / SLDA	(32)
	MOS	PLS	(33)
Monitoreo de la fermentación alcohólica de vino tinto	MOS	PCA	(34)
Monitoreo de la fermentación de cerveza	MOS	PCA/ANN	(35)

* **Siglas:** **DFA:** análisis de factor de discriminantes, **PCA:** análisis de componentes principales, **PLS:** mínimos cuadrados parciales, **PNN:** redes neuronales probabilísticas, **SLDA:** análisis de discriminación lineal gradual, **SOM:** mapa de autoorganización, **TDNN:** redes neuronales con retraso en el tiempo. **MOS:** sensores de óxidos metálicos.

Estudio de la vida útil

Muchas aplicaciones de la nariz electrónica reportadas en la literatura se han dedicado a monitorear la vida útil durante los procesos de maduración de frutas y vegetales, desde la cosecha hasta el consumo, y en productos lácteos y aceite de oliva, cuyos resultados se resumen y presentan en la tabla 2 (12, 36-44).

Tabla 2. Aplicaciones de la nariz electrónica en estudios de la vida útil.

Descripción	Tipo de sensores	Análisis estadístico	Referencia
Vida útil de productos lácteos	MOS / CP	PCA / DFA / ANN	(12)
Vida útil del queso crescenza	MOS	PCA / CA / LDA	(39)
Vida útil de la leche	MOS	Valor F	(40)
Monitoreo de la maduración del queso azul	MOS	PCA / PLS	(41)
Vida útil del queso pecorino	MOS	ANN	(45)
Condiciones de almacenamiento del aceite de oliva	MOS / MOSFET	LDA	(36)
Evaluación de la vida útil de olivas fermentadas	MOS / MOSFET	PCA / HCA / DFA	(38)
Identificación de los rasgos característicos de la oliva	MOS	PCA	(37)
Vida útil del tomate	QMB	PCA	(43)
Monitoreo de la maduración del melocotón	MOS	PCA / LDA	(44)
Evaluación poscosecha de uva vinícola	QMB	PCA	(46)

* **Siglas:** **DFA:** análisis de factor de discriminantes, **PCA:** análisis de componentes principales, **PLS:** mínimos cuadrados parciales, **ANN:** redes neuronales artificiales, **CA:** análisis de correspondencia, **LDA:** análisis discriminante lineal, **HCA:** análisis jerárquico, **MOS:** sensores de óxidos metálicos, **CP:** polímero conductor, **QMB:** microbalanzas de cuarzo, **MOSFET:** transistores de efecto de campo de óxidos metálicos semiconductores.

Evaluación de la frescura

La frescura es otra propiedad de calidad importante en la industria alimentaria. Durante el almacenamiento se generan diferentes compuestos volátiles y la nariz electrónica ha demostrado su potencial en la predicción del deterioro de diferentes alimentos, en particular, en alimentos donde ocurre la liberación de volátiles debido a la rápida degradación por contaminación microbiana, por ejemplo en pescado, ostras, camarones, huevos y carnes, como se presenta en la tabla 3 (47 - 51).

Tabla 3. Aplicaciones de la nariz electrónica para la evaluación de la frescura.

Descripción	Tipo de sensores	Análisis estadístico	Referencia
Clasificación por deterioro de carne roja	MOS	PCA / SVM	(47)
Monitoreo de la calidad poscosecha de naranjas y manzanas	TMSR	PCA / PLS	(52)
Evaluación de la frescura de filetes de pescado	MOS	PLS / PLSDA	(53)

* **Siglas:** **PCA:** análisis de componentes principales, **PLS:** mínimos cuadrados parciales, **SVM:** máquinas de soporte vectorial, **PLSDA:** análisis discriminante – mínimos cuadrados parciales, **MOS:** sensores de óxidos metálicos, **TMSR:** sensores resonadores de cuarzo.

Valoración de la autenticidad

Como se observa en la tabla 4, la tecnología de nariz electrónica ha encontrado su mayor campo de aplicación en este ámbito, especialmente en la identificación de la autenticidad de bebidas alcohólicas como el vino (54 - 56). Su aplicación también incluye la tipificación de aceites de oliva, quesos, miel, aceites vegetales, jugos de fruta y vinagres (57 - 61).

Tabla 4. Aplicaciones de la nariz electrónica para la valoración de la autenticidad.

Descripción	Tipo de sensores	Análisis estadístico	Referencia
Clasificación por origen de vino blanco australiano	Sensores químicos indeterminados	PCA / PLS / LDA	(54)
Clasificación por origen de vino blanco	MOS	LDA	(55)
Clasificación por origen de vino	Sensores químicos indeterminados	PCA / PLS	(56)
Detección de adulterantes en vino	MOS	PCA / ANN	(59)
Detección de adulterantes en aceite de oliva	MOS	LDA / QDA / ANN	(61)

* **Siglas:** **PCA:** análisis de componentes principales, **PLS:** mínimos cuadrados parciales, **ANN:** redes neuronales artificiales, **LDA:** análisis discriminante lineal, **QDA:** análisis discriminante cuadrático, **MOS:** sensores de óxidos metálicos.

Control de la calidad

En la tabla 5 puede observarse cómo la nariz electrónica ha sido extensivamente utilizada en la evaluación y clasificación de aceites de oliva extra vírgenes, de acuerdo con sus atributos aromáticos. También se ha empleado en el control de calidad de productos lácteos, pescados, bebidas alcohólicas, frutas y vegetales (52, 62 - 65).

Tabla 5. Aplicaciones de la nariz electrónica para el control de calidad de alimentos.

Descripción	Tipo de sensores	Análisis estadístico	Referencia
Comparación de rasgos aromáticos de diferentes cultivos de manzana	MOS	PCA / ANN	(63)
Evaluación de la calidad de la cebolla	CP	PCA	(64)
Predicción de descriptores sensoriales en vino	MOS	PCA / PLS / GA	(65)
Estudio del envejecimiento del vino	MOS	PCA / ANN	(66)

* **Siglas:** **PCA:** análisis de componentes principales, **PLS:** mínimos cuadrados parciales, **ANN:** redes neuronales artificiales, **GA:** algoritmos genéticos, **MOS:** sensores de óxidos metálicos, **CP:** polímero conductor.

Estos trabajos resaltan la tendencia actual a utilizar herramientas analíticas no destructivas para la evaluación de los alimentos y demuestran que esta tecnología tiene un excelente potencial de uso en aseguramiento y control de la calidad.

En Colombia, el Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos (ICTA), de la Universidad Nacional de Colombia, ha desarrollado investigaciones al respecto, en especial en el estudio de los rasgos característicos del café colombiano (67). Igualmente adelanta el proyecto de investigación titulado: “Selección de indicadores fisicoquímicos mediante aplicación de nariz electrónica para la catalogación de productos apícolas”, financiado por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, cuyo objetivo es definir las características físicas y químicas (volátiles y no volátiles) de: miel, polen y propóleos, que permitan establecer el espectro de huella única de los productos según su procedencia, con el fin de optar por sellos de calidad, en especial la Denominación de Origen, para especies de abejas provenientes de cuatro regiones representativas de la producción nacional (Santander, Boyacá, Cundinamarca y la Sierra Nevada de Santa Marta). Se ha podido determinar que la nariz electrónica es una herramienta útil para clasificar y diferenciar estos productos colombianos de acuerdo con su origen geográfico (68 - 71).

CONCLUSIONES

La nariz electrónica es una herramienta de análisis, útil para la caracterización y control de productos y procesos agroalimentarios si se consideran sus ventajas en aspectos como movilidad, rapidez, fiabilidad, facilidad de uso y precio. El diseño de

los sensores de estos instrumentos y los sistemas de reconocimiento de patrones valoran la calidad de una muestra sin necesidad de especificar datos con respecto a su composición o concentración. La tecnología de arreglo de sensores y el uso de software aplicados al análisis de la huella digital de productos alimenticios ha tenido un rápido avance en la investigación y en su desarrollo de aplicaciones en la industria, pero es importante fortalecer las líneas de investigación, para incrementar la selectividad, sensibilidad y reproducibilidad del análisis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo para la realización de este trabajo al Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos (ICTA), de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá; al Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores, del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación – COLCIENCIAS; y al programa de maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos, de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- López-Feria S, Cárdenas S, García-Mesa J, Valcárcel M. Simple and rapid instrumental characterization of sensory attributes of virgin olive oil based on the direct coupling headspace-mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 2008 Apr 25; 1188(2): 308 - 313.
- Lammertyn J, Veraverbeke E, Irudayaraj J. zNose™ technology for the classification of honey based on rapid aroma profiling. *Sensor Actuat B: Chem*. 2004 Mar 1; 98(1): 54 - 62.
- Lammertyn J, Verlinden BBN. Applying advanced instrumental methods: mealiness in fruit and vegetable processing: maximising quality, Jongen W, Editor. 2002. Cambridge, United Kingdom: Woodhead Publishing Ltd. p. 170-187.
- Hernández A, Wang J, Hu G, García A, Discrimination of storage shelf-life for mandarin by electronic nose technique. *LWT*. 2007 May; 40(4): 681- 689.
- Zhang Z, Tong J, Chen D, Lan Y, Electronic nose with an air sensor matrix for detecting beef freshness. *J Bionic Eng*. 2008 Mar; 5(1): 67-73.
- Institutet TNAaK. Odorant receptors and the organization of the olfactory system [Internet] [Citado: 2009 Mar 10]; Disponible en: http://nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/2004/press.html.
- Brynie FH, Hickman F. Brain sense. The science of the senses and how we process the world around us. New York, United States: AMACOM; 2009. 267 p.
- Marsili R, (editor). Techniques for analyzing food aroma. New York, United States: Marcel Dekker Inc.; 1997. Hodings D., Electronic nose: sensor array-based instruments that the human nose: p. 331-321.
- Laing D, Francis G. The capacity of humans to identify odors in mixtures. *Phy Behav*. 1989 Nov; 46(5): 809-814.

10. Schaller E, Bosset J, Escher F. Electronic Noses and their application to food. *LWT*. 1998 Jan 20; 21: 305-316.
11. Falasconi M, Pardo M, Sberveglieri G, Riccò I, Bresciani A. The novel EOS385 electronic nose and data analysis for evaluating coffee ripening. *Sensor Actuat B-Chem*. 2005 Sep 30; 110(1) p. 73-80.
12. Ampuero S, Bosset J. The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sensor Actuat B-Chem*. 2003 Aug 15; 94(1): 1-12.
13. Meelgaard M, Civille G, Carr T. *Sensory Evaluation Techniques*. 1999, N.Y., United States: CRC Press.
14. Drake MA, Civille G. *Flavor Lexicons*. *Comprehensive Rev Food Sci Food Saf*. 2003 Jan; 2(1): 33-40.
15. Drake MA, Gerard PD, Kleinhenz JP, Harper WJ. Application of an electronic nose to correlate with descriptive sensory analysis of aged Cheddar cheese. *LWT*. 2003 Feb; 36(1): 13-20.
16. Panigrahi S, Balasubramanian S, Gu H, Logue C, Marchello M. Design and development of a metal oxide based electronic nose for spoilage classification of beef. *Sensor Actuat B-Chem*. 2006 Nov 24; 119(1): 2-14.
17. Lozano J, Arroyo T, Santos J, Cabellos J, Horrillo M. Electronic nose for wine ageing detection. *Sensor Actuat B-Chem*. 2008 Jul 28; 133(1): 180-186.
18. Haugen J, Kvaal K. *Electronic Nose and Artificial Neural Network*. *Meat Sci*. 1998; 49(1): S273-S86.
19. Lozano J, Santos J, Horrillo M. Classification of white wine aromas with an electronic nose. *Talanta*. 2005 Sep 15; 67(3): 610-616.
20. Blixt Y, Borch E. Using an electronic nose for determining the spoilage of vacuum-packaged beef. *Int J Food Microbiol*. 1999 Feb 2; 46(2): 123-134.
21. Boothe D, Arnold J. Electronic nose analysis of volatile compounds from poultry meat samples, fresh and after refrigerated storage. *J Sci Food Agr*. 2002 Feb; 82(3): 315-322.
22. Balasubramanian S, Panigrahi S, Logue C, Doetkott C, Marchello M, Sherwood J. Independent component analysis-processed electronic nose data for predicting *Salmonella typhimurium* populations in contaminated beef. *Food Control*. 2008 Mar; 19(3): 236-246.
23. Kvalheim O. Latent-structure decompositions (projections) of multivariate data. *Chemometr Intell Lab*. 1987 Dec; 2(4): 283-290.
24. Wold S, Esbenen K, Geladi P. *Principal Component Analysis*. *Chemometr Intell Lab*. 1987; 2(1-3): 37-52.
25. Frank I, Todeschini R. *The data analysis handbook*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B.V.; 1994.
26. Hernández UM. *Introducción a las redes neuronales*. Universidad Miguel Hernández, 2003.
27. Mielle P. 'Electronic noses': Towards the objective instrumental characterization of food aroma. *Trends Food Sci Tech*, Special Issue on Flavour Perception. 1996 Dec; 7(12): 432-438.
28. García M, Aleixandre M, Horrillo M. Electronic nose for the identification of spoiled Iberian hams. *Spanish on Conference Electron Devices*. 2005 Feb 2-4: 537-540.
29. Pani P, Leva A, Riva M, Maestrelli A, Torreggiani D. Influence of an osmotic pre-treatment on structure-property relationships of air-dehydrated tomato slice. *J Food Eng*. 2008 May; 86(1): 105-112.
30. Lebrun M, Plotto A, Goodner K, Ducampa M, Baldwin E. Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography. *Postharvest Biol Tec*. 2008 Apr; 48(1): 122-131.
31. Bhattacharya N, Tudu B, Jana A, Ghosha D, Bandhopadhyaya R, Bhuyan M. Preemptive identification of optimum fermentation time for black tea using electronic nose. *Sensor Actuat B-Chem*. 2008 Apr 14; 131(1): 110-116.
32. Cynkar W, Cozzolino D, Damberg B, Janik L, Gishen M. Feasibility study on the use of a head space mass spectrometry electronic nose (MS e_nose) to monitor red wine spoilage induced by *Brettanomyces* yeast. *Sensor Actuat B-Chem*. 2007 Jun 10; 124(1): 167-171.
33. Berna A, Trowell S, Cynkar W, Cozzolino D. Comparison of metal oxide-based electronic nose and mass spectrometry-based electronic nose for the prediction of red wine spoilage. *J Agr Food Chem*. 2008; 56(9): 3238 - 3244.
34. Buratti S, Ballabio D, Giovanelli G, Zuluaga-Domínguez C, Moles A, Benedetti S, Sinelli N. Monitoring of alcoholic fermentation using near infrared and mid infrared spectroscopies combined with electronic nose and electronic tongue. *Anal Chim Acta*. 2011 Jul 4; 697(1-2): 67-74.
35. Ghasemi-Varnamkhasti M, Mohtasebi SS, Rodriguez-Mendez ML, Lozano J, Razavi SH, Ahmadi H. Potential application of electronic nose technology in brewery. *Trends Food Sci Tech*. 2011 Apr; 22(4): 165-174.
36. Cosio M, Ballabio D, Benedetti S, Gigliotti C. Evaluation of different storage conditions of extra virgin olive oils with an innovative recognition tool built by means of electronic nose and electronic tongue. *Food Chem*. 2007; 101(2): 485-491.
37. Victor RP, Ronald Ross W, (Editors). *Olives and olive oil in health and disease prevention*. San Diego, United States. Academic Press; 2010. Stella Cosio M, Benedetti S, Buratti S, Scampicchio M, Mannino S. Application of the electronic nose in olive oil analyses, p. 553-559.
38. Panagou EZ, Sahgal N, Magan N, Nychas GJE. Table olives volatile fingerprints: Potential of an electronic nose for quality discrimination. *Sensor Actuat B-Chem: Chemical*. 2008 Sep 25; 134(2): 902-907.
39. Benedetti S, Sinelli N, Buratti S, M MR. Shelf life of crescenza cheese as measured by electronic nose. *J Dairy Sci*. 2005 Sep; 88(9): 3044 - 3055.
40. Labreche S, Bazzo S, Cade S, Chanie E. Shelf life determination by electronic nose: application to milk. *Sensor Actuat B-Chem*. 2005 Apr 29; 106(1):199: 109- 206.
41. Trihaas J, Vognsen L, Nielsen PV. Electronic nose: New tool in modelling the ripening of Danish blue cheese. *Int Dairy J*. 2005 Jun-Sep; 15(6-9): 679-691.
42. Herrmann U, Jonischkeit T, Bargon J, Hahn U, Li Q, Schalley C, Vogel E, Vögtle F. Monitoring apple flavor by use of quartz microbalances. *Anal Bioanal Chem*. 2002; 372(5-6): 611-614.
43. Berna A, Lammertyn J, Saevels S, Natale CD, Nicolai B. Electronic nose systems to study shelf life and cultivar effect on tomato aroma profile. *Sensor Actuat B-Chem*. 2004 Feb 1; 97(2-3): 324-333.
44. Benedetti S, Buratti S, Spinardi A, S. M, Mignani I. Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life. *Postharvest Biol Tec*. 2008 Feb; 47(2): 181-188.
45. Cevoli C, Cerretani L, Gori A, Caboni MF, Gallina Toschi T, Fabbri A. Classification of pecorino cheeses using electronic nose combined with artificial neural networks and comparison with GC-MS analysis of volatile compounds. *Food Chem*. 2011; In Press, Accepted Manuscript.
46. Santonico M, Bellincontro A, De Santis D, Di Natale C, Mencarelli F. Electronic nose to study postharvest dehydration of wine grapes. *Food Chem*. 2010 Aug 1; 121(3): 789-796.
47. El Barbri N, Llobet E, El Bari N, Correig X, Bouchikhi B. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as an alternative technique for the spoilage classification of red meat. *Sensors* 2008; 8(1): 142-156.
48. Du W, Lin C, Huang T, Kim J, Marshall M, Wei C. Potential application of the electronic nose for quality assessment of salmon fillets under various storage conditions. *Food Microbiol Saf*. 2002 Jan; 67(1): 307-313.
49. Natale CD, Olafsdottir G, Einarsson S, Martinelli E, Paolesse R, D'Amico A. Comparison and integration of different electronic

- noses for freshness evaluation of cod-fish fillets. *Sensor Actuat B-Chem.* 2001 Jun 15; 77(1-2): 572-578.
50. Korel F, Luzuriaga D, Balaban M. Objective quality assessment of raw tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillets using electronic nose and machine vision. *J Food Sci.* 2001 Sep; 66(7): 1018-1024.
 51. Dutta R, Hines E, Gardner J. Non-destructive egg freshness determination: an electronic nose based approach. *Meas Sci Technol.* 2003; 14(2): 190-198.
 52. Natale CD, Macagnano A, Martinelli E, Paolesse R, Proietti A, D'Amico A. The evaluation of quality of post-harvest oranges and apples by means of an electronic nose. *Sensor Actuat B-Chem.* 2001 Aug 30; 78(1-3): 26-31.
 53. Natale CD, Olafsdottir G, Einarsson S, Martinelli E, Paolesse R, D'Amico A. Comparison and integration of different electronic noses for freshness evaluation of cod-fish fillets. *Sensor Actuat B-Chem.* 2001 Jun 15; 77(1-2): 572-578.
 54. Cozzolino D, Smyth HE, Cynkar W, Damberg RG, Gishen M. Usefulness of chemometrics and mass spectrometry-based electronic nose to classify Australian white wines by their varietal origin. *Talanta.* 2005 Dec 15; 68(2): 382-387.
 55. Berna AZ, Trowell S, Clifford D, Cynkar W, Cozzolino D. Geographical origin of Sauvignon Blanc wines predicted by mass spectrometry and metal oxide based electronic nose. *Anal Chim Acta.* 2009 Aug 26; 648(2): 146-152.
 56. Cynkar W, Damberg R, Smith P, Cozzolino D. Classification of Tempranillo wines according to geographic origin: Combination of mass spectrometry based electronic nose and chemometrics. *Anal Chim Acta.* 2010 Feb 15; 660(1-2): 227-231.
 57. Steine C, Beaucousin F, Siv C, Peiffe G. Potential of semiconductor sensor arrays for the origin authentication of pure Valencia orange juices. *J Agr Food Chem.* 2001; 49(7): 3151-3160.
 58. Pillonel L, Ampuero S, Tabacchi R, Bosset J. Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmentaler cheese: volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *Eur Food Res Technol.* 2003; 216(2): 179-183.
 59. Penza M, Cassano G. Chemometric characterization of Italian wines by thin-film multisensors array and artificial neural networks. *Anal Chim Acta.* 2004 Jun; 86(2): 283-296.
 60. Cocchi M, Durante C, Marchetti A, Armanino C, Casale M. Characterization and discrimination of different aged 'Aceto Balsamico Tradizionale di Modena' products by head space mass spectrometry and chemometrics. *Anal Chim Acta.* 2007 Apr 18; 589(1): 96-104.
 61. Cerrato M, Pérez J, García C, Fernández M, Moreno B, Forina M. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils. *Anal Chim Acta.* 2002 May 22; 459(2): 219-228.
 62. García M, Aleixandre M, Gutiérrez J, Horrillo M. Electronic nose for ham discrimination. *Sensor Actuat B-Chem.* 2006 Mar 30; 114(1): 418-422.
 63. Xiaobo Z, Jiewen Z. Comparative analyses of apple aroma by a tin-oxide gas sensor array device and GC/MS. *Food Chem.* 2008 Mar 1; 107(1): 120-128.
 64. Abbey L, Joyce D, Aked J, Smith B, Marshall C. Electronic nose evaluation of onion headspace volatiles and bulb quality as affected by nitrogen, sulphur and soil type. *Ann Appl Biol.* 2004 Aug 1; 145(1): 41-50.
 65. Buratti S, Ballabio D, Benedetti S, Cosio M. Prediction of Italian red wine sensorial descriptors from electronic nose, electronic tongue and spectrophotometric measurements by means of genetic algorithm regression models. *Food Chem.* 2007; 100(1): 211-218.
 66. García M, Aleixandre M, Gutiérrez J, Horrillo M. Electronic nose for wine discrimination. *Sensor Actuat B-Chem.* 2006 Feb 27; 113(2): 911-916.
 67. Vacca N, Quicazán M. Evaluación de la calidad de los alimentos con la nariz electrónica. Segunda jornada de actualización avances en de la investigación en alimentos. Universidad Nacional de Colombia., 2007: 323-343.
 68. Zuluaga C, Díaz C, Quicazán M. Caracterización del perfil aromático de polen mediante el uso de una nariz electrónica. En: IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos. 2009. San José - Costa Rica.
 69. Zuluaga C, Díaz C, Quicazán M, Fuenmayor C, Cadena A. Classification and differentiation of Colombian stingless bee honey by using an electronic nose and multivariate analysis. Montpellier, France: Apimondia; 2009.
 70. Díaz C, Quicazán M, Zuluaga C. Diferenciación y control de calidad de miel de abejas utilizando nariz electrónica. En: VII Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos - CIBIA. 2009. Bogotá, Colombia.
 71. Zuluaga C, Díaz C, Fuenmayor C, Cadena A. Advances in classification and differentiation of Colombian honeys by using an electronic nose and a physical-chemical analysis. Montpellier, France: Apimondia. 2009.