

# IDENTIFICACIÓN DE AROMAS EN VINOS BLANCOS Y TINTOS MEDIANTE SENSORES DE ESTADO SÓLIDO

J. Lozano, J.P. Santos, M. Aleixandre, M.C. Horrillo

Laboratorio de sensores, Instituto de Física Aplicada, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

C/ Serrano 144. 28006 Madrid. Telf. 91 651 8806. Fax: 91 563 1794

e-mail: carmenhorrillo@ifa.cetef.csic.es

## Resumen

*En el siguiente trabajo se expone un sistema olfativo artificial capaz de diferenciar entre los principales aromas encontrados en vinos blancos y tintos. El sistema trata de imitar en lo posible el sistema olfativo humano pero trata de eliminar la componente subjetiva que éste conlleva. La nariz electrónica presentada en este trabajo consta de un array de sensores de óxido de estaño depositados por sputtering sobre un sustrato de alúmina, un sistema de control y toma de datos y un sistema de reconocimiento de patrones. Se han realizado medidas de 8 aromas principales en vinos blancos y tintos de diferentes familias como floral, frutal, químico, herbáceo, etc. Se ha realizado un procesado de los datos mediante Análisis de Componentes Principales (PCA) y redes neuronales del tipo "Radial Basis". Los resultados muestran que el sistema puede distinguir correctamente la mayoría de los compuestos aromáticos medidos.*

**Palabras Clave:** aromas del vino, nariz electrónica, reconocimiento de patrones.

## 1 INTRODUCCION

Algunos de los sentidos de los seres vivos se han implementado con bastante éxito de manera artificial mediante sistemas electrónicos, de esta forma, se han descrito aplicaciones de visión artificial, reconocimiento de caracteres, reconocimiento de voz, sistemas táctiles, etc. El sentido del olfato ha sido uno de los que menos desarrollo artificial ha tenido en este aspecto.

Análogamente al olfato humano, la clave del reconocimiento de aromas está en el proceso de cálculo posterior al estímulo. Esta tarea se puede conseguir de manera artificial mediante redes neuronales al igual que en las aplicaciones anteriormente citadas.

Las dificultades que se presentan a la hora de implementar el sentido del olfato de manera artificial son evidentes. Basta constatar que en un vino se conocen

más de 500 compuestos en concentraciones que van desde  $10^{-4}$  a  $10^{-9}$  g/l.[1]

Incluso con las precisas técnicas analíticas disponibles actualmente se encuentra gran dificultad en la detección de ciertos compuestos aromáticos.

P.ej: recientemente se ha descubierto que los aromas de pimienta verde típicos de vinos procedentes de uvas Sauvignon Blanc y Cabernet Sauvignon son debidos a la 2-metoxi-3-isobutilpirazina que se encuentra en concentraciones inferiores a 35 ppt (partes por trillón).

Generalmente el estudio de estos compuestos se lleva a cabo utilizando técnicas complejas como pueden ser cromatografía de gases y espectrometría de masas. En los últimos años, los sistemas olfativos artificiales se han utilizado en aplicaciones con vino [2]. Uno de los inconvenientes en este tipo de investigaciones es la fuerte influencia del agua y el etanol. Para evitar estos problemas se suelen utilizar métodos de extracción como microextracción en fase sólida (SPME) [3], extracción líquido-líquido [4], etc. Pero a menudo estos métodos añaden complejidad al sistema de medida y no son adecuados para un proceso automático. Por tanto, en este caso se utiliza una técnica de extracción sencilla como es el espacio de cabeza combinado con un adecuado procesado de los datos.

## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 CONFIGURACIÓN DE LAS MEDIDAS

En la figura 1 se muestra un esquema del sistema de medidas. El gas portador utilizado es Nitrógeno con un 99.998% de pureza que va a realizar el arrastre de los compuestos volátiles de la muestra.

El método de muestreo empleado ha sido el espacio de cabeza estático seguido de una inyección dinámica. Se utilizan 10 ml de la disolución que se mantienen en un burbujeador durante 30 minutos a 30°C para generar volátiles en la parte superior. Después se conmutan las electroválvulas y el nitrógeno fluye durante 20 minutos arrastrando los compuestos volátiles.

tiles hacia la cámara de los sensores. A continuación se vuelven a conmutar de nuevo las electroválvulas, para que circule de nuevo el nitrógeno por los sensores para comenzar la desorción de los mismos. Este proceso se repite varias veces para cada muestra. Se hace cada cierto tiempo una medida de calibración de los sensores con una disolución de etanol al 12% en agua desionizada para corregir la posible deriva de los sensores. Todas las medidas se llevaron a cabo con un flujo total de nitrógeno de 200 ml/min.

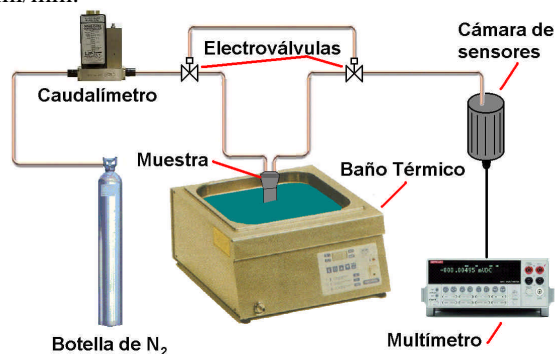


Figura 1. Esquema del sistema de medida.

La resistencia de los sensores se mide con un multiplexor Keithley 2700 con una tarjeta multiplexora de 40 canales conectados al PC y controlados mediante interfaz GPIB. El sistema de medida está completamente automatizado y controlado por un programa desarrollado en Testpoint @.

## 2.2 SENSORES

Se han utilizado en este sistema un array de 16 sensores de óxido de estaño fabricados en nuestro laboratorio utilizando la técnica de sputtering RF sobre un sustrato de alúmina y algunos dopados con cromo o indio. El espesor de las películas sensibles varía entre 200 y 800 nm. En la tabla 1 se muestra la composición del array de sensores.

|     |   |
|-----|---|
| S1  | SnO <sub>2</sub> 200 nm                                     |
| S2  | SnO <sub>2</sub> 400 nm                                     |
| S3  | SnO <sub>2</sub> 600 nm                                     |
| S4  | SnO <sub>2</sub> 800 nm                                     |
| S5  | SnO <sub>2</sub> 300 nm + Cr(8s) + SnO <sub>2</sub> 150 nm  |
| S6  | SnO <sub>2</sub> 300 nm + Cr(16s) + SnO <sub>2</sub> 150 nm |
| S7  | SnO <sub>2</sub> 300 nm + Cr(24s) + SnO <sub>2</sub> 150 nm |
| S8  | SnO <sub>2</sub> 300 nm + Cr(32s) + SnO <sub>2</sub> 150 nm |
| S9  | SnO <sub>2</sub> 300 nm + In(8s) + SnO <sub>2</sub> 150 nm  |
| S10 | SnO <sub>2</sub> 300 nm + In(16s) + SnO <sub>2</sub> 150 nm |
| S11 | SnO <sub>2</sub> 300 nm + In(24s) + SnO <sub>2</sub> 150 nm |
| S12 | SnO <sub>2</sub> 300 nm + In(32s) + SnO <sub>2</sub> 150 nm |
| S13 | SnO <sub>2</sub> 300 nm + Cr(8s)                            |
| S14 | SnO <sub>2</sub> 300 nm + Cr(16s)                           |
| S15 | SnO <sub>2</sub> 300 nm + In(8s)                            |
| S16 | SnO <sub>2</sub> 300 nm + In(16s)                           |

Tabla 1. Composición del array de sensores.

## 2.3 COMPUESTOS AROMÁTICOS

Se han medido 8 aromas de vinos blancos y 8 en tintos, para ello se han hecho varias disoluciones de los compuestos químicos responsables de dicho olor en el vino. Las concentraciones de los compuestos se encuentran entre 2 y 10 veces el umbral de percepción del olfato humano. Los compuestos y/o aromas elegidos son los que se pueden encontrar en la mayoría de vinos comerciales. Como vino base, al que se adicionan estos compuestos, se ha utilizado para el caso del vino blanco uno de la variedad Malvar y para el tinto uno de variedad tempranillo, ambos de la cosecha del 2002 y elaborado en la bodega de la finca "El Encín" de la Comunidad de Madrid.

En la tabla 2 se muestran los compuestos químicos responsables de los determinados aromas en vino blanco.

| Compuesto químico    | Aroma              |
|----------------------|--------------------|
| Isobutirato de etilo | Pera               |
| Octanoato de etilo   | Manzana ó piña     |
| 2-Feniletanol        | Rosas              |
| Geraniol             | Cítrico            |
| 1-hexanol            | Hierba verde       |
| Benzaldehido         | Almendra verde     |
| Guaiacol             | Madera, fenolítico |
| Diacetilo            | Mantequilla        |

Tabla 2. Compuestos aromáticos añadidos a las muestras de vino blanco.

En la tabla 3 se muestran los compuestos químicos responsables de los determinados aromas en vino tinto.

| Compuesto químico        | Aroma            |
|--------------------------|------------------|
| Eugenol                  | Clavo            |
| Vainillina               | Vainilla         |
| ?-octolactona            | Coco             |
| 2-metil-3-metoxiperazina | Pimiento         |
| 2-furanometanotiol       | Tostado          |
| ?-decanolactona          | Dulce, melocotón |
| Anetol                   | Anís             |
| Mentol                   | Menta            |

Tabla 2. Compuestos aromáticos añadidos a las muestras de vino tinto.

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El preprocesado que se ha realizado a los datos medidos por el sistema consta de una primera fase de extracción en la que se obtiene el mínimo valor de resistencia de los sensores cuando los sensores están expuestos al aroma a medir. A continuación se calculan las respuestas individuales de los sensores, que se definen como el cociente de la mínima resistencia

medida en el sensor con el compuesto y la resistencia obtenida al medir una disolución de etanol al 12%:

$$r = \frac{R_c}{R_{et}} \quad (1)$$

Con esto se pretende que el sistema responda frente a cambios en los otros compuestos del vino y no al etanol. Además, al realizar periódicamente medidas con etanol, se puede realizar una calibración de los sensores y corregir la posible deriva que vaya apareciendo. Por último, se realiza un normalizado de los datos para que todos los datos se encuentren entre 0 y 1.

En la figura 2 se muestra un diagrama radial de las respuestas de los 16 sensores a los diferentes aromas de las muestras de vino blanco.

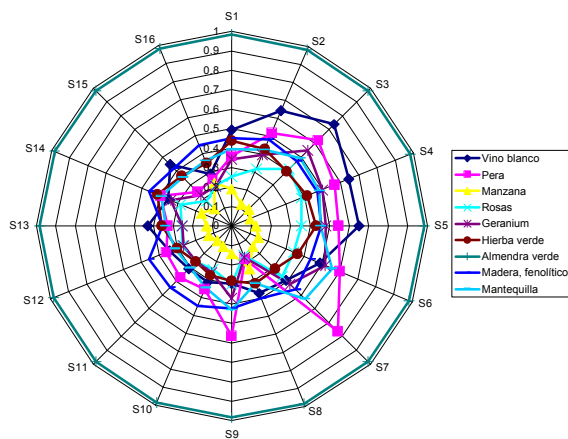


Figura 2: diagrama radial de aromas en vino blanco.

Se puede observar diferencia entre la respuesta de los sensores a los diferentes aromas. Además se observa una gran diferencia entre la respuesta de los sensores al aroma de almendra verde frente al resto de aromas. También es importante la diferencia de respuestas entre el vino base sin aromas añadidos y el resto de muestras.

En la figura 3 se muestra un diagrama radial de las respuestas de los 16 sensores a los diferentes aromas de las muestras de vino tinto.

En este caso no hay ninguna muestra que presenta una respuesta muy diferente del resto.

A continuación se realiza un procesado de las respuestas obtenidas para poder identificar los diferentes compuestos obtenidos, para ello se van a utilizar dos técnicas de reconocimiento de patrones: el análisis de componentes principales y las redes neuronales artificiales.

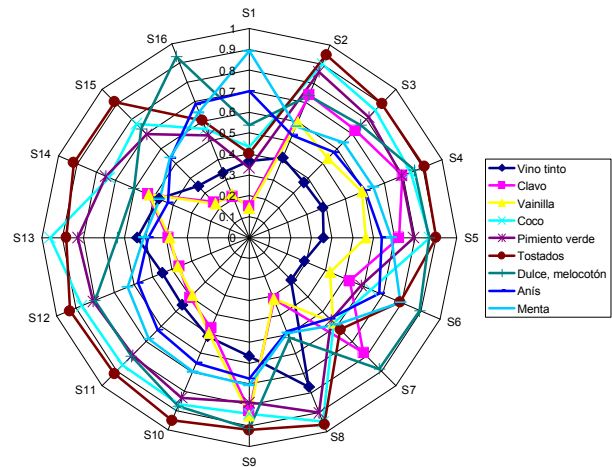


Figura 3: diagrama radial de aromas en vino tinto.

El análisis de componentes principales es una potente técnica de reconocimiento de patrones, supervisada y lineal basada en la expansión de Karhunen-Loeve [5]. El objetivo de la técnica de análisis de componentes principales es expresar la información de la matriz respuesta mediante un número menor de variables, variables más descriptivas llamadas componentes principales [6].

Se ha realizado el análisis de componentes principales de los datos medidos y mostrados en forma de diagrama radial en las figuras 2 y 3. En la figura 4 se representan las dos primeras componentes principales de las medidas de aromas en vino blanco. Entre paréntesis se muestra la aportación de cada componente al total de los datos. Se puede observar que la separación de las distintas clases es completa. En la figura 5 se representan las dos primeras componentes principales de las medidas de aromas en vino tinto. Se puede observar una separación de clases casi completa, aunque no tan clara como en el caso de los aromas en vino blanco.

En cuanto a la clasificación mediante redes neuronales, el tipo de red utilizada ha sido del tipo Radial Basis. La arquitectura de esta red consta de dos capas: una capa escondida radial basis de  $S^1$  neuronas y una capa lineal de salida de  $S^2$  neuronas. Estas redes pueden requerir más neuronas que las redes Back-propagation estándar, pero a menudo pueden ser diseñadas en un tiempo menor que las redes Back-propagation. Tanto el análisis de componentes principales como la programación de la red se han implementado utilizando Matlab 6.0.

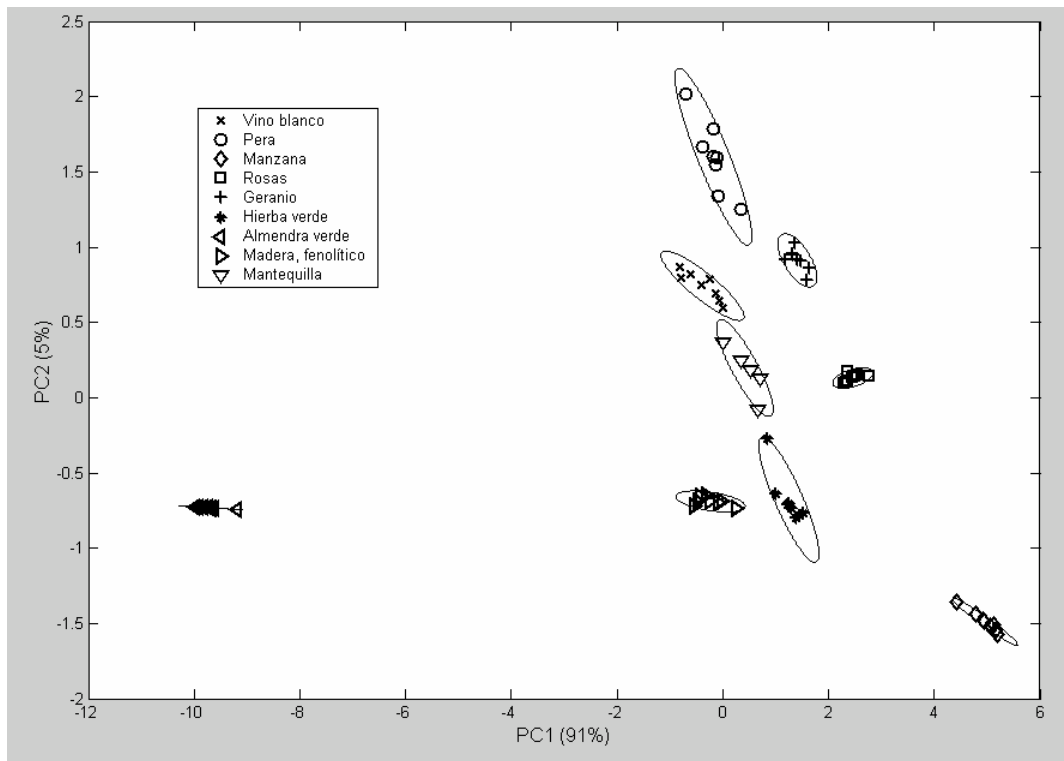


Figura 4: Diagrama de componentes principales de las medidas de aromas de vinos blancos.

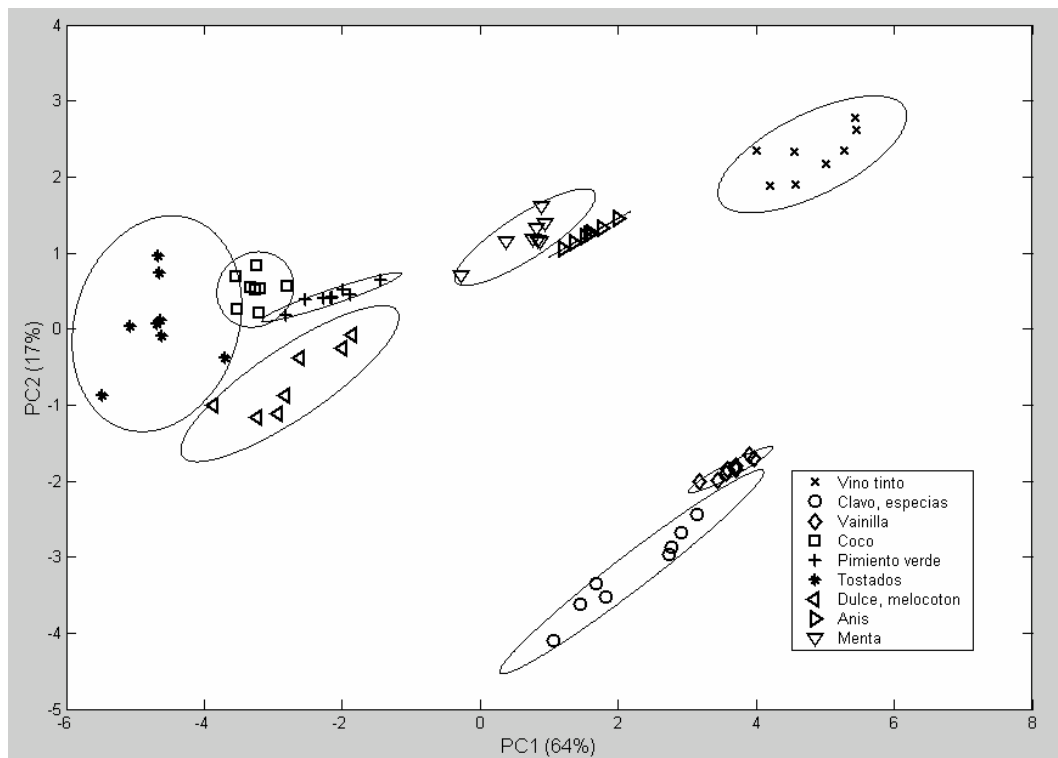


Figura 5: Diagrama de componentes principales de las medidas de aromas de vinos tintos

Para entrenar la red se han utilizado las tres primeras componentes principales y se han elegido tantas clases como aromas distintos se podían encontrar en las muestras. Después de realizar el entrenamiento y validación mediante el método LOO (Leave-one-out), se representa en las figuras 6 y 7, la matriz de aciertos de la red utilizada para las muestras de aromas en vinos blancos y tintos respectivamente. En el caso de los aromas de blancos, la red clasifica todas las muestras de forma correcta, mientras que en los tintos confunde dos medidas, con lo que la tasa de acierto desciende hasta el 97%.

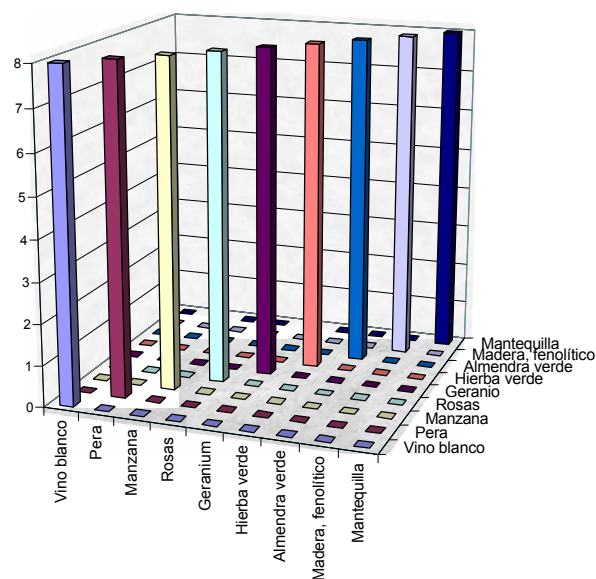


Figura 6: Clasificación de aromas de vino blanco.

#### 4 CONCLUSIONES

Se ha realizado un sistema y unas técnicas de medida y procesado de los datos que permite la identificación de varios aromas característicos de vinos tintos y blancos incluso con la fuerte interferencia que introduce la presencia del etanol en las muestras. En el caso de aromas característicos de vinos blancos el éxito de la identificación es de un 100% mientras que en el vino tinto obtenemos un 98% que podría ser incrementado utilizando otras técnicas de extracción de volátiles y/o modificando las características de los sensores.

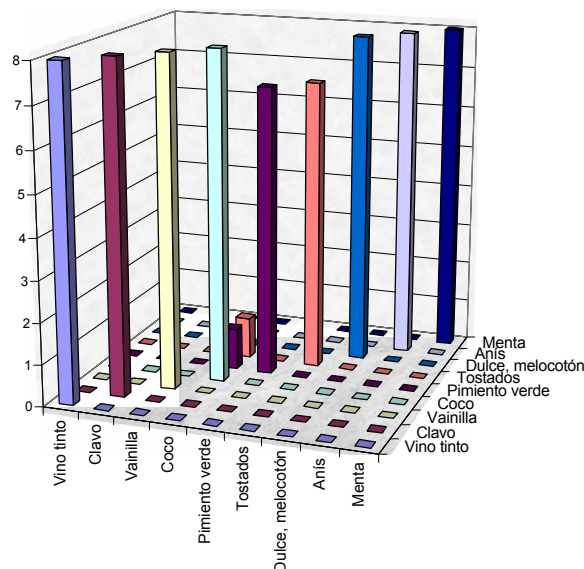


Figura 7: Clasificación de aromas de vino tinto

#### Agradecimientos

A los autores les gustaría agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología que ha financiado este proyecto bajo el contrato TIC 2002-04588-C02-01.

#### Referencias

- [1] Ron, S. Jackson, (1994) Wine Science, Academic Press Inc.
- [2] I. Sayago, M. C. Horrillo, J. Getino, J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, M. J. Fernández and J. Rodrigo, "Discrimination of grape juice and fermented wine using a tin oxide multisensor" *Sensors and Actuators B* (1999) 249-254.
- [3] J. A. Guadarrama et al., "Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid-phase micro-extraction (SPME) technique", *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 401-408.
- [4] M. Ortega-Heras, M. L. González-SanJosé, and S. Beltrán, "Aroma composition of wine studied by different extraction methods", *Analytica Chimica Acta* 458 (2002) 85-93.
- [5] J. Kittler y P.C. Young, *Pattern Recognition*, 5 (1973) 335-352.
- [6] E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J.E. Sueiras y X. Correig, *Sensors and Actuators B*, 41 (1997) 13-21.