



Doctoral Thesis

Applications and limits of "electronic noses" in the evaluation of dairy products

Author(s):

Schaller, Emmanuelle

Publication Date:

2000

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004034647> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 13676

APPLICATIONS AND LIMITS OF “ELECTRONIC NOSES” IN THE EVALUATION OF DAIRY PRODUCTS

A THESIS
submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (ETH), ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

EMMANUELLE SCHALLER

Dipl. Chem. ETH
born on 30th September, 1969
citizen of Rueyres-Treyfayes (FR)

accepted on the recommendation of
PROF. DR. F. ESCHER, EXAMINER
DR. J.O. BOSSET, CO-EXAMINER
DR. J.-L. BERDAGUÉ, CO-EXAMINER

Zürich 2000

SUMMARY

APPLICATIONS AND LIMITS OF "ELECTRONIC NOSES" IN THE EVALUATION OF DAIRY PRODUCTS

"Electronic noses" are systems which comprise electronic chemical sensors with partial specificity capable of recognising simple or complex gas mixtures. These systems were proposed for routine quality control analyses and have reached a high popularity in the mid nineties, although in-depth studies on their reliability and the validity of data obtained in practice were lacking. In particular, very limited scientific information were available on the application of "electronic noses" to dairy products. The present investigation aimed at a detailed analysis of five commercial systems and their use in appraising quality of cheese products.

The first part deals with the repeatability of the four different "electronic nose" systems eNose 5000 (UK), QMB6 (D), NST 3220 (S), and NST 3320 (a new version of the NST 3220), with alcohol as samples which could be considered as well repeatable and homogenous. None of the four sensor technologies tested was sufficiently stable to obtain well repeatable results over extended period of time.

The four systems and the SMart Nose™ (CH) were tested with identical Swiss Emmental cheese samples. The aim was to select the system(s) which is(are) the most sensitive to volatile compounds of cheese by discriminating between four ripening stages, i.e. 1, 21, 98 and 180 days. The tests showed that metal oxide semiconductor (MOS) sensors were the most adequate for measurements with cheese.

Applications were then tested with MOS sensors on:

- Gruyère cheese to discriminate the production season, i.e. spring, summer, autumn and winter,
- Raclette cheese to differentiate products from raw and microfiltered milk,
- Cheese snack with a burnt off-flavour,
- Swiss Emmental cheese with a "rind taste" off-flavour,
- Processed cheeses to examine the possibility of using them as calibration samples.

Measurements with the commercial systems showed that a lack of a reliable calibration to compensate the sensor drift posed the principal problem of most of these instruments. The MS based SMart Nose™ was the only system with a real possible calibration, however, with insufficient sensitivity to volatile cheese

components. Preliminary tests were performed with preconcentration by Purge-and-Trap and by SPME techniques in order to improve sensitivity.

This study shows that the presently available systems are not yet fully developed to an acceptable level. Sensor drift over time and non-existing reliable calibration procedure present the main drawbacks to build databases for statistical evaluation. Nevertheless, measurements with different cheese varieties also showed that there is indeed a high potential for the introduction of "electronic nose" systems to the dairy industry. Fortunately, the technical and scientific problems, which were clearly underestimated at the beginning of the development, are now receiving full attention so that the future for the industrial use of these instruments may well be positive.

ZUSAMMENFASSUNG

ANWENDUNGEN UND GRENZEN VON "ELEKTRONISCHEN NASEN" IN DER QUALITÄTSERFASSUNG VON MILCHPRODUKTEN

„Elektronischen Nasen“ stellen Systeme mit elektronische Sensoren von beschränkter Spezifität zur Erfassung einfacher und komplexer Gasmischungen dar. Die Systeme wurden zum Einsatz in der Routine-Qualitätskontrolle vorgeschlagen und erreichten Mitte der neunziger Jahre eine hohe Popularität, obwohl über die Zuverlässigkeit der Methode und über die Gültigkeit der Analysendaten in der Praxis kaum Untersuchungen vorlagen. Im besonderen fehlten wissenschaftliche Informationen zum Einsatz „elektronischen Nasen“ bei Milchprodukten. Die vorliegende Arbeit hatte eine detaillierte technische Analyse von fünf kommerzielle Systemen und deren Anwendung in der Beurteilung der Qualität von Käseprodukten zum Ziel.

Im ersten Teil wurde die Wiederholbarkeit der Messungen in den vier „elektronischen Nasen“ eNose 5000 (UK), QMB6 (D), NST 3220 (S) und NST 3320 (eine neue Version des Geräts NST 3220) mit Alkohol als reproduzierbare und homogene Probe bestimmt. Keine der vier Sensortechnologien war über die Zeit stabil genug, um wiederholbare Messungen zu garantieren. Die Sensordrift über die Zeit verunmöglichen den Aufbau von zuverlässigen Datenbanken für Routineanalysen.

Die vier Systeme und die SMart Nose™ (CH) wurden sodann mit Proben von

Emmentaler Käse mit dem Ziel getestet, das(die) System(e) zu finden, das(die) für die flüchtigen Komponenten von Käse am empfindlichsten ist(sind). Dazu wurde die Diskriminierung von Proben aus vier Reifegraden mit 1, 21, 98 und 180 Reifungstagen untersucht. Es zeigte sich, dass die Metalloxid-Halbleiter (MOS) Sensoren für Messungen an Käse am geeignetsten waren.

Mit MOS Sensoren wurden die Anwendungen von „elektronischen Nasen“ geprüft an:

- Greyerzer Käse, um die Jahreszeit der Produktion d.h. Frühling, Sommer, Herbst und Winter, zu unterscheiden,
- Raclette Käse, um Proben aus Rohmilch und mikrofiltrierter Milch zu unterscheiden,
- Käsesnacks, um den Off-Flavour „gebrannt“ zu erfassen,
- Emmentaler Käse, um den Off-Flavour „Randgeschmack“ zu erfassen,
- Schmelzkäse, um die Möglichkeit der Nutzung dieser Käseart als Kalibrierprobe abzuklären.

Die mit den kommerziellen „elektronischen Nasen“ durchgeführten Messungen an Käse zeigten, dass der Mangel einer zuverlässigen Kalibrierung zur Unterdrückung der Sensordrift das Hauptproblem darstellt. Zwar verfügte die auf der MS Technik basierenden SMart Nose™ über eine Kalibrierung, die für die flüchtigen Komponenten von Käse zu wenig empfindlich war. Es wurden deshalb Vorversuche zum Aufkonzentrieren der flüchtigen Verbindungen mit der Purge-and-Trap und mit der SPME durchgeführt.

Die Untersuchungen zeigten, dass die gegenwärtig verfügbaren „elektronischen Nasen“ das notwendige Niveau der Entwicklung noch nicht erreicht haben. Sensordrift über die Zeit, Mangel an einem zuverlässigen Kalibrierverfahren und Schwierigkeit beim Aufbau von Datenbanken für die statistische Auswertung stellen die hauptsächlichen Mängel dar. Deshalb sind zusätzliche Erfahrung und viele Verbesserungen nötig, bis die heutigen Systeme anderen analytischen Instrumenten gleichwertig sind. Dennoch zeigen die Messungen mit verschiedenen Käsesorten ein hohes Potential für die Einführung von „elektronischer Nasen“ in der Milchindustrie. Glücklicherweise wird heute den technischen und wissenschaftlichen Probleme, die bei der anfänglichen Entwicklung eindeutig unterschätzt wurden, volle Aufmerksamkeit geschenkt, so dass die Zukunftsaussichten für die industrielle Verwendung der Methode durchaus positiv sind.

RÉSUMÉ

APPLICATIONS ET LIMITES DES « NEZ ÉLECTRONIQUES » DANS L'ÉVALUATION DE PRODUITS LAITIERS

Les « nez électroniques » sont des systèmes comprenant des capteurs chimiques partiellement spécifiques capable de reconnaître un mélange de gaz simple ou complexe. Ces systèmes furent proposés pour des analyses de routine dans le contrôle de qualité et ont obtenu une grande popularité dans les années nonante, malgré un manque cruel d'études approfondies sur leur fiabilité et la validité des résultats obtenus. En particulier très peu d'informations scientifiques pouvaient être obtenues avec les produits laitiers. La présente étude a pour but d'analyser en détail cinq systèmes commerciaux ainsi que leur application dans l'évaluation de la qualité de produits laitiers.

La première partie consiste à examiner la répétabilité des 4 différents systèmes de « nez électroniques » eNose 5000 (UK), QMB6 (D), NST 3220 (S) et NST 3320 (une nouvelle version du NST 3220) avec des alcools que l'on peut considérer comme étant des échantillons répétables et homogènes. Aucune des 4 technologies de capteurs testées n'était suffisamment stable dans le temps pour obtenir des mesures répétables.

Les quatre systèmes ainsi que le Smart NoseTM (CH) furent testés avec des échantillons identiques de fromage d'Emmental. Le but était de sélectionner le(s) système(s) le(s) plus sensible(s) aux composés volatils des fromages en discriminant quatre stades de maturation, c.-à-d. 1, 21, 98 et 180 jours d'affinage. Cette série de tests amena à la conclusion que les capteurs semi-conducteurs à oxyde métallique (MOS) étaient les plus appropriés pour les mesures de fromages.

Diverses applications ont été testées avec des capteurs MOS:

- des Gruyères en vue de discriminer la saison de production, c.-à-d. printemps, été, automne et hiver,
- des Raclettes en vue de différencier le traitement du lait, c.-à-d. lait crû ou microfiltré,
- des snacks au fromage en vue de détecter le défaut d'odeur "brûlé",
- des Emmentals en vue de détecter le défaut de goût "goût de bord",
- des fromages fondus en vue d'examiner la possibilité de les utiliser comme échantillons de calibrage.

Les mesures de fromages effectuées avec cinq des « nez électroniques » ac-

tuellement commercialisés ont montré que le problème principal de la plupart de ces instruments était l'absence d'un calibrage fiable pour contrecarrer la dérive des capteurs. Le système basé sur le SM (SMart Nose™) était le seul à permettre un calibrage adéquat mais souffrait d'un manque de sensibilité vis-à-vis des composés du fromage. Des tests préliminaires avec les techniques de préconcentration Purge-and-Trap et SPME ont été effectués dans le but de corriger cet inconvénient.

Cette étude montre que les systèmes actuellement disponibles ne sont pas encore développés à un niveau acceptable. La dérive des capteurs avec le temps et l'absence d'une procédure de calibrage fiable représentent le principal obstacle dans la construction de banques de données. Cependant les mesures effectuées avec différentes sortes de fromages ont également montré un potentiel élevé de certains « nez électroniques » pour des applications industrielles. Les problèmes techniques et scientifiques, qui ont été sous-estimés au début, sont maintenant pris sérieusement en considération de sorte que le futur de ces instruments pourrait fort bien se révéler positif.