

Aplicación de una nariz electrónica tipo QCM para la medida de aromas emitidos por manzanas cv. Fuji conservadas con diferentes tecnologías.

Correa, E.C., Pilar Barreiro, Margarita Ruiz-Altisent, Gemma Echeverría⁽¹⁾, Jordi Graell⁽¹⁾, M^a Luisa López⁽¹⁾

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de Madrid. Ciudad Universitaria sn 28040 Madrid. Telf 913365862. Fax 913365845. e-mail: eccorrea@iru.etsia.upm.es

⁽¹⁾ *Area de Postcosecha CeRTA. UdL-IRTA. Alcalde Rovira Roure, 191. 25198, Lleida. Telf 973702651. e-mail: gemma.echeverria@irta.es*

Resumen

La nariz electrónica (NE) “Libra Nose” se basa en una matriz de 8 sensores del tipo Microbalanzas de Cristal de Cuarzo. Estudios previos muestran que es posible utilizar una NE para hacer un seguimiento de la evolución de la calidad de fruta sometida a diferentes periodos de almacenamiento. En este trabajo se muestra que al analizar la emisión aromática de frutos de manzana cv.Fuji, con NE y cromatografía de gases, es posible por una lado detectar con la NE diferencias significativas en el espacio de cabeza generado por manzanas sometidas a diferentes tiempos de almacenamiento y periodos de vida en estantería, y por otro lado establecer para los frutos almacenados en condiciones de frío normal y atmósfera controlada estándar, una correlación positiva entre la respuesta de los sensores de la NE y la emisión de uno de los compuestos predominantes en el aroma de la variedad Fuji, el acetato de hexilo.

Palabras Clave: Aroma, sensores de cuarzo, nariz electrónica, cromatografía de gases, calidad en manzanas.

Abstract

The “Libra Nose” electronic nose (EN) has eight Quartz Microbalance Sensors. Previous studies show that it is possible to use an EN to assess fruit quality mainly when the factor “storage period” is considered. In this paper, a study using data of the aroma volatiles emission for Fuji apple, determined by EN and gas chromatography, shows that it is possible to detect with the EN significant differences in the headspaces of apple with several storage period and shelf-life period. A positive correlation has been found for the fruit stored in normal and standard controlled atmosphere, between the sensor response and the emission of a predominant compound of Fuji aroma, hexyl acetate.

Keywords: Aroma, quartz sensors, electronic nose, gas chromatography, apple quality.

1. Introducción

La nariz electrónica (NE) *Libra Nose* está formada por una matriz de 8 sensores de microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM). Los sensores QCM son mecanismos piezoeléctricos, para transformarlos en sensores químicos es necesario recubrirlos con una capa de material capaz de capturar las moléculas del ambiente (Di Natale 1999). La respuesta de estos sensores depende de numerosos factores que pueden ser difíciles de controlar, tales como la temperatura y la humedad del gas portador. Todos estos factores

producen cambios en la selectividad de los sensores que afectan a la reproducibilidad de las medidas (Mielle et al. 1999). La detección de las distintas fuentes de variación que afectan a la señal registrada por los sensores fuerza a llevar a cabo un preprocesado de la matriz de datos de frecuencias originales obtenidas, basado en la aplicación de distintos tipos de correcciones en función de un nivel de corrección (NC) según se ha propuesto en trabajos anteriores (Correa et al. 2001).

Se han descrito numerosas aplicaciones con resultados positivos del uso de las NE como técnica de análisis global del aroma de la fruta (Saevels et al. 2002), (Brezmes et al. 2001). La mayoría de éstas plantean la evaluación del efecto del tiempo de almacenamiento, ya sea en frío o en estantería, sobre la calidad de la fruta, siendo prácticamente inexistentes los estudios que evalúen el efecto de las distintas atmósferas de frigoconservación sobre la emisión aromática de la fruta.

Por otro lado no son frecuentes en la bibliografía trabajos que muestren comparaciones entre la información aportada por la NE y aquella obtenida por cromatografía de gases (CG).

2. Materiales y Métodos

La NE “Libra Nose” está formada por 8 sensores QCM recubiertos con láminas de macrociclos pirrólicos de estado sólido combinados para cada sensor con diferentes metales (Mn, Ru, Sn, Cr, Co, Cop-OCH₃ y Cop-NO₂), de forma que cuando un analito es adsorbido sobre la superficie del cristal, la frecuencia de oscilación disminuye en proporción a la cantidad de masa. La variable usada como respuesta de cada sensor ante una muestra volátil es el incremento que experimenta la señal antes y después del muestreo (Δf , Hz).

La generación del espacio de cabeza se llevó a cabo colocando un único fruto entero en el interior de un bote herméticamente cerrado de 0.75 l. Se instalaron sobre las tapas dos llaves de paso para facilitar la transferencia del espacio de cabeza a la NE. El tiempo de generación del espacio de cabeza es de 1 hora de forma que cuando se alcanza el equilibrio entre la fase gaseosa y líquida, un flujo de 0.2 l/min, generado por succión por la microbomba que se encuentra en el interior de la NE, lleva el efluente a través de una de las válvulas hacia los sensores. Al mismo tiempo la segunda válvula se abre entrando a través de ella el gas portador para evitar depresiones en el interior del recipiente. Una vez que la muestra llega a los sensores modificando su frecuencia de oscilación, la cámara de medida debe ser limpiada, para lo cual es de nuevo la micro bomba de la nariz electrónica la que genera un flujo por succión de 0.2 l/min haciendo que el gas portador arrastre y elimine la muestra de la cámara de los sensores, recuperando estos su nivel base de frecuencia de oscilación. El gas portador usado tanto para la transferencia del espacio de cabeza como para la limpieza de la cámara de los sensores fue aire sintético seco C50 (Carbuos Metálicos, S.A.), almacenado en bolsas herméticas de Teflón para evitar comunicar sobre presiones a la micro bomba de la nariz electrónica.

En este estudio se llevó a cabo un experimento a gran escala con fruta en el que simultáneamente al análisis del aroma generado por el fruto con la NE en el Laboratorio de Propiedades Físicas de la Escuela de Agrónomos de Madrid, se realizaron una serie de medidas de referencia que permitían caracterizar el estado de madurez del fruto en cada momento: **color externo** de la piel del fruto, estimado como porcentaje de

reflectancia en el espectro visible (de 400 nm a 700 nm), expresado en coordenadas CIE L*, a*, b*, **variables texturales y de firmeza**, propiedades mecánicas cuantificadas a través de diferentes ensayos reológicos, estimándose la resistencia de la piel del fruto a través del ratio fuerza/deformación en el ensayo de punción (PPTE, N/mm²), la firmeza de la pulpa como el ratio fuerza /deformación en el ensayo de Magness Taylor (MPTE, N/mm²), el grado de elasticidad (%elasticidad) y la jugosidad instrumental (Área jugo, cm²) de la pulpa ambos mediante el ensayo de compresión confinada (ensayos descritos por Barreiro et al. (1996)), **contenido en azúcares**, estimado mediante el índice de sólidos solubles del zumo (°Brix), y **contenido en ácidos**, estimado mediante la valoración de los ácidos totales titulables (meqx1000).

Por otro lado los investigadores del Laboratorio de Tecnología (Area de Poscosecha) del Centro UdL-IRTA de Lleida realizaron la extracción de los aromas emitidos por 4 lotes de 10 frutos intactos mediante espacio de cabeza dinámico y análisis del mismo por CG y espectrometría de masas (CG/EM), según el método descrito por López et al. (1998), que permite la identificación y cuantificación (µg/kg) de los distintos compuestos volátiles aromáticos de entre los que se han seleccionado para este trabajo los siguientes: acetato de metilo, 2-metilbutanato de etilo, acetato de butilo, acetato de 2-metilbutilo, 2-metil 1-butanol, 2-metil butanoato de butilo, acetato de hexilo, 2-heptanol y α-farnaseno. Además realizaron determinaciones de la tasa de emisión de etileno (µl/kg·h) y la tasa de respiración del fruto (CO₂, ml/kg·h).

Tabla 1: características del diseño factorial . Para todas las condiciones de almacenamiento las cámaras se mantuvieron a 1°C y a un 92% de humedad relativa.

Fecha recolección	Tiempo almacenamiento (meses)	Condiciones de almacenamiento			Vida estantería (días)
		Tipo	%O ₂	%CO ₂	
1 (9/10/00)	3	FN	21	0,03	1
	5	ACS	3	2	5
2 (18/10/00)	7	ULO1	1	1	10
		ULO2	1	2	

Todo lo anterior encaminado a:

- segregar manzanas cv Fuji en distintos estados de calidad aromática (madurez) empleando la NE, tras haber sido sometidas a diferentes condiciones de: tiempo de almacenamiento (3, 5 y 7 meses), de vida en estantería (1, 5 y 10 días) y de tipo de almacenamiento (frío normal(FN), atmósfera controlada estándar(ACS) y ultra bajo oxígeno(ULO)), para dos fechas de recolección (temprana: 9/10/00 y tardía:19/10/00). Los lotes estuvieron constituidos por 15 frutos analizándose un total de 360 frutos (ver Tabla 1).
- comparar los resultados obtenidos con la NE con aquellos correspondientes a las técnicas de referencia especialmente CG/EM.

3. Resultados y discusión

3.1. Nariz electrónica

El análisis estadístico mediante componentes principales (ACP) de la respuesta de los sensores al muestrear el espacio de cabeza generado por manzanas cv Fuji, define dos factores, el Factor 1 (var.expl. 62.1%) que está correlacionado con todos los sensores de

la NE a excepción del sensor S3 y el NC que con una información independiente al resto definen el segundo Factor (var.expl. 20.6%) del ACP (ver Figura 1). La información correspondiente al grupo de sensores que definen el Factor 1 responde significativamente en primer lugar a los periodos de almacenamiento en cámara y en segundo lugar a los periodos de estancia en estantería. Estos sensores están respondiendo hacia algún volátil que evoluciona según estos dos factores permitiendo la información aportada por la NE diferenciar entre los tres periodos de almacenamiento considerados principalmente cuando se busca la interacción de este factor con el periodo de vida en estantería, detectándose así la máxima diferencia entre los tiempos de almacenamiento considerados inmediatamente después de la salida del fruto de cámara, es decir, tras 1 día de vida en estantería (ver Figura 2).

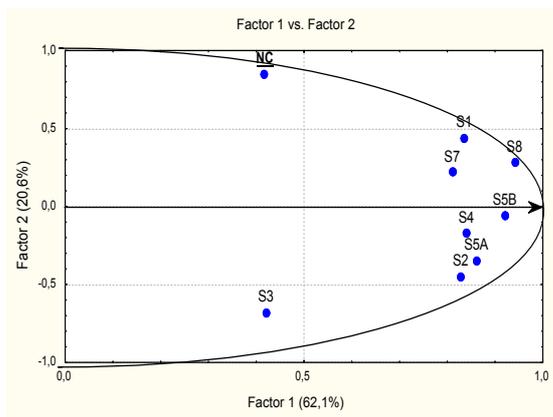


Figura 1: Proyección de las variables ($n=360$), según Factor 1 y Factor 2, en un ACP con los 8 sensores de la NE y el NC aplicado.

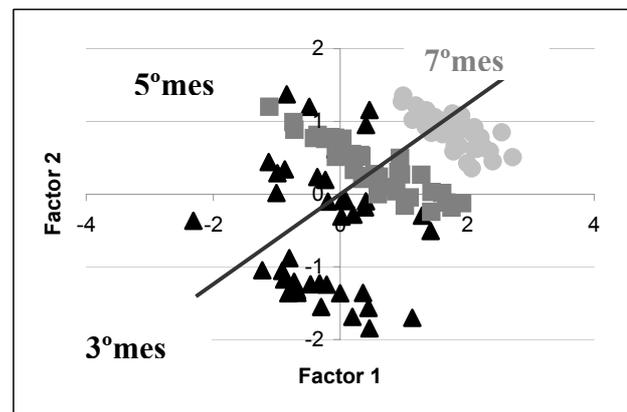


Figura 2: Proyección de los individuos en el ACP ($n=120$) según el tiempo de almacenamiento en cámara para frutos con 1 día de vida en estantería.

El factor que introduce menor variabilidad en el conjunto de los datos es el tipo de almacenamiento cuyo efecto resulta no significativo. Saevens et al (2002) con el mismo equipo de NE son capaces de diferenciar entre distintos tiempos de vida en estantería como hemos podido comprobar en este trabajo y al igual que en nuestro caso no pudieron detectar diferencias significativas en lotes de manzana Jonagold correspondientes a almacenamientos en distintas atmósferas.

3.2. Comparación de la nariz electrónica con las técnicas de referencia

Del análisis de los datos obtenidos por CG tanto de la emisión de compuestos volátiles del aroma como de respiración y emisión de etileno del fruto se ha observado que los frutos almacenados en las condiciones de ULO2 y 7 meses de almacenamiento producen menos aromas, mostrando influencia significativa en la producción aromática: el tiempo de almacenamiento en cámara y el tiempo de vida en estantería. Las máximas emisiones y máxima variación del rango de datos se ha encontrado para los frutos almacenados en condiciones de FN y ACS tras 5 meses de almacenamiento (Echeverría, 2002), razón por la que se van a seleccionar estas cámaras para realizar la comparación entre la NE y las técnicas de referencia.

Se realiza un ACP teniendo en cuenta las siguientes variables: los 8 sensores de la NE, el NC aplicado sobre la matriz de datos de la NE, 9 de los volátiles identificados y

El Factor 2 (var.expl. 20.23%) está caracterizado negativamente por la información de otros dos sensores de la nariz electrónica el S1 y S7, donde el incremento de la respuesta de los sensores al aumentar el tiempo de almacenamiento de 3 a 7 meses, permite diferenciar a lo largo del segundo factor los tres tiempos de almacenamiento considerados tanto en ACS como en FN, esto implicaría la evolución en el mismo sentido a lo largo del almacenamiento en cámara de algún o algunos volátiles que no han sido identificados al no haberse establecido ninguna correlación clara de estos sensores con los volátiles considerados (ver Figura 5).

4. Conclusiones

Las conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son, en cuanto a la **nariz electrónica**, la información aportada por todos sus sensores (exceptuando el S3) es independiente del nivel de corrección aplicado y permite la diferenciación entre los tres tiempos de almacenamiento considerados, fundamentalmente cuando se busca la interacción de este factor con el tiempo de vida en estantería. En relación con la comparación entre **nariz electrónica y cromatografía de gases**, para los frutos conservados en frío normal y atmósfera controlada estándar se ha encontrado una correlación positiva entre la información de la nariz electrónica a través de los sensores 4 y 5B y la aportada por la cromatografía de gases a través del acetato de hexilo, uno de los tres compuestos más importantes en el aroma de las manzanas 'Fuji' frigoconservadas lo que podría explicar la capacidad de los sensores para realizar un seguimiento de la evolución de los frutos a lo largo del periodo de almacenamiento en cámara y el periodo de vida en estantería.

5. Agradecimientos

La financiación de este trabajo ha sido realizada por la Universidad Politécnica de Madrid (beca FPI), INIA (beca FPI) y por los proyectos nacionales CICYT (AROFRU ALI98-0960-CO2-01 y ALI98-0960-CO2-02).

6. Referencias

1. Barreiro, P., and M Ruiz-Altisent. 1996. Propiedades Mecánicas y Calidad de Frutos, Definiciones y Medidas Instrumentales. *Fruticultura Profesional*, no. 77: 48-55.
2. Echeverría, G., Graell, J., López, M.L. Effect of Harvest Date and Storage Conditions on Quality and Aroma Production of 'Fuji' Apples. *Food Science Technology International*. no. 8 (6): 351-360.
3. Di Natale, C. 1999. Electronic Nose. *Summer School "Sensors for Food Applications"*.
4. López, M. L., M. T. Lavilla, I. Recasens, J. Graell, and M. Vendrell. 1998. Influence of Different Oxygen and Carbon Dioxide Concentrations during Storage on Production of Volatile Compounds by Starking Delicious Apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, no. 46: 634-643.
5. Mielle, P., and F. Marquis. 1999. An Alternative Way to Improve the Sensitivity of Electronic Olfactometers. *Sensors and Actuators B*, no. 58: 526-35.
6. Saevels, S., E. A. Veraverbeke, A. Z. Berna, J. Lammertyn, C. di Natale, and B. M. Nicolai. 2002. Evaluating Apple Quality after Storage by Means of an Electronic Nose and GC. *EurAgEng 2002*, 02-Ph-031.