SZAKDOLGOZAT

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

Tóth Dániel János

2023

Magyar Agrár és Élettudományi Egyetem

Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet

Élelmiszeripari Méréstechnika és Automatizálás Tanszék

Elektronikus orrok alkalmazhatósága a borok minőségének vizsgálatához

Tóth Dániel János

2023

Budapest

M1. melléklet

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem
Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet

Szak neve: BSc Biomérnöki
Modul neve: Alkalmazott biotechnológiai
Modul szerinti tanszék: Biomérnök és Erjedésipari Technológia Tanszék

Szakdolgozat készítés helye: Élelmiszeripari Méréstechnika és Automatizálási Tanszék

Hallgató: Tóth Dániel János

A szakdolgozat címe: Elektronikus orrok alkalmazhatósága a borok minőségének vizsgálatához

Konzulens: Dr. Gillay Zoltán
Külső konzulens esetén tanszéki felelős: -

Beadás dátuma: 2023.04.28.

Szakdolgozat készítés helyének vezetője
Dr. Baranyai László

konzulens
Dr. Gillay Zoltán

modul szerinti tanszék vezetője
Dr. Nguyen Duc Quang

Tartalomjegyzék

1 Bevezetés ... 1
2 A munka célja és módszertana ... 2
3 Irodalmi áttekintés ... 3
3.1 Borkészítési technológia ... 3
3.1.1 Szüret ... 3
3.1.2 Préselés ... 4
3.1.3 Fermentáció ... 4
3.1.4 Érlelés ... 5
3.1.5 Tisztítás ... 6
3.1.6 Palackozás ... 6
3.2 A bor mikrobái ... 7
3.3 A bort felépítő vegyületek, és biomolekulák ... 8
3.3.1 Alkoholok ... 8
3.3.2 Cukrok ... 10
3.3.3 Szerves savak ... 11
3.3.4 Nitrogéntartalmú szerves vegyületek ... 12
3.3.5 Csersavak ... 13
3.4 Borhibák és borszagok, valamint műszeres analitikájuk ... 13
3.4.1 Oxidáció ... 14
3.4.2 Acetaldehid jelenléte ... 14
3.4.3 Illékony savak nem megfelelő koncentrációja ... 15
3.4.4 Dugós szag és íz ... 15
3.4.5 Egériz ... 16
3.4.6 Istállószag, vagy Brettanomyces jelenléte ... 17
3.4.7 Műszeres analitikai módszerek ... 17
3.5 Elektronikus orrok ... 20

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

3.5.1 Az elektronikus orrok általános áttekintése 21
3.5.2 Elektronikus orrok jellemzői 22
3.5.3 Elektronikus orrok fajtái 25
3.5.4 Bioelektronikus orrok 29
3.6 Elektronikus orrok válaszjeleinek feldolgozására alkalmazott kemometriai módszerek 30
3.6.1 Főkomponens analízis (PCA) 30
3.6.2 Részleges legkisebb négyzetek módszere (PLS) 31
3.6.3 Diszkriminancia analízis (DA) 32
3.6.4 Klaszteranalízis (CA) 33
3.6.5 Mestersége neurális hálózat (ANN) 34
4 Eredmények és következtetések 35
4.1 Elektronikus orr használata a borok fajtájának, és földrajzi eredetük megkülönböztetésére 35
4.2 Elektronikus orr használata borok különböző érlelésének detektálására 39
4.3 Borok aromakomponenseinek detektálhatósága elektronikus orral 40
4.4 Borhibák detektálhatósága elektronikus orral 42
5 Összefoglalás 45
6 Irodalomjegyzék 47

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

1 Bevezetés

A szakdolgozatom célja, hogy megértsem és bemutassam az olvasónak, hogy milyen alkalmazási területei lehetségesek ma az elektronikus orroknak a boripari analitikában. Szerettem volna utánajárni annak, hogy a bort felépítő illékony vegyületek milyen eredetűek, milyen fizikai, kémiai, és mikrobiológiai faktorok játszanak szerepet a megjelenésükben, és koncentrációjukban. Végig járom majd a borkészítés lépéseit, betekintést nyújtok a borok láthatatlan, mikroorganizmusokból és szerves vegyületekből álló világába, hogy leássak egészen az ital aromáinak eredetéig. A borászat egyik alapvetése, hogy a borkészítés nem a présházban kezdődik, hanem a szőlőültetvényeken. Ahogy az első szőlőtőkéket betakarják földdel, akármilyen meggondolatlan technológiai lépésnek, vegyi kezelésnek, vagy nem megfelelő mikrobával való érintkezésnek szignifikáns befolyása lehet a produktum végső színvonalára. Ennek fényében a kutatásom mindenekelőtt a szőlőültetvényeken kezdődött, hogy megtudhassam hogyan kell bort készíteni. Itt megtanultam, hogy a bor nem csak egy ital, hanem évezredes érték, hagyomány és filozófia. A bor, a technológia és az innováció szeretete volt végül meghatározó abban, hogy ezt a szakdolgozat témát választottam. Két évvel ezelőtt kezdtem el foglalkozni gázérzékelő alapú eszközök felépítésével és működésével. A kezdeti, általános érdeklődésem gyorsan a borok analízise felé vette az irányt. Több munkahelyet megjárva, és több analitikai mérőműszert megismerve döbbentem rá arra, hogy mekkora lehetőségeket hordoznak magukban a gázérzékelők, és az elektronikus orrnak nevezett műszerek. Minőségbiztosítási szempontból kitűnő társnak bizonyulnak, és a szakdolgozatom során majd meglátjuk, hogy milyen bizonyossággal képesek megmondani a borok eredetét, szőlőjük fajtáját, vagy azt, hogy éppen romlásnak indultak. A fent említett kérdésekre fogom keresni a választ annak érdekében, hogy rávilágítsak arra, hogy a tudomány milyen eszközökkel szolgál számunkra a borok minőségének megismerésére és javítására.

Végül is ketten maradnak
Isten és a bor
(Hamvas Béla)

2 A munka célja és módszertana

A szakdolgozatom célja, hogy a szakirodalom alapján feltárjam az elektronikus orrok alkalmazhatóságát a boranalitikában előforduló mérési feladatok ellátására. A kutatásomat a Központi Fizikai Kutatóintézetben kezdtem, ahol első projektem során sikerült megismerkednem a gázérzékelők felhasználásával, és működésével, illetve számos könyv rendelkezésemre állt a témában. Nagy mennyiségű információt tudtam beszerezni a Researchgate honlapjáról is, ahol megfelelő mennyiségű szakirodalmat találtam. Tudásomat tovább tudtam szélesíteni az előző munkahelyemen, ahol napi szinten használhattam gázkromatográfot, így megérthettem annak működését. A legfrissebb tudományos közleményeket könyvekből és internetes adatbázisokból gyűjtöttem össze. A megszerzett információk összegzése és értelmezése után felállítottam egy logikai gondolatmenetet, aminek segítségével végig viszem a szakdolgozatot a bor készítésének első lépéseitől kezdve úgy, hogy a végére érve az olvasó megérthesse, hogy milyen környezeti tényezők fogják végül befolyásolni az ital minőségét, valamint, hogy ezeknek a tényezőknek a hatásai milyen sikerrel analizálhatók különböző működési elvű elektronikus orrokkal. A kutatók nem kisebb feladatot vállaltak mint, hogy megpróbálják a bormintákat megkülönböztetni, vagy éppen beazonosítani az által, hogy milyen szőlőből készültek, a szőlők milyen borrégióból származnak, az érésük melyik aktuális szakaszában vannak, vagy, hogy éppen milyen gombás, vagy bakteriális fertőzés áldozatául estek. Ezeknek a kutatásoknak a megértéséhez sorra fogom venni, hogy a mintavevő és jelfeldolgozó egységek után milyen matematika áll rendelkezésünkre. A szakirodalom feldolgozása után pedig összegzem majd a tudomány mai állását, felsorolom majd az elektronikus orrok előnyeit, hátrányait, és megnézem, hogy milyen lehetőségek rejlenek bennük.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

3 Irodalmi áttekintés

3.1 Borkészítési technológia

A szakdolgozatom ezen részében a teljesség igénye nélkül áttekintem a hagyományos borkészítés kulcsfontosságú lépéseit annak érdekében, hogy megértsük milyen tényezők fogják később befolyásolni az ital minőségét. Fontos megjegyezni, hogy már az első pillanattól kezdve ügyelni kell minden folyamat precíz elvégzésére, és dokumentálására, hogy később a borok analízise során fény derüljön arra, hogy különböző komponensek miért, és hogyan hatnak a bor érzékszervi jellemzőire.

3.1.1 Szüret

A szőlőszüret a borkészítés kulcsfontosságú szakasza, mivel a szőlő minősége jelentősen befolyásolja később a bor minőségét. A szőlőszüret időzítésének meghatározása kritikus, mivel ez határozza meg a szőlő cukor, és savtartalmát, valamint ízét. A szőlőszüret történhet kézzel vagy gépi úton, a szőlőültetvény méretétől, a terepviszonyoktól és a borász preferenciáitól függően. A kézi szüret során a szőlőt kézzel szedik, ami idő és munkaigényes folyamat. Ezt a módszert a prémium minőségű borok esetében előnyben részesítik a borászok, mivel lehetővé teszi a szőlő gondos kiválasztását, és minimálisra csökkentheti a gyümölcs sérülését. A kézi szüretelést végezhetik egyéni szüretelők, vagy szüretelőkből álló csapatok, amelyek együtt dolgoznak a szőlő nagyobb területeinek lefedése érdekében. A gépi szüretelés során olyan szüretelőgépeket használnak, amelyek gyorsan és hatékonyan képesek nagy mennyiségű szőlőt leszüretelni. Ezt a módszert nagyobb szőlőültetvények esetében előnyben részesítik, és jelentősen csökkentheti a kézi szüreteléssel járó munkaerőköltségeket. A gépi szüretelés azonban kevésbé szelektív, mint a kézi szüret, és több sérült szőlőszemet eredményez (Ferrer és mtsai., 2008). Miután a szőlőt leszüretelték, általában egy borászatba vagy feldolgozóüzembe szállítják további feldolgozásra. A szőlőt először kiválogatják, hogy eltávolítsák a nem kívánt anyagokat, például a leveleket, a szárakat, valamint az éretlen vagy túlérett szőlőt. Ezután a szőlőt összezúzzák, hogy a must kiszabaduljon. A szüretelés módszere mellett a szőlőszüret időzítése is döntő fontosságú a végső bor minősége szempontjából. A szőlőt általában akkor szüretelik, amikor elérte az optimális cukorszintet és savtartalmat, ami a szőlőfajtától és a kívánt borstílustól függően változhat.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

A túl korai szüretelés kevésbé érett szőlőt eredményezhet, ami híg és íztelen borok készítéséhez vezet. Ezzel szemben a túl kései szüretelés eredményeképp nagyon édes és alacsony savtartalmú borok készülnek (Eperjesi, 2010).

3.1.2 Préselés

A zúzás és a préselés a borkészítési folyamat fontos szakaszai, mivel ezek lehetővé teszik a szőlőből a must kinyerését. Ezek a folyamatok a borászat méretétől és a borász preferenciáitól függően kézzel vagy gépi berendezésekkel végezhetők. A zúzás a szőlőhéj összetörésének folyamata, amelynek során a szőlőlé, a gyümölcshús és a magok kiszabadulnak. Hagyományosan a szőlőt lábbal, egy lagarnak vagy taposókádnak nevezett fából készült kádban vagy kézzel hajtott szőlődarálóval zúzták. Manapság a legtöbb borászat gépi zúzógépeket használ, amelyek gyorsan és hatékonyan tudnak nagy mennyiségű szőlőt feldolgozni. A zúzógépek úgy működnek, hogy nyomást gyakorolnak a szőlőszemekre, megtörik a héjat, és kiszabadul a must. A préselés során, mint már említettem a must elválik a szilárd anyagoktól, például a szőlőhéjtól és a magoktól. Ez a szőlő zúzása után történik, és a levet és a szilárd anyagokat egy tartályban gyűjtik össze. A borkészítésben többféle prés létezik. Az alkalmazott prés típusa a borászat méretétől és a kívánt bortípustól függ (Zhang és mtsai., 2020). A préselés után a mustot egy erjesztőtartályba vagy kádba töltik, ahol élesztőt adnak hozzá az erjedési folyamat megkezdéséhez. A préselés után visszamaradó szilárd anyagot, az úgynevezett törkölyt más célokra, például grappa vagy komposzt készítésére lehet felhasználni. A zúzás. a préselés időzítése és nyomása jelentősen befolyásolhatja a must és a kierjedt bor minőségét. A túlságosan agresszív zúzás és préselés keserű tanninokat és más nemkívánatos vegyületeket vonhat ki a szőlőhéjból, míg a kíméletes kezelés finomabb és kifinomultabb bort eredményez (Eperjesi, 2010).

3.1.3 Fermentáció

Az erjedés a borkészítés kritikus szakasza, mivel a must ebben a folyamatban alakul át borrá. Az erjedés során a szőlőlében lévő cukor az élesztőgombák hatására alkohollá és szén-dioxiddá alakul át. A borkészítés során használt élesztő általában a Saccharomyces cerevisiae nevű faj, amely a természetben a szőlő héján van jelen.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

Az élesztő a cukrot alkohollá alakítja az alkoholos erjedésnek nevezett folyamat során, amely során hő, szén-dioxid és egyéb melléktermékek szabadulnak fel. Az alkoholos erjedést a következő reakcióegyenlet írja le:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ CH_3CH_2OH + 2CO_2 + \text{Hő} \quad (1)$$

Az erjedési folyamat több naptól több hétig is eltarthat, olyan tényezőktől függően, mint az erjesztőtartály hőmérséklete, a must cukortartalma és a készülő bor típusa. A vörösborokat általában magasabb hőmérsékleten és hosszabb ideig erjesztik, mint a fehérborokat, hogy a szőlőhéjból extrahálják a színanyagokat, a tanninokat és a különböző aromaanyagokat. Az erjedés során a borász rendszeresen monitorozza a folyamatot, hogy a bor a kívánt módon érjen. Ennek során rendszeresen mintát vesz a borból a cukor- és alkoholszint mérésére, valamint a hőmérséklet és az élesztő aktivitásának ellenőrzésére (Pinto és mtsai., 2015).

3.1.4 Érlelés

Az erjedés végeztével a bort további érlelés és tisztítás céljából másodlagos tartályba töltik. A borérlelés a borkészítés azon szakasza, amely során a bort tárolják és finomítják, mielőtt palackozzák és eladják. Az érlelés lehetővé teszi a bor számára, hogy kialakuljanak benne a fontos íz és illatanyagok, valamint, hogy tisztuljon és stabilizálódjon. Az érlelés típusa és időtartama a készülő bor stílusától függően változhat. Egyes borokat tölgyfahordóban érlelnek több hónapig vagy akár évekig, míg másokat rozsdamentes acéltartályban. Az érlelés során a bor különböző folyamatokon megy keresztül, mint például a malolaktikus erjedés vagy az ülepítés, amely során a bort új edénybe helyezik át az üledék eltávolítása és a bor tisztítása érdekében. Összességében a borok érlelése gondos kezelést és a részletekre való odafigyelést igényel a lehető legjobb ital előállítása érdekében. Az érlelési folyamat szabályozásával és a bor fejlődésének gondos nyomon követésével a borászok olyan borokat hozhatnak létre, amelyek az ízek, aromák és jellemzők széles skálájával rendelkeznek, és amelyek tükrözik a szőlőterület egyedi terroárját és stílusát (Eperjesi, 2010).

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

3.1.5 Tisztítás

A bortisztítás fontos folyamat, amelyet általában az erjedés után és a palackozás előtt végeznek. Ez a lépés hozzájárul a bor megjelenésének és stabilitásának javításához, miközben elősegíti a bor általános minőségének megőrzését is. A nemkívánatos részecskék és üledék eltávolításával a bortisztítás segíthet megelőzni az idővel bekövetkező íz- és aromaváltozásokat, amelyek mellékízhez vagy romláshoz vezethetnek. A borok tisztításának egyik legelterjedtebb módszere a finomítószerek használata. A finomítószert a borhoz adják, majd hagyják, hogy leülepedjen, miközben magához vonzza és megköti a nem kívánt részecskéket. Néhány gyakori finomítószer a tojásfehérje, a zselatin és a bentonit agyag. Az ülepedés után a bort szűrik, hogy eltávolítsák a finomítószert és a hozzá kötődött részecskéket. A szűrés a bortisztítás másik széles körben alkalmazott módszere. A szűrést gyakran a finomítás után végzik, bár önmagában is alkalmazható. Szűrővel távolítják el a részecskéket a borból, az alkalmazott szűrő típusa az eltávolítandó részecskék méretétől függ. Többféle szűrő létezik, többek között lemez- és keretszűrők, keresztáramú szűrők és membránszűrők (Mierczynska-Vasilev & Smith, 2015). A borok tisztításának egyszerű, de hatékony módszere a bor átszivattyúzása egyik tartályból a másikba. Ez a folyamat segít eltávolítani a tartály alján leülepedett úgynevezett seprőt. Az szivattyúzást általában többször végzik a borkészítés során, így a bor idővel természetes módon tisztul (Eperjesi, 2010).

3.1.6 Palackozás

A bor palackozása a borkészítési folyamat utolsó lépése, amelynek során a kész bort palackozzák és lezárják a forgalmazás és fogyasztás céljából. Ez a folyamat több lépést foglal magában, beleértve a palackozás előkészítését, a töltést, a dugózást, a címkézést és a csomagolást. A palackozás megkezdése előtt a bort elő kell készíteni, a palackokat pedig tisztítani és fertőtleníteni kell. A palackokat általában forró víz és kálium-metabiszulfit oldatával tisztítják, hogy elpusztítsák az esetlegesen jelen lévő baktériumokat vagy más mikroorganizmusokat (Berruto és mtsai., 2005). Miután a palackokat megtisztították és fertőtlenítették, megtöltik őket a borral. A bor feltöltése történhet hagyományos gravitációs töltéssel vagy palackozógép segítségével, amely egyszerre több palackot is képes megtölteni. A palacktöltést követően a palackokat dugóval, csavaros kupakkal, vinolokkal vagy más, erre alkalmas eszközzel lezárják. A dugózás hagyományos módszer, amely során természetes vagy szintetikus parafát helyeznek a palack nyakába.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

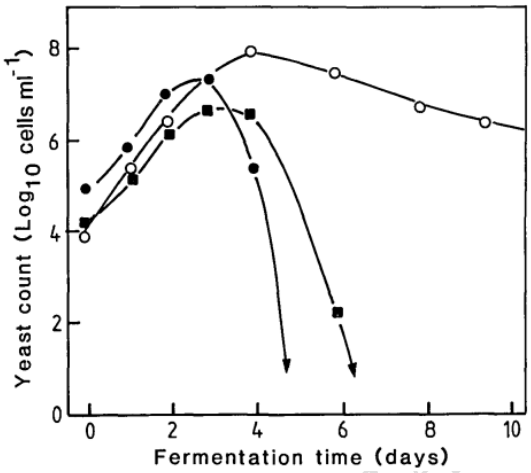
A dugózás történhet kézzel vagy dugózógép segítségével. Miután a palackokat bedugózták vagy lezárták, felcímkézik a bor nevével, évjáratával, termőhelyével és egyéb lényeges információkkal. A címkék felhelyezése történhet kézzel vagy címkézőgép segítségével. Végül a palackokat ládákba csomagolják szállítás és tárolás céljából. A csomagolás a forgalmazó vagy a kiskereskedő igényeihez igazítható, a lehetőségek között szerepelnek kartondobozok, faládák vagy a műanyag zsugorfólia.

3.2 A bor mikrobái

Alkoholos fermentáció alatt a mustban lévő hexózok alkohollá történő alakulását értjük anaerob, vagyis oxigéntől mentes körülmények között. Ezt a folyamatot leginkább élesztőgombák végzik néhány baktériumfaj segítségével. A borkészítési folyamat kezdetén a szőlőlében többféle élesztőgomba is jelen van. Ez a biológiai diverzitás számos tényezőtől függ, mint például a szőlőfajtától, a betakarításkor fennálló érési szakasztól, a fungicides kezelésektől, az egész éves éghajlati viszonytól, a szürkerothadást okozó Botrytis cinerea vagy más gombák által bekövetkezett betegségek jelenlététől, és a szőlőtermesztési procedúrától (Pretorius és mtsai., 2017). Mindezek mellett bármilyen anyag musttal való érintkezése befolyásolni fogja az erjesztés kezdetekor fennálló biodiverzitási viszonyokat. Sokféle élesztőfaj vesz részt a spontán alkoholos fermentációban, még akkor is, ha kén-dioxid van jelen (Beltran és mtsai., 2002). Ahogyan azt az 1. ábra is mutatja a Kloeckera vagy másnéven Hanseniaspora és a Candida fajok dominálnak az alkoholos erjedés korai szakaszában. Később a Pichia és a Metschnikowia az erjedés középső szakaszában érvényesülnek. Végül a fermentáció utolsó szakaszában a Saccharomyces cerevisiae a domináns élesztő, mivel jobban ellenáll a magas etanolkoncentrációnak (Fleet & Eard, 1993). Néhány más élesztő, például Torulaspora, Kluyveromyces, Schizosacchaomyces, Zygosaccharomyces és Brettanomyces is jelen vannak az alkoholos erjedés során, sőt magában a borban is, amelyek bizonyos érzékszervi hibákat okozhatnak. A nemkívánatos élesztőgombák kifejlődésének megelőzése érdekében a pincészetek kén-dioxidot adnak a musthoz, és beoltják a száraz élesztők (Saccharomyces cerevisiae) kiválasztott törzseit. A kén-dioxid drasztikusan szelektív hatással van az élesztők fejlődésére. Mivel a Saccharomyces cerevisiae ellenállóbb a kén-dioxiddal szemben, mint a legtöbb más élesztő, ennek az adalékanyagnak a használata elősegíti annak elszaporodását (Romano & Suzzi 1993). Másrészt a kiválasztott száraz élesztők beoltása nagymértékben növeli a Saccharomyces cerevisiae kezdeti telepképző egységének nagyságát.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

Manapság a legtöbb pincészet válogatott száraz élesztőt olt be, hogy az alkoholos erjedést minden defektus nélkül garantálja. Más pincészetek, különösen a hagyományos borospincék azonban továbbra is alkalmazzák a spontán alkoholos erjesztést, mert úgy vélik, hogy ez kölcsönözi boraik összetettségét.



1. ábra Élesztőfajták növekedése a bor alkoholos fermentációja során (○) Saccharomyces cerevisiae; (●) Kloeckem/Hanseniaspora species; (■) Candida fajták (Fleet, 1990)

3.3 A bort felépítő vegyületek, és biomolekulák

Ebben a fejezetben a borban található fontosabb vegyületek, és biomolekulákat foglalom össze. Annak érdekében, hogy jobban belelássunk a bor felépítésébe és hibáiba, és értelmezni tudjuk az analitikai eljárások eredményeit, elengedhetetlen, hogy tisztában legyünk azzal, hogy milyen szerves és szervetlen komponensek alkotják azt. A bor színéért, illatáért, és ízéért felelős vegyületek kisebb-nagyobb arányban találhatók meg benne. Némelyek analíziséhez elegendőek klasszikus analitikai módszerek, más komponensek pontos meghatározásához viszont kénytelenek vagyunk műszeres analitikai vizsgálatokat fejleszteni. Vegyük hát sorra, hogy mik azok a vegyületek, amik a bor érzékszervi tulajdonságaiért felelősek.

3.3.1 Alkoholok

A víz mellett legnagyobb koncentrációban megtalálható vegyület az etil-alkohol. Molekulaképlete CH_3-CH_2-OH. Színtelen, jellegzetes illatú, vízzel korlátlan mennyiségben keveredő folyadék. Az cukrok alkoholos erjedésének egyik melléktermék.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

Oxidáció hatására először acetaldehiddé, majd ecetsavvá bomlik le. Az alkoholképződés mértéke függ attól, hogy milyen mennyiségű, és minőségű élesztő kerül a mustba, valamint attól, hogy az erjedés során felszabaduló szén-dioxid távozásakor mennyi alkohol kerül ki az erjesztőtartályból.

Az etilalkohol az egyik legfontosabb alkotórésze a bornak. A magasabb alkoholtartalmú borok jobban ellenállnak a mikrobiológiai kontaminációnak, így természetes tartósítószerként is tekinthetünk rá. Magas alkoholtartalmú borok csak magas cukortartalmú szőlőből származhatnak. Ezek a borok csak ritka érvjáratokban tudnak elkészülni, amikor a megfelelő időjárási viszonyok ennek kedveznek. Ugyan nem ez az egyetlen minőségjelzője a bornak, de a magas alkoholtartalomból, és az évjáratból következtethetünk a bor színvonalára. A borok természetes alkoholtartalma 7-16,5 % között változik, de nagyon szélsőséges esetekben akár a 19%-ot is elérhetik. Az alkoholok közül a következő vegyületeket érdemes megemlíteni: metil-alkohol, etil-alkohol, illetve a magasabb rendű alkoholok közül az N-propil-, izo-propil-, izo-butil-, N-amil-, izo-amilalkoholokat, glicerin, 2,3-butilénglikol, mezo-inozit, mannit, és szorbit (Tilloy és mtsai., 2015).

A metil-alkohol egy egyértékű alkohol, molekulaképlete CH_3OH. Ez egy sajátos szagú, vízzel és etilalkohollal korlátlanul elegyedő folyadék. Borkészítés során a jelenlétét nem lehet kiküszöbölni, az ital metil-alkohol tartalma általában 20-350 mg/l közötti mennyiségben határozható meg. Ez az elhanyagolható mennyiség a szőlő pektinjeinek erjedés alatti hidrolíziséből ered. Az orvosok azt a minimális mennyiséget, ami már látáskárosodást okozhat 8-10 grammban határozták meg, és 30-40 gramm akár halálos dózis is lehet. A metil-alkohol ugyan mérgező vegyület, de a hazai kutatások nem adnak okot aggodalomra, hiszen nagyszámú vizsgálat alapján a magyarországi borok metil-alkohol tartalma körülbelül 21-293 mg/l között mozog, ami töredékrésze a minimális, ártalmas koncentrációnak.

A kettő szénatomnál többet tartalmazó alkoholokat magasabb rendű, vagy kozmaalkoholoknak nevezzük. Ezek az erjedés során más-más mennyiségben képződnek. Alkoholos erjedés során a következő kozmaalkoholok keletkeznek:

- izopropil-alkohol: CH_3-CH-OH-CH_3 (2)
- normál propil-alkohol: CH_3-CH_2-CH_2-OH (3)
- aktív amil-alkohol: $C2H_5$-CH(CH_3) -CH_2OH (4)
- izoamil-alkohol: $(CH_3)_2$=CH-CH_2-CH_2OH (5)

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

- izobutil-alkohol: $(CH_3)_2=CH-CH_2OH$ (6)

A magasabb rendű alkoholok borban lévő koncentrációja 150-500 mg/l között mozog. A legfontosabb vegyületek az izobutil-alkohol, és az izoamil-alkohol. A kozmaalkoholok nagyon fontos vegyületek, hiszen oxidációs termékeiknek (savak, aldehidek) rendkívül nagy hatása van a borok érzékszervi megjelenésére. A szerves savak észtereket, és acetálokat képeznek, amelyek kellemes aromát kölcsönöznek a bornak. A propil-alkohol, és az izopropil-alkohol elhanyagolható mennyiségben található meg a borban, míg az izobutil-alkohol koncentrációja 20-250 mg/l, az amil-alkoholé pedig 100-300 mg/l (Kállay, 2010).

3.3.2 Cukrok

A bor legfontosabb cukrai a D-glükóz, D-fruktóz, L-arabinóz, D-xilóz, és a szacharóz. A glükózt és a fruktózt a hexózok csoportjába, az arabinózt és a xilózt a pentózok csoportjába, a szacharózt az összetett cukrok csoportjába soroljuk. Természetes úton szacharóz tartalma nem lehet a bornak, a pentózok koncentrációja pedig alacsony, így a cukrok lényegi részét a glükóz, és a fruktóz szolgáltatja. A borok cukortartalma a must cukortartalmától, az erjesztési körülményektől, az élesztő típusától, a bor tárolásától és kezelésétől függően nagyon változó. A piacon kapható borok túlnyomó többsége száraz, ami azt jelenti, hogy cukortartalma nem haladja meg a néhány g/l-es szintet. Magas cukortartalmú édes bor természetes úton akkor keletkezik, ha a must cukortartalma olyan nagy, hogy az élesztő normál körülmények között nem tudja teljesen megerjeszteni. A bor erjesztetlen cukortartalmában vagyis a glükóz és a fruktóz koncentrációjában eltér a musttól. A mustban a glükóz:fruktóz arány megközelíti az egyet (0,95),az édes borokban ez az arány csaknem a felére csökken. A száraz borok glükóztartalma néhány tized g/l, mert a glükóz szinte teljesen áterjedt, a fruktóztartalom pedig 1–2 g/l, ami szinte mindig megmarad a száraz borokban. A természetesen édes borok glükóztartalma néhány grammtól 30 grammig, a fruktóztartalom pedig 60 grammig terjed literenként. Kisebb mennyiségben (0,3-2 g/l) mindig megtalálhatók 5 szénatomos cukrok a borban. Ezek nem erjeszthetők, így mennyiségük változatlan formában átkerül a végtermékbe. Az ide tartozó arabinózt a tejsavbaktériumok megtámadják, így annak mennyisége végül csökkenhet a borban. A hexózok jelentős képviselői az L-arabinóz, D-xilóz, vagy a ramnóz (Kállay, 2010).

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

3.3.3 Szerves savak

A szerves savak adják a bor savas, fanyar tulajdonságát, és nagyban meghatározzák annak minőségét, és érzékszervi jellemzőit. Ezek a vegyületek szerepet játszanak továbbá a szakdolgozatomban tárgyalt borbetegségek/borhibák kialakításában. A minőségi borok előállításához megfontolt egyensúlyra van szükség a bor cukor-, sav- és aroma-komponensei között. Az L-almasav és a borkősav a bor legjelentősebb szerves savai, amelyek döntő szerepet játszanak a borkészítési folyamatban, beleértve az érzékszervi minőséget és a fizikai tulajdonságokat is (Boulton és mtsai., 1996). Ebben a fejezetben a teljesség igénye nélkül tekintek át néhány meghatározó savat.

Mint fentebb említettem, a borkősav a szőlőből származik, maximális mennyiségét a must borkősavtartalma határozza meg, mert az erjedés és macerálás során csak csökken. A meleg évjáratú, jól érlelődő borok kevesebb borkősavat tartalmaznak, mert a mustban is kevesebb a borkősav: bizonyos hőmérséklet felett a sejt légzési folyamatai is részben lebontják a borkősavat. A csapadékos nyarakkal teli években azonban az intenzívebb bevándorlás miatt a borkősavtartalom még a szőlő érése során is megemelkedhet. Ezekben az évjáratokban készülő borok több borkősavat tartalmaznak. A borkősav tartalom az említett körülmények hatására erősen változik, de az átlagos koncentrációja literenként 1 és 5 gramm közé tehető (Kállay, 2010).

Az almasav az egyik legfontosabb sav, amely a szőlő savasságát befolyásolja. Koncentrációja annál jobban csökken, minél jobban érik a szőlő. Az almasav erős kapcsolatot biztosít a „lapos” borokhoz, ha nincs belőle elég. Ha túl sok, a bor savanyú ízű lesz. Létfontosságú, hogy az almasav szintjét ellenőrizzék az erjesztési folyamat során, hiszen ezalatt egy bizonyos részét az élesztőgombák lebontják alkoholra, és szén-dioxidra, a malolitikus erjedés során pedig teljes egészében átalakulhat tejsavvá. Koncentrációja nagyon változó, és függ attól is, hogy a bor fejlődésének melyik szakaszában vizsgáljuk, de mennyiség átlagosan 0-8 g/l közé tehető (Volschenk és mtsai., 2017).

A citromsav az egyik ritkábban előforduló sav a borban. Ez a sav egy gyenge szerves vegyület, amely általában nagy mennyiségben megtalálható a citrusfélékben, például a narancsban és a lime-ban. A szőlőben található citromsav mennyisége csekély, még mindig a szőlő összes savtartalmának 5%-át teszi ki. A citromsavat leggyakrabban savkiegészítőként használják az erjesztési folyamat során, hogy segítse a borászokat boraik savasságának növelésében, különösen a melegebb éghajlaton termesztett szőlő esetében,

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

valamint stabilizátorként is használható az oxidáció megelőzésére. A citromsavat számos baktériumtörzs metabolikus aktivitásában használják fel, ami a nemkívánatos mikrobák elszaporodásához vezethet. Az EU-n belül a citromsav csak stabilizálási célokra használható, és a végső citromsavtartalom nem haladhatja meg az 1 g/l-t (Boulton és mtsai., 1996).

A tejsav a bor egyik legalapvetőbb sava. A borászatban a malolaktikus erjedés lefolyását az L-almasav csökkenésének, illetve a növekvő L-tejsav szintjének követésével lehet mérni. Annak ismerete, hogy a malolaktikus fermentáció elindult-e, lehetővé teszi a problémák észlelését. A szőlő természetesen nem tartalmaz L-tejsavat. Egyes élesztőgombák kis mennyiségben termelhetik. A 40 mg/l feletti L-tejsavszint a malolaktikus fermentáció megindulását igazolja (Boulton és mtsai., 1996).

Az ecetsav egy kétszéntartalmú szerves sav, amely a borban az erjedési időszak alatt vagy után keletkezik. A borhoz kapcsolódó elsődleges savak közül ez a legillékonyabb, és felelős az ecet savanyú ízéért. Az erjedés során az élesztőgombák természetes módon kis mennyiségű ecetsavat termelnek. Ha a bor oxigénnek van kitéve, az Acetobacter baktériumok az etanolt ecetsavvá alakítják. Ezt a folyamatot a bor ecetesedésnek nevezik, és ez az elsődleges biokémiai reakció a bor romlásához vezet. Az ecetsav a borkészítés kezdetétől a végtermékig bármikor képződhet bakteriális vagy élesztő metabolitként. A Botrytis cinerea-val fertőzött szőlőben még az alkoholos erjedés előtt ennek a gombának a hatására is megjelenhet. Ez a fertőzés a szőlőbogyó héjának megrepedéséhez vezet, ami lehetővé teszi a baktériumok bejutását a bogyó belsejébe (Vilela-Moura és mtsai., 2011).

3.3.4 Nitrogéntartalmú szerves vegyületek

A fehérjékkel és peptidekkel együtt az aminosavak alkotják a mustok és borok nitrogéntartalmú frakciójának fő összetevőit. Ezek a borok leginkább tanulmányozott és legismertebb nitrogéntartalmú komponensei is. Tápanyagként szolgálnak az élesztőgombák számára az alkoholos erjesztés során, és a malolaktikus erjedés folyamatáért felelős tejsavbaktériumok is metabolizálhatják őket. A borok és mustok aminosavainak koncentrációja és összetétele is fontos hatással lehet a borok aromájának komplexitására. (Bisson 1991; Rapp és Versini 1991). Egy adott must vagy bor aminosav-összetételének alapos megismeréséhez a szőlőfajtától, a technológiai eljárástól vagy a kritikus borkészítési tényezőktől és lépésektől függően az aminosavelemzés nagyon fontos, és kiemelt figyelmet

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

kapott a szakirodalomban (Moreno-Arribas & Polo, 2009) A szőlőmustban körülbelül 18 szabad aminosavat mutattak ki, amelyek átlagosan az összes nitrogén 28-39%-át teszik ki, attól függően, hogy ezek fehér- vagy vörösborszőlő mustjából származnak (Rapp és Versini 1991). Az aminosav-tartalom a szőlő érlelése során növekszik, és elérheti a csemegeszőlő mustjában lévő összes nitrogén 90%-át. Szüretkor a szerves nitrogén 70%-át aminosavak, 3%-át fehérjék és 2%-át peptidek teszik ki. A mustban található szabad aminosavak kiemelkedően fontosak, mivel az alkoholos erjesztés során az élesztők számára, a tejsavbaktériumok számára a malolaktikus erjesztés során nitrogénforrást jelentenek, és aromás vegyületek forrása is lehet. (Herraiz & Ough 1993).

3.3.5 Csersavak

Külön említésre méltó szerves alkotók a csersavak, vagy másnéven tanninok, amik a polifenolok csoportjába tartoznak. A tanninok olyan természetes vegyületek, amelyek a növényekben, így a szőlőben is megtalálhatók, és a szájat összehúzó kesernyés tulajdonsággal rendelkeznek. A borban a tanninok főként a szőlő héjából, magjából és szárából származnak. A borban két fő tannintípus található meg. Kondenzált tanninok vagy más néven proantocianidinek hosszú flavonoid molekulaláncok, amelyek a vörösborok fanyarságáért és keserűségéért felelősek. A kondenzált tanninok az erjedési folyamat során a szőlőhéjból vonódnak ki az alkohol által, és kisebb mennyiségben a magokban és a szárakban is megtalálhatók. Másik csoportjuk a hidrolizálható tanninok. Ezek a borok érlelésére használt tölgyfahordókban, valamint egyes szőlőfajtákban találhatók. A hidrolizálható tanninok kisebb, egyszerűbb molekulákból állnak, mint a kondenzált tanninok, és felelősek a tölgyfában érlelt borokhoz társuló ízekért és aromákért, mint például a vanília és a karamell. Hozzájárulnak a vörös- és fehérborok összetettségéhez és mélységéhez egyaránt. A borban lévő tanninok egyensúlya fontos tényező a bor általános minőségének és aromakarakterének meghatározásában, mindemellett pedig természetes antioxidáns hatással bírnak (Singleton, 1992).

3.4 Borhibák és borszagok, valamint műszeres analitikájuk

A borhibák olyan nemkívánatos tulajdonságok, amelyek a borban különböző tényezők miatt jelentkezhetnek. Míg egyes borhibák természetesek, mások a rossz

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

borkészítési gyakorlat vagy a tárolási körülmények következményei. Az alábbiakban bemutatok néhányat a leggyakoribb borhibák közül, majd sorra veszem, hogy milyen műszeres analitikai eljárások állnak rendelkezésünkre azok észlelésre.

3.4.1 Oxidáció

Az oxidáció, különösen a fehérboroké gyakori hiba volt 40 évvel ezelőttig, amikor még a borkészítési technológia meglehetősen kezdetleges volt a maihoz képest. Az oxidáció ma már jóval kevésbé elterjedt hiba a hűtési technológiáknak, a gyártási és csomagolási műveletek során történő inert gázzal való kezelésnek, valamint köszönhetően. Az oxidációból adódó ízhibák sok vegyületnek köszönhetőek, számos közülük az aldehidek csoportjába tartozik. Egyes borok érzékenyebbek az oxidációra, mint a többi. A virágos illatjegyekkel rendelkező szőlőfajtákból, például a rizlingből készült fehérborok nagyon hajlamosak az oxidációra, míg a vörösborok képesek ennek ellenállni a magas fenoltartalmuk miatt, amikről köztudott, hogy természetes antioxidánsok, mint azt feljebb a 3.3.5 részben már említettem. Az oxidáció érzékszervi jellemzői az aroma tompulásától a karton, szalma és szénaszerű íz, és illatjegyekig terjednek. Bizonyos bortípusoknál mint például a sherrynél, az oxidációt szándékosan idézik elő (Verrelli és mtsai., 2007).

3.4.2 Acetaldehid jelenléte

Az acetaldehid az erjedés melléktermék, és általában kis mennyiségben van jelen a modern borászati módszerekkel készült borokban. A vörösborok jellemzően 20 ppm körüli acetaldehidtartalommal rendelkeznek, míg a fehérboroké 40 ppm körüli (Jackowetz & Mira de Orduña, 2012). Az acetaldehid érzékelhető küszöbértéke 100-125 mg/l. Közvetlenül az erjedés után az asztali borok acetaldehidszintje általában 75 mg/l alatt van. A 125 mg/l feletti acetaldehidszint azonban olyan borokat eredményezhet, amelyek emlékeztetnek a túlérett almának, vagy a diónak az ízére, illatára. Az élesztő oxidatív körülmények között az etanolt acetaldehiddé oxidálja. Az acetaldehid szintje a borok öregedésével nő az etanol kémiai oxidációja miatt. A kémiai, és mikrobiológia aktivitásokon túl a kén-dioxid adagolás is befolyásolható tényező lehet a bor acetaldehid tartalmára. A fermentáció során történő kénadagolás hatására ugyanúgy megnövekedhet az acetaldehid koncentráció, mint a pH vagy a hőmérséklet (Romano és mtsai., 1994).

TÓTH DANIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

3.4.3 Illékony savak nem megfelelő koncentrációja

Az illósavtartalom (VA) a bor minőségének egyik mérőszáma, amelyet a boripar a rossz minőség első jelének tekint. A legtöbb borszabályozás még mindig tartalmazza az illósavtartalom mérését, annak ellenére, hogy az illékony savak nem jelentenek egészségügyi kockázatot, és az irántuk mutatott tolerancia függ a bor stílusától, valamint annak fogyasztójától. Az illósavtartalom a borban lévő alacsony molekulatömegű, azaz gőzzel desztillálható zsírsavak mérőszáma. A VA kémiai méréséhez azonban a szén-dioxid, a kénsav (SO_2-ből), valamint a tej-, hangya-, vaj- és propionsav is hozzájárul. Megjegyzendő, hogy a szorbinsav is gőzzel desztillálható, és figyelembe kell venni, ha azt a borhoz utólag adagolták (Vilela, 2018). Az alkoholos erjedés során az élesztők kis mennyiségű ecetsavat termelnek, és az egészséges bor VA értéke közvetlenül az erjedés után általában 0,1-0,4 g/l tartományban van. Azonban az őshonos vagy vadélesztők, mint például a Hansenula és a Kloeckera, magas koncentrációban képesek ecetsavat termelni az erjedés korai szakaszaiban. Ezen túlmenően, a Brettanomyces megemelkedett VA-szintet képes eredményezni, ha aerob körülmények közé kerül. Egyes Saccharomyces törzsek nagy mennyiségű ecetsavat is termelhetnek, ha stressznek vannak kitéve, azaz alacsony vagy magas hőmérséklet van jelen erjesztés során, túl magas a must cukorfoka, alacsony a rendelkezésre álló nitrogén, vagy, ha a pH alacsony (azaz >3,2) (Chatonnet és mtsai., 1993). A tárolás alatt álló borok megnövekedett ecetsavszintje általában az Acetobacter nemzetségbe tartozó mikrobáknak köszönhető. Ezek a baktériumok oxigén jelenlétében alkoholt ecetsavvá alakítják át. Pasteur 19. században elért eredményéig a borok nagy része megromlott ezeknek a mikrobiológiai mechanizmusoknak köszönhetően. Ezenkívül Chatonnet és munkatársai (1992) arról számoltak be, hogy az ecetsav keletkezhet a borfenolokhoz kapcsolódó oxidációból származó hidrogén-peroxid és etanol reakciójából, ami acetaldehidet eredményez (Vilela-Moura és mtsai., 2008).

3.4.4 Dugós szag és íz

A dugós szag és íz, olyan borhibák, amelyek akkor keletkeznek, amikor a bor parafája a 2,4,6-trikloroanizol (TCA) nevű kémiai vegyülettel szennyeződik. Ez a vegyület számos forrásból származhat, többek között a parafákon elszaporodó gombákból, valamint a borászati berendezésekből, hordókból, sőt a borászati folyamat során használt vízből is. Ha a bor TCA-val kontaminált, dohos vagy penészes szagot áraszt. A parafahibák a

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

becslések szerint az összes borosüveg 1-10%-át érintik, különböző tényezőktől, például a parafa minőségétől és a bor tárolási körülményeitől függően. Bár az emberre általában ártalmatlannak tekinthető, a parafahibák jelentősen befolyásolhatják a bor élvezeti értékét és minőségét. A parafahibával kapcsolatos egyik gyakori tévhit az, hogy a parafahibát az okozza, hogy a parafa apró részecskéi letörnek és a borba peregnek. Valójában a parafahibát egy kémiai reakció okozza, amely akkor következik be, amikor a TCA a borral érintkezik, és mind a természetes, mind a szintetikus parafával lezárt borokat érintheti. A parafahibák megelőzésére a borászok és a parafadugót gyártó cégek különböző technikákat dolgoztak ki különböző parafakezelések és megfelelő tárolási körülmények biztosítása révén. Sok borász alternatív zárószerkezeteket is használ, például csavaros kupakokat és szintetikus dugókat, amelyek kevésbé hajlamosak a parafa fertőzésre (Pereira és mtsai., 2000).

3.4.5 Egériz

Az egériz, egy olyan borhiba, amelyet a 2,4,6-trimetilfenol (TMP) jelenléte okoz - egy olyan kémiai vegyület, amely kellemetlen, egérszagra hasonlító aromát eredményez a borban. Bár a hiba pontos oka nem teljesen tisztázott, úgy vélik, hogy az erjedési folyamat során elszaporodó élesztő- és baktériumtípusok bizonyos fajtáival függ össze. Az egériz által érintett borok különböző aromákkal és ízekkel rendelkezhetnek, beleértve a pézsmás, földes és izzadságos szagokat. Bár az egériz viszonylag ritka borhiba, jelentősen befolyásolhatja a bor minőségét, és egyes fogyasztók számára élvezhetetlenné teheti azt. Az egériz kimutatása kihívást jelenthet, mivel a vegyületnek már kis mennyisége is hatással lehet a bor aromájára és ízére. A borszakemberek és a borrajongók szaglásuk és ízérzékelésük segítségével azonosíthatják ezzel a hibával érintett borokat. Egyes esetekben az egérszerű aroma idővel, vagy a levegőn való tartózkodással eltűnik, más esetekben azonban a bort ki kell dobni. Az egériz megelőzése érdekében a borászok számos intézkedést vezettek be, mint például a megfelelő higiénia biztosítása a borkészítés során, a megfelelő tárolási körülmények alkalmazása, valamint az erjesztéshez használt élesztő és baktériumok gondos kiválasztása és vizsgálata (Panakhov, 2016).

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

3.4.6 Istállószag, vagy Brettanomyces jelenléte

A Brettanomyces, más néven "brett", egy olyan élesztőtípus, amely a borok olyan hibáját okozhatja, amelyet általában istállószagként emlegetnek. A brett természetes módon jelen van a környezetben, és megtalálható a borászatokban, a szőlőültetvényeken és a tölgyfahordókban. Az istállószagot a Brettanomyces élesztő által az erjedési folyamat során termelt illékony fenolos vegyületek jelenléte okozza. Ezek a vegyületek egy sor kellemetlen szagot és ízt eredményezhetnek, beleértve az istálló, az izzadt bőr, a sebtapasz jellegű szagokat. Kis mennyiségben ezek a vegyületek komplexitást adhatnak a bornak, de nagyobb mennyiségben elnyomhatják a bor gyümölcsös és egyéb jellemzőit. A Brettanomyces által fertőzött borokat gyakran lótakaró szagúnak, dohos és néha fűszeres ízprofillal jellemzik. Míg egyes borkedvelők kedvelik ezeket a tulajdonságokat, sokan a bor hibájának tartják. A borászok annak érdekében, hogy kiküszöböljék ezt a borhibát gyakran kén-dioxidos (SO_2) kezelést alkalmaznak, valamint a bor pH-értékének és hőmérsékletének gondos ellenőrzését végzik az erjedési és érlelési folyamat során. Dönthetnek úgy is, hogy alternatív tölgyfa érlelési eljárásokat használnak, például rozsdamentes acél vagy betonkádat, hogy csökkentsék az egérszag kockázatát (Wedral és mtsai., 2010).

3.4.7 Műszeres analitikai módszerek

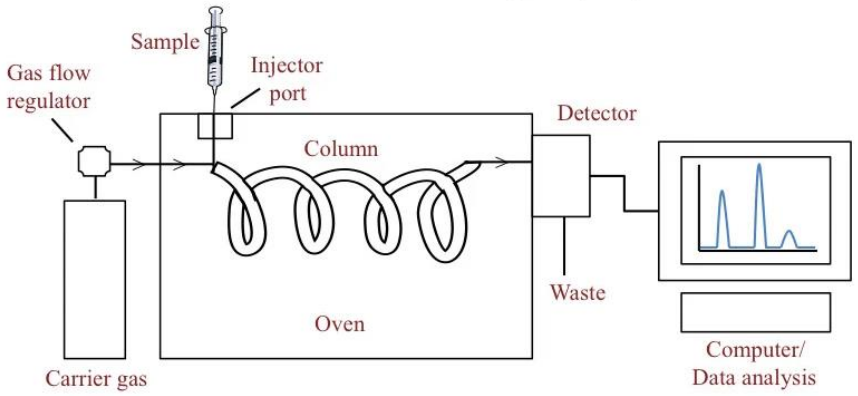
A műszeres analitikai módszerek a bor kémiai összetételének elemzésére használt hagyományos laboratóriumi technikák. Ezeket a módszereket széles körben használják a boriparban a borok minőségének, stabilitásának és eredetiségének meghatározására. A következőkben bemutatom a leggyakoribb műszeres boranalitikai módszereket.

3.4.7.1 Gázkromatográfia

A gázkromatográfia (GC) széles körben használt analitikai technika a boriparban a borban jelen lévő illékony szerves vegyületek elemzésére. Ezek a vegyületek hozzájárulnak a bor illat- és aromaprofiljához, és elemzésük értékes információkkal szolgál a bor minőségéről, eredetiségéről és érzékszervi tulajdonságairól. Nem meglepő, hogy a gázkromatográfiát gyakran alkalmazzák elektronikus orrok tervezésénél és megvalósításánál. Az elemzés előtt a bormintákat megfelelően elő kell készíteni a zavaró vegyületek vagy szennyeződések eltávolítása érdekében. Általában a mintákat desztillálják

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

vagy extrahálják, hogy izolálják az analátot. Ahogyan azt a 2. ábrán az „Injector port” részen látható, a műszerben található kolonnára injektálják a mintát, ami a vizsgálni kívánt komponenseket retenciós idejük alapján szétválasztja egymástól. Az elválasztott vegyületeket ezután egy detektor érzékeli, amely a koncentrációjukkal arányos jelet ad, amit végül az adatfeldolgozóegység fog értelmezni.



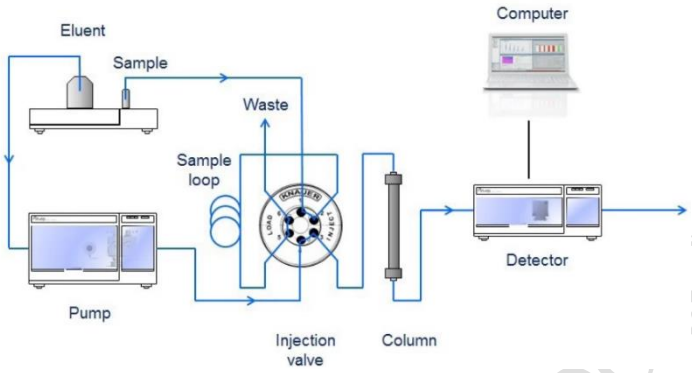
2. ábra Gázkromatográf sematikus rajza (Internet 1.)

3.4.7.2 Nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC)

A HPLC a borban lévő cukrok, szerves savak, fenolos vegyületek elemzésére, valamint a bor hamisításának vagy szennyeződésének kimutatására használják. Sematikus felépítését a 3. ábra mutatja. A fenolos vegyületek a borok egyik legfontosabb vegyületcsoportjai, amelyek hozzájárulnak a borok színéhez, ízéhez és szájérzetéhez. Ilyen vegyületek például az antociánok, flavonoidok és a tanninok. A borban lévő fenolos vegyületek elemzése elengedhetetlen a bor érlelési potenciáljának és érzékszervi tulajdonságainak meghatározásához. A szerves savak döntő szerepet játszanak a bor ízében és stabilitásában. A HPLC-t a borban lévő szerves savak, például a borkősav, almasav, citromsav és ecetsav elemzésére használják. A szerves savak koncentrációjának a borkészítés során történő nyomon követésével a borászok optimalizálni tudják az erjedési körülményeket, hogy a végtermékben a kívánt savtartalmat biztosítsák. Mint ezt már tudjuk, bor cukortartalma befolyásolja a bor édességét, alkoholtartalmát és szájízét. A HPLC-t a borban lévő cukrok, például a glükóz, a fruktóz és a szacharóz elemzésére is használják. A bor cukorprofilja értékes információkkal szolgálhat az erjedési körülményekről és a borkészítéshez felhasznált szőlő minőségéről. A mikotoxinok a gombák által termelt mérgező vegyületek, amelyek a termesztés során szennyezhetik a szőlőt. A HPLC-t olyan

TOTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

mikotoxinok elemzésére használják, mint az ochratoxin A és az aflatoxinok a borban. A mikotoxinok elemzése elengedhetetlen a bor biztonságának és minőségének biztosításához. A szulfitokat tartósítószerként és antioxidánsként adják a borhoz. A HPLC-t a bor szulfitszintjének elemzésére használják, amelyet a végtermék biztonságának és minőségének biztosítása érdekében ellenőrizni kell (García-Beneytez és mtsai., 2003).

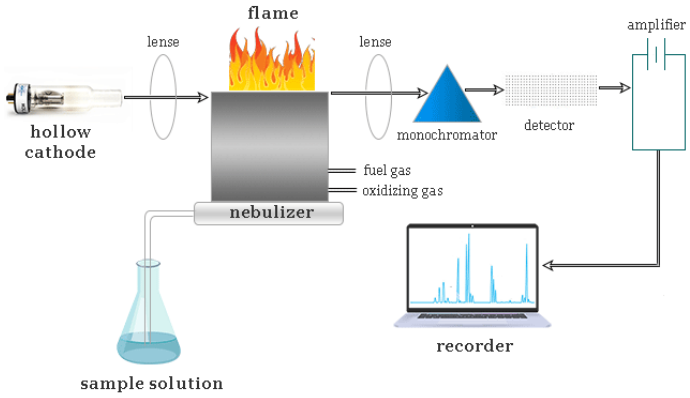


3. ábra HPLC sematikus rajza (Internet 2.)

3.4.7.3 Atomabszorbciós spektroszkópia (AAS)

Az AAS egy olyan technika, amelyet a borban található nyomelemek, például a réz, vas és cink koncentrációjának meghatározására használnak. Ezek az elemek befolyásolhatják a bor színét, ízét és stabilitását, ezért koncentrációjukat gondosan ellenőrizni kell a végtermék minőségének biztosítása érdekében. Ez a spektroszkópiai módszer úgy működik, hogy egy fénysugarat vezetnek át a mintán, amelynek hatására az atomok gerjesztődnek és meghatározott hullámhosszúságú fényt emittálnak. Sematikus felépítését a 4. ábra mutatja be. A kibocsátott fény intenzitása arányos a mintában lévő fém koncentrációjával. Az AAS rendkívül érzékeny és pontos módszer a borban található nyomelemek elemzésére, és gyakran alkalmazzák a minőségellenőrzési folyamatokban annak biztosítására, hogy a bor megfeleljen a hatósági előírásoknak. A bor előállításához használt szőlő minőségének ellenőrzésére is használható, mivel bizonyos nyomelemek szintje a talaj minőségére és a szőlő érettségére utalhat (Laurie és mtsai., 2010).

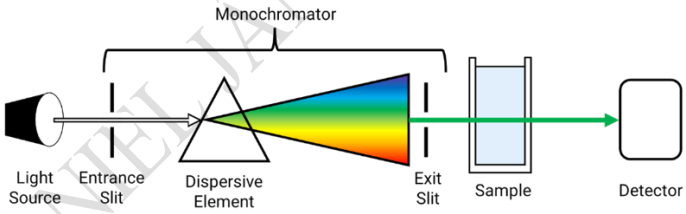
TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT



4. ábra Atomspektrométer sematikus rajza (Internet 3.)

3.4.7.4 Spektrofotometria

A boripar a spektrofotometriát a bor színének és összetevőinek, köztük a tanninoknak és az antociánoknak a meghatározására használja. A fenolos vegyületek, például a flavonoidok, fenolsavak és sztilbének mennyiségi meghatározására is alkalmazzák. Emellett a spektrofotometriát használják a kén-dioxid-koncentráció mérésére, és a szennyeződések kimutatására. Ezek a mérések kritikus fontosságúak a borminőség és az erjedési folyamat ellenőrzése, valamint a potenciális egészségügyi kockázatok felderítése szempontjából.



5. ábra Egyutas spektrofotométer sematikus rajza (Internet 4.)

3.5 Elektronikus orrok

Ezen a ponton érkezünk el a szakdolgozatom legfőbb témájához, az elektronikus orrokhoz. A hagyományos analitikai módszereken túl ezek az eszközök azok, amelyek más analitikai alkalmazásuk mellett a borászati analitika úttörői. Egy rövid történelmi betekintés után bemutatom az orrok alapjául szolgáló szenzorok általános működését, és sorra veszem a különböző szenzortípusokon alapuló elektronikus orrokat.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

3.5.1 Az elektronikus orrok általános áttekintése

Az érzékszervi jellemzők megállapítására még a mai napig is széles körben alkalmaznak képzett humán érzékszervi bírákat például egy termékfejlesztési folyamat során. Hátrányt jelent azonban a hosszas mintaelőkészítés, és nagy energiaráfordítás, valamint bármennyire is képzettek a bírálók, a minősítési folyamatok során érzékszerveik elfáradnak, így egy-egy minősítési procedúra hosszú, kivitelezése pedig komplikált és költséges lehet. Ezen problémák kiküszöbölésére már voltak próbálkozások az 1980-as évektől. 1982-ben Perseaud és Odd elsőként fogalmazta meg, és készítette el egy elektronikus orr koncepcióját (Aouadi és mtsai., 2020). A kutatók úgy definiálták, hogy „az elektronikus orr egy olyan eszköz, amely részlegesen specifikus elektrokémiai szenzorokból, és egy megfelelő mintázatfelismerő rendszerből áll, amely képes felismerni az egyszerű vagy összetett szagokat". (Gardner & Bartlett, 1994). Az 1990-es években jelentek meg az első, piaci értékesítésre fejlesztett mérőberendezések. Az első cégek között tartjuk számon a Franciaországban található Alpha MOS vállalatot, ami 1993-ban hozta kereskedelmi forgalomba az Alpha M.O.S. Fox Intelligent Nose név alatt futó elektronikus orrát. Erre válaszként 1994-ben kifejlesztették a brit Neotronics Scientific e-Nose 4000-ret, az Aromascannert, amit az Aromascan cégnek köszönhetünk, valamint 1995-ben a Bloodhound Sensor Limitedet, és a HKR Sensorsystem szerkezeteit (Craven és mtsai., 1996). A '90-es évek végén magyar vonatkozású fejlesztés is megjelent, amikor Kaffka Károly, és Farkas József elsőként számolt be az elektronikus orr hazai élelmiszerkutatásban rejlő lehetőségekről (Farkas V & Dalmadi I, 2013).

Hangsúlyozni kell, hogy amíg az emberi orr az illatot meghatározó molekulák sokaságát egy információként kezeli, addig a kezdetleges elektronikus orrok szenzorai egy meghatározandó komponenst érzékeltek. Manapság a szenzorok több komponensre érzékenyek Ezek alapján egy orrban lévő szenzorsor képes megkülönböztetni egyszerűbb, és összetettebb szagokat. (Farkas V & Dalmadi I, 2013). Az elektronikus orr a magasabb rendű állatok szaglószervrendszere után kapta az elnevezését. Ahogy az emlősök orrában, úgy az elektronikus orrban is egy sor olyan szenzor található (chemosensor array), amelyek különböző molekulákra ugyan kis specifitást, de ezzel szemben nagy érzékenységet mutatnak (Dalmai I. és mtsai., 2007).

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

Az elektronikus orrokat három jól elkülönülő egység alkotja. Az első a szenzorsor, ami mintevevő egységként funkcionál és alapvetően meghatározza, hogy mit képes ez a mérőrendszer detektálni. A második a jelfeldolgozó egység, a harmadik pedig a mintákban lévő egyszerűbb, vagy összetettebb szagok felismerését szolgáló minta-felismerő algoritmus (Zang H. és mtsai., 2006).

Alapvetően három, a szenzorban lévő vegyület anyagi minősége szerint csoportosíthatók. Az első nagy csoportot a szervetlen kristályos, vagy polikristályos anyagokon alapuló mérőberendezések alkotják. Ezek közé soroljuk a különböző félvezetőket, fémoxidokat, zeolit adszorbenseket, és fém katalizátorokat (Dalmai I. és mtsai., 2007). A szervetlen kristályos érzékelők csoportját sokféleség jellemzi. Lehetnek félvezető fémoxidok, másnéven MOS szenzorok (Metal Oxide Semiconductor Sensors), lehetnek félvezető fémoxid tranzisztorok, amiket MOSFET-ként (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors) is rövidítünk, beszélhetünk továbbá a szerves polimer-vezető szenzorokról vagy CP-ről (Conducting Organic Polymers), valamint a piezo-elektromos kristályokról, amiket QMB-nak (Quaert Microbalance) is hívhatunk (Haugen & Matforsk, 1998). Az élelmiszeriparban legelterjedtebb körben a MOS alapú szenzorok szolgálnak érzékelő egységként az elektronikus orrokban. A második csoportba a szerves anyagok és polimerek tartoznak. Az ilyen típusú anyagok könnyen alakíthatók, így sok különböző tulajdonsággal rendelkeznek. Ezek szobahőmérsékleten működő reverzibilis szenzorokban található meg. A harmadik nagy csoportot pedig a biológiai anyagok, fehérjék, enzimfehérjék, és antitestek teszik ki. Ezek az anyagok igen nagy szelektivitással rendelkeznek, de biológiai tulajdonságaikból adódóan igen instabilak, vagy csak nehezen stabilizálhatók, így ez a csoport nem alkalmas arra, hogy elektronikus orrokban lévő gázszenzorok alapját adják.

3.5.2 Elektronikus orrok jellemzői

A fent felsorolt gázérzékelőket az alábbi öt paraméterrel tudjuk jellemezni:

- Érzékenység

Amikor a gázszenzorok érzékenységéről beszélünk fontos tudnunk, hogy milyen típusú félvezető réteggel van ellátva az adott szenzor, és annak a rétegnek milyen tulajdonságai vannak. Befolyással lehet ugyanis a réteg szerkezete (Shankar és mtsai., 2015), annak porozitása (Sberveglieri és mtsai., 1995), valamint filmvastagsága (Malagù és mtsai., 2004), továbbá nem mindegy, hogy milyen hőmérsékleten üzemeltetjük őket, vagy a gyártás során milyen adalékanyagok, esetleg szennyeződések kerülnek a vegyületbe (Ruiz és mtsai.,

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

2005). A fém oxidon történő kemiszorpció előtt mért ellenállás, valamint a mérendő gáz bejutása után mért ellenállás hányadosából tudjuk meghatározni ezt a paramétert (Liao és mtsai., 2007). Az n-típusú félvezetők esetében a következőképpen alakulnak az érzékenységre vonatkozó képletek attól függően, hogy redukáló, vagy oxidáló gázról beszélünk:

1) Redukáló hatású gázok esetén: $S = \frac{R_a}{R_g}$

2) Oxidáló hatású gázok esetén: $S = \frac{R_g}{R_a}$

ahol:

- S - érzékenység
- R_a - tiszta levegőn mérhető ellenállás
- R_g - mérendő gáz bejutását követő ellenállás

p-típusú vezetők esetén az (1), (2) egyenlet reciprokát kell venni.

- Szelektivitás

Szeletivitás alatt egy szenzor alapjául szolgáló anyag affinitását értjük különböző gázok irányába. Ez talán az egyik legfontosabb tényező, amikor egy elektronikus orrhoz megválasztjuk a szenzort. Más és más gázok különböző válaszjeleket produkálnak detektálás során, de vannak anyagok, amelyek válaszjelét nehézkes megkülönböztetni egymástól. Ilyenek például, azt etanol, a metán vagy a szén-dioxid, amelyek csak nagy keresztérzékenységgel mérhetőek, így az ezekhez hasonló gázok detektálásához, szelektivitást javító technikákat kellett kidolgozni. A szelektivitást javító eljárások közé tartozik például a szenzorok eltérő hőmérsékleten való működésének a tesztelése, vagy különböző szűrők alkalmazása, és adaglékanyagok használata. Különböző hőmérsékleteken való működtetés során változtatható a szelektivitás foka, hiszen minden gáz különböző kritikus hőmérsékletet produkál adott félvezető esetén. Hogyha megfelelő adalékanyagot alkalmaznak a félvezető fém előállítása során, akkor csökkenthető az adott gáz adszorpciójához szükséges hőmérséklet, és akár a válaszjel nagysága is növelhető.

- Válaszidő

Válaszidőnek nevezzük azt az időintervallumot, ami alatt a félvezető réteg a végső ellenállásának 90%-át el nem éri (t_{90}). Ez az idő elsősorban a félvezető réteg morfológiájától

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

függ, de befolyásoló tényező a különböző katalizátorok alkalmazása vagy a szenzor geometriai kialakítása. A rétegek előállítása során igyekezni kell arra, hogy használat során ez az idő minél rövidebb legyen, egyes előírások szerint t_{90}<15 s (Takács, 2018)

- Regenerálási idő

Kulcsfontosságú tényező a szenzor regenerálási ideje, hiszen minél rövidebb ez az idő, annál hamarabb lehet elvégezni a következő mérést. Definíció szerint egy félvezető réteg regenerálási ideje az az intervallum, ami alatt a maximális ellenállásának 10%-át el nem éri. Ez idő alatt a gáztérben a tiszta levegő átveszi a helyet a mérendő gáztól, az érzékelő rétegen pedig végbemegy a deszorpció (Takács, 2018).

- Stabilitás

A stabilitás annyit tesz, hogy adott gázérzékelővel reprodukálható méréseket tudunk végezni viszonylag hosszú távon. Hogyha az érzékelő válaszjelei nem produkálnak minimum fél éven keresztül azonos válaszjeleket, akkor az a szenzor nem alkalmas kereskedelmi forgalomba hozatalra (Takács, 2018).

Park és Akbar (2003) szerint a stabilitást befolyásoló tényezőket 3 csoportba sorolhatjuk. Az első csoport olyan problémákat foglal magában, amelyeknek során a félvezető réteg struktúrája magas hőmérsékletváltozásnak köszönhetően degradálódik, így a reproduktív mérések egy idő után lehetetlenné válnak. A következő problémacsoport, amikor a réteg felszínére olyan szennyeződés kerül, amit onnan nem lehet kitisztítani, így a mérés pontatlanná válik. A harmadik csoport az érzékelőréteg morfológiájának megváltozása az időben. A magas hőmérsékleten való ingadozás ebben az esetben akár anyagmigrációhoz is vezethet, ami szintén befolyásolja a normál helyzethez viszonyított ellenállás értékeket (Takács, 2018). Annak érdekében, hogy ezeket a problémákat elkerüljék a gyártók, tesztelés során az üzemi hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten hőkezelnek, így kiküszöbölhető a későbbi morfológiai változás vagy mérési instabilitás.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

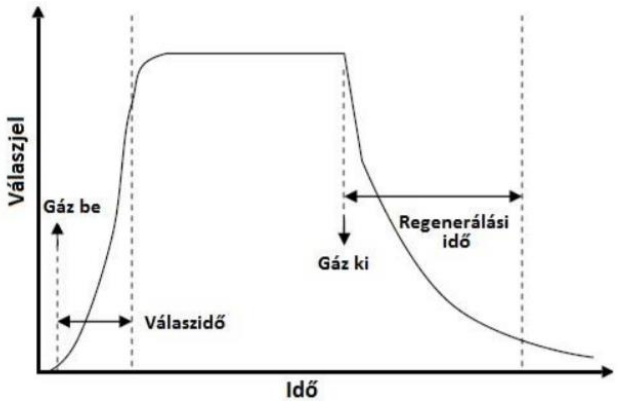
3.5.3 Elektronikus orrok fajtái

3.5.3.1 MOS szenzor alapú elektronikus orrok

Az MOS típusú szenzorokban lévő anyagokat további két csoportba sorolhatjuk be. Az első csoport az” n”-típusú, a második pedig a ”p”-típusú vezetők csoportja. Az ”n”-típusú vezető anyagok közé tartozik többek között a ZnO (cink-oxid), a FE_2O_3 [Vas(III)-oxid], a TiO_2 (titán-dioxid), és az SnO_2 (ón-dioxid) (Iwanaga & Sato, 1984).

Az ilyen típusú anyagokkal ellátott szenzorok a tulajdonságuk miatt tipikusan oxidáló hatással rendelkező vegyületekre specifikusak. A fém oxid réteg vastagsága 10-300 µm között helyezkedik el (Dalmai I. és mtsai., 2007). Ezzel szemben a ”p”-típusú vezetők redukáló vegyületekre érzékenyek. Ilyenek például a CoO (kobalt-oxid), vagy a NiO (nikkel-oxid). Akár az ”n” akár a ”p” típusú vezetőket vesszük alapul, minkettőről elmondhatjuk, hogy működésük nagy energiát vesz igénybe, hiszen 200-500 °C között üzemelnek annak érdekében, hogy kiküszöböljék a vízzel való interferenciát, és a válaszjelük, valamint a regenerálási idejük gyors legyen (Haugen & Matforsk, 1998). Ennek megfelelően a mai kor érzékelői már úgy készülnek, hogy reagálási idejük akár 100 ms időintervallumon belül is lehetnek. Az üzemi hőmérsékletre való felfűtést követően az érzékelő anyagban mérhető ellenállás felvesz egy értéket. A tiszta levegőben lévő oxigén adszorbeálódik az anyag felületén, magához vonzva a benne áramló szabad elektronokat. Ekkor a fém oxid rétegben mérhető ellenállás megnő (Takács Máté, 2018).

Redukáló gázok rendszerbe jutásakor a felületen megkötődött oxigénnel reakcióba lépve oxigén deszorbeálása következik be, amelynek hatására szabad elektronok kerülnek vissza az áramba, ennek hatására az ellenállás lecsökken. A kemiszorpció, a reagálási idő, a deszorpció, majd a regenerálási idő válaszgörbéjét a következő sematikus ábra mutatja be:



TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

6. ábra A gázérzékelők sematikus válaszgörbéje (Takács, 2018)

3.5.3.2 CPS alapú elektronikus orrok

A vezetőképes polimer (CPS) alapú eleketronikus orrok az e-orrok olyan típusa, amely vezetőképes polimerekből álló szenzormatrixot használ a szagok érzékelésére és azonosítására. Ezek az orrok úgy működnek, hogy az szenzormatrixot különböző szaganyagoknak teszik ki, amelyek a vezető polimerek elektromos ellenállásában változásokat okoznak. Az szenzormatrix jellemzően több szenzorból áll, amelyek mindegyike különböző típusú molekulákra érzékeny. Az ellenállás változásainak mérésével az matrixon keresztül az orr egyedi reakciómintázatot hozhat létre, amely felhasználható bizonyos szagok azonosítására. A CPS-alapú orrok számos előnnyel rendelkeznek más típusú orrokkal szemben. Egyrészt viszonylag olcsón előállíthatóak, ami költséghatékony megoldást jelent az alkalmazások széles körére. Emellett rendkívül érzékenyek a szagok széles skálájára, beleértve az illékony szerves vegyületeket (VOC), amelyek a környezetszennyező anyagok vagy más veszélyes anyagok fontos indikátorai lehetnek (Freund és mtsai., 1995).

A CPS-alapú orrokat számos iparágban alkalmazták már, többek között a környezeti megfigyelésben, az élelmiszerek minőségének ellenőrzésében és az orvosi diagnosztikában. Például ipari környezetben a mérgező gázok jelenlétének kimutatására, az élelmiszerek frissességének ellenőrzésére, valamint a betegek által kilélegzett gázok alapján betegségek diagnosztizálására használták. A CPS-alapú orrok egyik kihívása, hogy az érzékelőket olyan tényezők befolyásolhatják, mint a páratartalom és a hőmérséklet, amelyek megváltoztathatják az elektromos ellenállásukat és befolyásolhatják a pontosságukat. A kutatók azonban továbbra is dolgoznak a CPS-alapú orrok teljesítményének javításán, és továbbra is ígéretes technológiát jelentenek a szagok észlelésére és azonosítására (Hatfield és mtsai., 1994).

3.5.3.3 QCM alapú elektronikus orrok

A kvarckristály-mikromérleg (QCM) alapú orrok az elektronikus orrok olyan fajtái, amelyek kvarckristály-mikromérlegekből álló matrixot használnak a szagok érzékelésére és azonosítására. A QCM-alapú orrok úgy működnek, hogy az szenzormatrixot különböző szaganyagoknak teszik ki, amelyek a kvarckristály rezgések frekvenciájának változását

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

okozzák. Az matrix jellemzően több kvarckristályból áll, amelyek mindegyike más-más anyaggal van bevonva, amely különböző típusú molekulákra érzékeny. Amikor egy molekula érintkezik egy kvarckristály bevonatával, tömegváltozást okoz a kristály felületén, ami megváltoztatja a kristály rezgési frekvenciáját. Az orr méri a frekvenciaváltozásokat az szenzorokon keresztül, és egyedi elektronikus jelet hoz létre, amely felhasználható bizonyos szagok azonosítására. A QCM-alapú e-orrok számos előnnyel rendelkeznek más típusú e-orrokkal szemben. Egyrészt rendkívül érzékenyek a szaganyagok alacsony szintjére, ami az illékony szerves vegyületek (VOC) és más veszélyes anyagok nyomainak kimutatására teszi őket hasznossá. Emellett rendkívül szelektívek, ami azt jelenti, hogy képesek különbséget tenni a különböző típusú szaganyagok között és azonosítani bizonyos vegyületeket. A QCM-alapú orrok ráadásul gyorsak, a válaszidő milliszekundumos tartományban mozog. Ez teszi őket hasznossá valós idejű alkalmazásokhoz, például a levegőminőség ellenőrzéséhez vagy az élelmiszerek összetételében bekövetkező változások kimutatásához. A QCM-alapú orrokat számos területen használják, többek között a környezetfelügyelet, az élelmiszer-minőségellenőrzés és az orvosi diagnosztika területén. A környezeti megfigyelésben a QCM-alapú e-orrokat a levegőben és a vízben lévő szennyező anyagok kimutatására használják. Az élelmiszer-minőségellenőrzésben a QCM-alapú orrokat az élelmiszerek, például a hús- és tejtermékek romlásának kimutatására, valamint a gyümölcsök és zöldségek frissességének ellenőrzésére halkalmazzák. Az orvosi diagnosztikában a QCM-alapú orrokat a betegek által kilélegzett gázok alapján olyan betegségek kimutatására használják, mint a rák és a cukorbetegség. A sebekben lévő bakteriális fertőzések kimutatására és a kezelések hatékonyságának ellenőrzésére is alkalmazható. A QCM-alapú e-orrok egyik kihívása, hogy stabil környezetre van szükségük a hatékony működéshez. A hőmérséklet, a páratartalom és más környezeti tényezők változásai befolyásolhatják a kvarckristályok rezgési frekvenciáját, ami pontatlanságot eredményezhet az érzékelő leolvasásában. E kihívás leküzdése érdekében a kutatók a QCM-alapú e-orrok stabilitásának és megbízhatóságának javítására keresik a lehetőségeket, például a környezet megfigyelésére szolgáló hőmérséklet- és páratartalom-érzékelők alkalmazásával (Sharma és mtsai., 2015).

FÖTI DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

7. ábra Aroma Coder V2 Plus - QCM alapú elektronikus orr (Internet 5.)

3.5.3.4 SAW alapú elektronikus orrok

A felületi akusztikus hullám (SAW) eszközök a kémiai érzékelők olyan típusa, amelyek nagy érzékenységük és kis méretük miatt ígéretesek az alacsony gázkoncentrációk szobahőmérsékleten (RT) történő érzékelésére. Ezeket az eszközöket általában gravimetrikus (tömegérzékeny) átalakítóként használják, ahol a molekulák adszorpciója az SAW felületén a sűrűség egységnyi területre vetített változását okozza, amely modulálja az akusztikus hullám sebességét. Ezt a változást jellemzően a rezgési frekvencia eltolódásán keresztül mérik. Az utóbbi években nagy hangsúlyt kapott a nanoszerkezetű érzékeny rétegeken alapuló érzékelők megvalósítása, amelyek a gázok mérésére a rugalmas tulajdonságok kis mértékű elmozdulásán keresztül képesek. Ez a megközelítés nagy érzékenységű és szelektív érzékelőket eredményezett, amelyek javítják a célgázok kimutatására, megkülönböztetésére és osztályozására szolgáló elektronikus orrtechnológiát (Hotel és mtsai., 2018),(Cruz és mtsai., 2022).

3.5.3.5 Optikai elektronikus orrok

Az optikai e-orrokat az utóbbi években széles körben kutatták és fejlesztették, mivel jelentős előnyökkel rendelkeznek más típusú e-orrokkal szemben. A gázok és gőzök széles skáláját képesek alacsony koncentrációban kimutatni, így számos alkalmazásban, például az élelmiszer- és szesziparban végzett minőségellenőrzésben, a levegőminőség ellenőrzésében, az orvosi diagnosztikában és a robbanóanyagok felderítésében a biztonság területén is alkalmazhatók. A fluoreszcencia-alapú optikai e-orrok az egyik legígéretesebb technológia, mivel nagy érzékenységgel, szelektivitással és a vegyi anyagok elenyésző mennyiségének

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

kimutatására alkalmasak. Ezekben az e-orrokban olyan fluoreszcens anyagokat használnak érzékelő elemként, mint a kvantumpontok, nanocsövek és fluoreszcens polimerek. Az elemzett gázban jelen lévő kémiai vegyületek kölcsönhatásba lépnek a fluoreszkáló anyagokkal, ami a kibocsátott fény intenzitásának vagy hullámhosszának változását eredményezi. A fluoreszcenciában bekövetkező változást ezután detektálják és elemzik, hogy azonosítani tudják az adott kémiai vegyületeket (Zhao és mtsai., 2018). Az optikai e-orrok másik ígéretes technológiája a felületi plazmon rezonancia (SPR) érzékelők. Az SPR-érzékelők a fény és egy vékony fémfilm közötti kölcsönhatáson alapulnak, ami felületi plazmonok - kollektív elektronrezgések a fémfelületen - kialakulását eredményezi. Az SPR-érzékelők képesek érzékelni a fémfelület törésmutatójának változását, amelyet az elemzett gázban lévő kémiai vegyületek jelenléte befolyásol. Az SPR-érzékelők nagy érzékenységgel és szelektivitással rendelkeznek, és képesek a kémiai vegyületek alacsony koncentrációjának kimutatására (Fournel és mtsai., 2020). A kolorimetrikus e-orrok, az optikai e-orrok másik típusa, a színváltozásokat használja a kémiai vegyületek jelenlétének kimutatására. Ezek az e-orrok a kémiai vegyületek és a színváltozást okozó specifikus kémiai indikátorok vagy receptorok közötti kölcsönhatásra támaszkodnak. A kolorimetrikus e-orrok egyszerűek, olcsók, és könnyen beépíthetők hordozható eszközökbe (Li és mtsai., 2019). Az optikai e-orrok egyedi előnyöket kínálnak más típusú e-orrokkal szemben, így ígéretes technológiát jelentenek a különböző alkalmazások számára. Ezen a területen folyó kutatás és fejlesztés valószínűleg még érzékenyebb és szelektívebb, szélesebb körű alkalmazásokkal rendelkező optikai e-orr technológiák kifejlesztését fogja eredményezni.

3.5.4 Bioelektronikus orrok

A bioelektronikus orrok olyan szenzorokat tartalmazó műszerek, amelyeknek alapjául biomolekulák szolgálnak például: enzimek vagy nukleinsavak. Ezt a megközelítést a biológiai szaglás ihlette, amely a szagmolekulák és a szaglórendszer receptorai közötti kölcsönhatásra épül. A bioelektronikus orrok számos előnyt kínálnak a hagyományos elektronikus orrokkal szemben, többek között nagy szelektivitást és érzékenységet, alacsony energiafogyasztást és szobahőmérsékleten való működésre való képességet. A bioelektronikus orrok úgy működnek, hogy a detektálásra szánt biológiai molekulát egy átalakítóra helyezik, amely a molekula és a szaganyag közötti kötődési eseményt elektromos jellé alakítja át. Például enzimek immobilizálhatók egy szén nanocsöves térhatású tranzisztorra (CNT-FET), hogy olyan bioérzékelőt hozzanak létre, amely reagál a specifikus

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

szaganyagok jelenlétére. Az enzim kémiai reakciót katalizál az illatanyaggal, ami a CNT-FET vezetőképességének változásához vezet, és egy mérhető elektromos jelet generál. A bioelektronikus orrtechnológia közelmúltbeli fejlődése olyan hordozható, alacsony költségű eszközök kifejlesztéséhez vezethet, amelyek a szaganyagok széles skáláját képesek nagy pontossággal érzékelni. A bioelektronikus orrokat például az élelmiszerromlás felismerésére, a levegő minőségének ellenőrzésére és a bakteriális fertőzések azonosítására használják fel. Ezen túlmenően a bioelektronikus orrok potenciális alkalmazási területei az orvosi diagnosztika, a környezeti monitorozás és az élelmiszer-minőségellenőrzés. Ígéretes lehetőségeik ellenére a bioelektronikus orrok még mindig szembesülnek néhány kihívással, például a felhasznált biológiai molekulák korlátozott stabilitásával és reprodukálhatóságával, valamint a jelátalakító interfész további optimalizálásának szükségességével. A folyamatban lévő kutatási erőfeszítések célja azonban e kihívások kezelése és a bioelektronikus orrok teljesítményének javítása a valós alkalmazásokban (Ko & Park, 2016).

3.6 Elektronikus orrok válaszjeleinek feldolgozására alkalmazott kemometriai módszerek

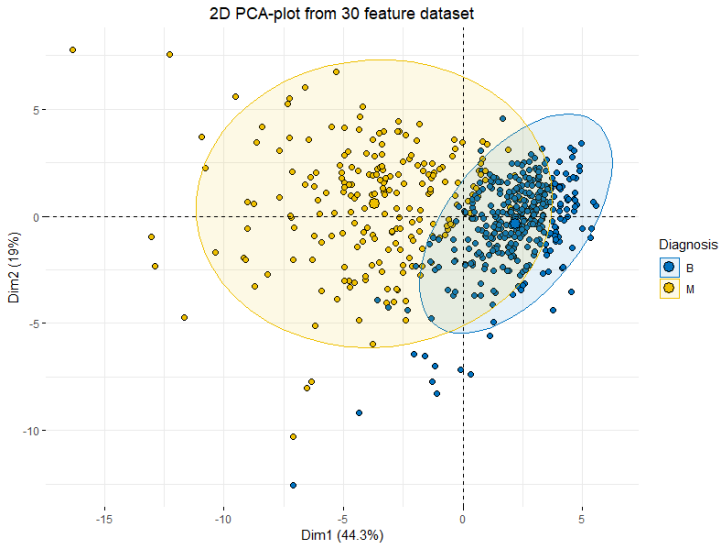
A kemometriai módszereket széles körben használják a boranalitikában nagy mennyiségű adat elemzésére és hasznos információk kinyerésére. A következő fejezetben néhány, a borászati analitikában gyakran használt kemometriai módszerrel fogok foglalkozni.

3.6.1 Főkomponens analízis (PCA)

A Főkomponens Analízis (angolul: Principal Component Analysis, PCA) egy olyan statisztikai eljárás, amely lehetővé teszi a nagy dimenziójú adathalmazok egyszerűsítését és a lényeges információk kinyerését. Az eljárás arra törekszik, hogy a sokdimenziós adatkészletben lévő információkat olyan új változókba sűrítse, amelyek lehetővé teszik a fontos információk megőrzését, miközben csökkenti a redundanciát és a zajt. A PCA egy több lépésből álló folyamat. Az első lépés a normalizálás. Ez azért fontos, hogy minden változó súlya azonos legyen a PCA folyamatban. A második lépés az összefüggésmátrix kiszámítása. Az összefüggésmátrix segítségével megállapítható, hogy mely változók között

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

van erős kapcsolat, és melyek között nincs. A következő lépés a sajátértékek és a sajátvektorok meghatározása. A sajátvektorok meghatározzák az új változók irányát, míg az sajátértékek meghatározzák az új változók fontosságát. A sajátértékek arra utalnak, hogy az adott sajátvektor mennyi információt tartalmaz az eredeti adatkészletből. Végül a PCA új koordináta rendszert hoz létre, amelyben az eredeti adatkészlet minden megfigyelése új koordinátákkal van reprezentálva, ahogyan azt a 8. ábra mutatja. Az új koordináta rendszerben az új változók (főkomponensek) között nincs korreláció. A PCA fontos szerepet játszik az adatfeldolgozásban, mivel lehetővé teszi a nagy dimenziójú adatkészletek egyszerűsítését és áttekinthetőbbé tételét. Ezért a PCA-t gyakran alkalmazzák az adatkompresszióban, adatvizualizációban, klaszterezésben és osztályozásban, illetve kiugró mérések meghatározására. (Karamizadeh és mtsai., 2013).



8. ábra Adathalmaz PCA-val való adatvizualizációja (Internet 6.)

3.6.2 Részleges legkisebb négyzetek módszere (PLS)

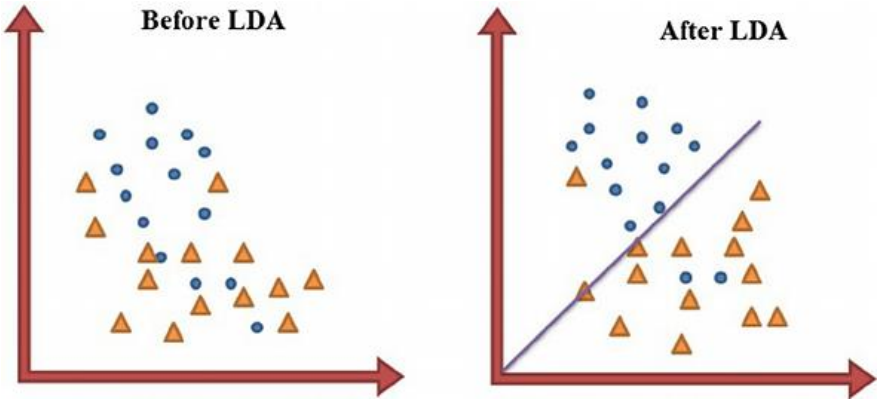
PLS (Partial Least Squares) egy többváltozós adatelemzési módszer, amely lehetővé teszi a függő változók és azok előrejelzése szempontjából fontos független változók közötti kapcsolatok feltárását. A PLS algoritmus a klasszikus lineáris regressziós módszerekkel hasonló, de azzal a különbséggel, hogy a PLS több független változót használ az előrejelzéshez, és figyelembe veszi azok közötti összefüggéseket is. A PLS-t számos alkalmazásban használják, például a kémiai elemzésekben, a biológiában, a pénzügyi elemzésekben, a marketingkutatásban és az iparban. A PLS módszernek két fő típusa van: a PLS regresszió és a PLS diszkrimináció. A PLS regresszió a függő változó értékének

előrejelzésére használható, míg a PLS diszkrimináció két vagy több kategóriába osztott függő változó esetén használható annak érdekében, hogy meghatározza a független változók és a kategóriák közötti kapcsolatokat. Az PLS módszer előnye, hogy hatékonyan kezeli a magas dimenziós adatokat, és a rendelkezésre álló adatokat nagyon hatékonyan használja fel. Azonban a módszernek van néhány korlátja is, például az, hogy a módszer érzékeny lehet a zajos adatokra és a kiugró értékekre, valamint, hogy a PLS modell tulajdonságai nehéz értelmezhetőek lehetnek az általános statisztikai modellekhez képest (Geladi & Kowalski, 1986).

3.6.3 Diszkriminancia analízis (DA)

A diszkriminancia analízis egy többváltozós statisztikai módszer, amely az adatok csoportosítására, két vagy több kategóriába osztott függő változó előrejelzésére szolgál. A módszer fő célja, hogy meghatározza azokat a független változókat, amelyek a legjobban megkülönböztetik a kategóriák közötti különbségeket. A diszkriminancia analízis többféle formában is alkalmazható, de a leggyakoribb a lineáris diszkriminancia analízis (LDA). Az LDA először lineáris kombinációkat hoz létre a független változókból, majd ezeket a kombinációkat használja a csoportok közötti különbségek megállapítására és a különböző csoportok tagjainak előrejelzésére. Az LDA-nak számos előnye van, például, hogy hatékonyan kezeli a magas dimenziós adatokat és a kiugró értékeket, valamint, hogy jól értelmezhető eredményeket ad. Azonban az LDA-nak is vannak korlátai, például, hogy az adatoknak normalitásra kell törekedniük, és hogy az eredmények érzékenyek lehetnek a független változók számának változtatására. A diszkriminancia analízisnek számos változata és kiegészítése is létezik, például a döntési fa, ahol a fák alkalmazása is lehetővé teszi a független változók hierarchikus rendezését, vagy a kvadratikus diszkriminancia analízis, amely a nem lineáris kapcsolatokat is figyelembe veszi.

TOTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT



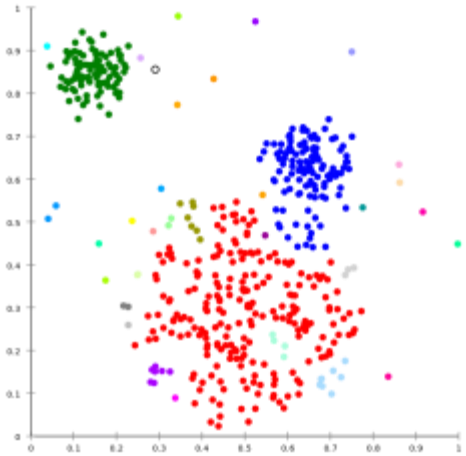
9. ábra Különböző populációk LDA elvégzése előtt és után (Mohammadi és mtsai., 2015)

A diszkriminancia analízis alkalmazása előtt számos előfeldolgozási lépést kell elvégezni az adatokon, például a hiányzó adatok kezelése, az adatok normalizálása és a kiugró értékek kezelése (Xanthopoulos és mtsai. 2013).

3.6.4 Klaszteranalízis (CA)

A klaszterelemzés egy olyan statisztikai módszer, amelyet az adatok csoportba vagy klaszterekbe sorolására használnak hasonlóságuk vagy távolságuk alapján. Ez egy olyan technika, amelynek célja, hogy egy adathalmazon belül hasonló objektumok csoportjait találja meg, ahol a hasonlóságot egy változó- vagy attribútumkészlet alapján mérik. A klaszterelemzés célja, hogy olyan objektumokat csoportosítson, amelyek jobban hasonlítanak egymáshoz, mint a többi csoportba tartozók. Egyszerűbben fogalmazva, a klaszterelemzés a hasonló objektumok csoportjainak vagy klasztereinek azonosítására szolgál egy nagy adathalmazon belül. Az objektumok a vásárlói profiloktól kezdve a biológiai mintákig bármi lehet, és az elemzés számos alkalmazásban használható, többek között piaci szegmentálás, képszegmentálás és génexpresszió-elemzés céljából. A klaszterek különböző technikákkal, például dendrogramokkal, szórásdiagramokkal vagy hőtérképekkel vizualizálhatók (Köhn & Hubert, 2015).

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT



10. ábra Klaszteranalízis (Internet 7.)

3.6.5 Mestersége neurális hálózat (ANN)

A mesterséges neurális hálózatok (ANN) olyan számítási modellek, amelyeket az agy biológiai neuronjainak szerkezete és működése ihletett. Az ANN-eket általában olyan feladatokra használják, mint az osztályozás, az előrejelzés és a mintafelismerés. A valószínűségi neurális hálózatok (PNN) az ANN-ek egy olyan típusa, amely nem-parametrikus technikát használ az osztályozáshoz.

A PNN-ek arról ismertek, hogy jól teljesítenek a nagy dimenziós adatokat tartalmazó feladatokban, például a képfelismerésben és a természetes nyelvi feldolgozásban. A PNN-ek négy rétegből állnak: egy bemeneti rétegből, egy mintarétegből, egy összegző rétegből és egy kimeneti rétegből. Az adatgyűjtés során a PNN-ek az egyes osztályok valószínűségi sűrűségfüggvényét egy kernel sűrűségbecslő segítségével becsülik meg. A becsült valószínűségi sűrűségfüggvényeket ezután az új adatpontok osztályozására használják az egyes osztályokhoz való közelségük alapján (Satapathy és mtsai. 2019)

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

4 Eredmények és következtetések

Ebben a fejezetben tekintem át az elektronikus orrok leggyakoribb boranalitikai alkalmazásait. Látni fogunk néhány tanulmányt arra, hogy milyen sikerességgel tudják alkalmazni ezeket az eszközöket, hogy különbséget tegyenek a borok szőlőfajtái között, megbecsüljék a borok eredetét, nyomon kövessék az érési folyamataikat, illetve, hogy detektálják a romlásukat már az érés korai szakaszaiban.

4.1 Elektronikus orr használata a borok fajtájának, és földrajzi eredetük megkülönböztetésére

García kutatócsoportjának célja az volt, hogy megvizsgálják, hogy milyen eredménnyel tudnak használni egy általuk készített MOS szenzor alapú elektronikus orrt arra, hogy ugyanazon helyről, ugyanolyan szőlőfajtából készült borokat felismerjenek, és megkülönböztessenek. A vizsgálatban használt borminták a következők voltak: Allozo 2002 (fiatal bor), Allozo Crianza 2000 (egy évig amerikai tölgyfahordóban és 6 hónapig palackban érlelve), Allozo Reserva 1998 (18 hónapig amerikai és francia tölgyfahordóban és 18 hónapig palackban érlelve) és Allozo Gran Reserva 1997 (24 hónapig amerikai és francia tölgyfahordóban és 36 hónapig palackban érlelve). A vizsgálat két mintavételi technikát alkalmazott a bor szerves illékony vegyületeinek a szenzorkamrába történő befecskendezéséhez: statikus gáztérgenerálás és dinamikus gáztérgenerálás purge and trap alkalmazásával. A vizsgálatban használt multiszenzor 16 érzékelőelemet tartalmazott, amelyek kör alakban helyezkedtek el egy 1 hüvelyk átmérőjű alumínium-oxid szubsztráton. A multiszenzor öt blokkba volt szervezve, és minden blokk több elemet tartalmazott. A tanulmány statisztikai módszereket, például főkomponens-elemzést és valószínűségi neurális hálózatot használt az adatok elemzéséhez. A tanulmány eredményei azt mutatták, hogy a fémoxid-félvezető szenzorokon alapuló elektronikus orr képes megkülönböztetni és osztályozni az azonos pincéből, szőlőfajtából és földrajzi eredetű vörösborokat. A különböző borok osztályozásának sikeressége a szenzorok tömbje által előállított jelek alapján 80%-os volt, amikor statikus gáztér-mintavételi technikát alkalmaztak. A purge and trap rendszer azonban hatékonyabb volt a bormintákból származó gáztér víz- és etanoltartalmának csökkentésében, és lehetővé tette a különböző borok jobb megkülönböztetését 95%-os sikerességi aránnyal. (García, Aleixandre, és mtsai., 2006). Manuel Aleixandre és társai által elkészített tanulmány egy hordozható elektronikus orr

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

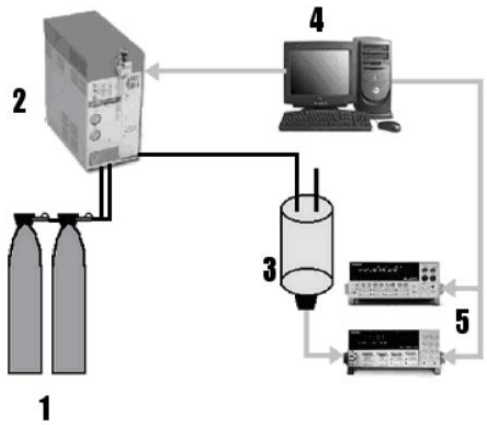
kifejlesztését írja le, amely két mikromegmunkált ellenállásos szenzormátrixot tartalmaz. Az egyik mátrix egy poliszilíciumból készült integrált fűtőelemet tartalmaz, míg a másik egy platina fűtőelemet. Az elektronikus orrt négy különböző, a madridi régióból származó bortípuson tesztelték: Malvar, Airén, Garnacha és Tempranillo. A főkomponens-elemzés (PCA) eredményei azt mutatják, hogy a platina fűtőelemmel ellátott szenzorcsoport reakciói némileg átfedik egymást, de a valószínűségi neurális hálózat (PNN) segítségével így is 88%-os osztályozási arányt érnek el. Ezzel szemben a poliszilícium fűtőelemmel ellátott szenzorsor jó elkülönülést mutat a PCA alkalmazása során, és PNN használatával 100%-os osztályozási arányt értek el. (Aleixandre és mtsai., 2008).

Berna és munkatársai (2009) gázkromatográfia-tömegspektrometriával (GC-MS) 34 sauvignon blanc bormintát elemeztek három különböző ország hat régiójából. Lineáris diszkriminancia-analízist (LDA) alkalmaztak a borok három különböző klaszterbe sorolásához az aromaprofiljuk alapján. A franciaországi Loire régióból származó borok és a Tasmániából és Nyugat-Ausztráliából származó ausztrál borok hasonló aromamintázatot mutattak. A Marlborough-ból származó új-zélandi borokat és a Victoria-ból származó ausztrál borokat illóanyag-összetételük alapján csoportosították. A dél-ausztráliai régióból származó borok külön osztályt alkottak. Hét vegyületet, főként észtereket azonosítottak, mint az osztályokat jellemző kulcsfontosságú kémiai vegyületeket. A GC-MS-sel kapott eredményeket felhasználták mind a fémoxid-alapú elektronikus orrok (MOS-EN), mind a tömegspektrometria-alapú elektronikus orrok (MS-EN) tanítására. A szilárd fázisú mikroextrakció (SPME) és az etanol eltávolítása a MOS-EN elemzés során 6,5%-ra csökkentette a sauvignon blanc borok regionális eredetének átlagos előrejelzési hibáját, míg a statikus headspace (SHS) használata esetén ez az érték 24% volt. Az MS-EN esetében azonban a téves osztályozási arány magasabb volt, valószínűleg a figyelembe vett m/z-tartomány korlátozásának szükségessége miatt.

Aleixandre és munkatársai (2009) megpróbálták a borokat fajtájuk, és régiójuk szerint elemezni, illetve csoportosítani, emellett részletesen ismertetik a bormintákat és azok jellemzőit. A cikkben használt elektronikus orrt 16 ón-oxidból készült gázérzékelőből álló mátrix segítségével hozták létre, és a "purge and trap" nevű technikát alkalmazták az illékony szerves vegyületek extrahálására. Ezeket az érzékelőket alumínium-oxid szubsztrátra történő reaktív porlasztással állították elő. Az érzékelők vastagsága 200 és 800 nanométer között változott, és kis mennyiségű krómot és indiumot adtak hozzájuk az érzékenység és a

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

szelektivitás javítása érdekében. A szenzormátrixot 300 Celsius-fokos hőmérsékleten tartották egy rozsdamentes acélkamrában, 130 milliliter/perc nitrogénáramlással.



11. ábra Kísérleti berendezés felépítse: 1-Hordozó gáz, 2-Purge and Trap Tekmark 3000 készülék, 3-szenzormatrix, 4-Számítógépes vezérlő, és feldolgozóegység, 5-Digitális multiméter és multiplexer (Aleixandre és mtsai., 2009)

A szerzők a főkomponens-analízis (PCA) és a valószínűségi neurális hálózat (PNN) segítségével 91% és 100% közötti pontossággal voltak képesek osztályozni a borok szőlőfajta és a származási hely alapján. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy ez a fajta elektronikus orr potenciálisan segítséget nyújthat a boriparnak a feldolgozási és minőségellenőrzési procedúrák során (Aleixandre és mtsai., 2009)

Cozzolino és munkatársia a tömegspektrometrián alapuló elektronikus orr (MS-EN) és a kemometria kombinációjának használatát vizsgálta kétféle ausztrál fehérbor - rizling és chardonnay fajta szerint történő osztályozására. Az MS-EN adatait főkomponens-elemzésnek (PCA), diszkrimináns részleges legkisebb négyzetek elemzésének (DPLS) és lineáris diszkriminancia-elemzésnek (LDA) vetették alá a főkomponensek pontszámainak felhasználásával. Az osztályozási pontosságot keresztellenőrzéssel validálták, és PLS adta a legmagasabb szintű helyes osztályozást mindkét fajta esetében (>90%). Az LDA a chardonnay borok 73%-át és a rizling borok 82%-át osztályozta helyesen. Míg a hagyományos elemzés alapvető információkat szolgáltat a borban jelen lévő illékony vegyületekről, az MS-EN rendszer olyan előnyöket kínál, mint a minta előkészítésének egyszerűsége, az elemzési idő csökkenése és a rutinszerű ipari folyamatellenőrzéshez szükséges kényelem. Ez a tanulmány azonban csak egy kísérlet és további fejlesztést igényel több különböző fajtájú kereskedelmi bormintával a kalibrációs specifikusság, pontosság és robusztusság javítása érdekében (Cozzolino és mtsai., 2005).

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

Cynkar és munkatársai (2010) tömegspektrometrián alapuló elektronikus orr (MS-EN) és kemometria segítségével határozta meg az Ausztráliában és Spanyolországban termelt Tempranillo borok eredetét. Az MS-EN segítségével gyűjtött adatokat főkomponens-elemzéssel (PCA), részleges legkisebb négyzetek diszkriminancia-elemzéssel (PLS-DA) és lépcsőzetes lineáris diszkriminancia-elemzéssel (SLDA) elemezték, teljes keresztellenőrzéssel (leave-one-out módszer). Az SLDA a minták 86%-át, a PLS-DA pedig a Tempranillo borok 85%-át pontosan osztályozta származásuk szerint. Az MS-EN lehetővé teszi a borok gyors szűrését, de nem ad információt a bor aromájáért felelős konkrét vegyületekről. Összességében ez a tanulmány azt mutatja, hogy az MS-EN hasznos eszköz lehet a borok eredetének meghatározásához. (Cynkar és mtsai., 2010).

Manuel és munkatársai (2009) azt vizsgálja, hogy a chilei borokat hogyan lehet földrajzi eredetük szerint osztályozni, pusztán az aromára vonatkozó információk alapján. A tanulmányban elemzett borok Cabernet Sauvignon, Merlot és Carménère borok voltak, amelyeket Közép-Chile négy különböző völgyében (Colchagua, Maipo, Maule és Rapel) termeltek. zNose nevű gyors, kereskedelmi forgalomban megvásárolható GC-EN hordozható készüléket használtak az adatok begyűjtéséhez, aminek az az érdekessége, hogy SAW, és QCM szenzorokat tartalmaz. Az adatokat wavelet-transzformációval elemezték, az osztályozáshoz pedig SVM-et (support vector machine) használtak, ami egy gépi tanulási algoritmuson alapuló kemometriai módszer. Az osztályozási technika tesztelésére két értékelést végeztek, az egyiket keresztellenőrzéssel, a másikat tesztkészlet segítségével. Az eredmények azt mutatták, hogy a technika rendkívül hatékony volt, mindkét esetben 94% feletti osztályozási arányt ért el. A gyors gázkromatográfia és az adatfeldolgozás segítségével gyorsan meghatározható a chilei borok földrajzi eredete az aromamolekulák által adott ujjlenyomatok alapján (Manuel és mtsai., 2009).

García és munkatársai (2006) célja az volt, hogy megkülönböztessék az azonos pincében termelt, azonos szőlőfajtából származó különböző borokat egy felületi akusztikus hullámokon (SAW) alapuló elektronikus orr és nyolc, különböző polimerekkel bevont szenzor segítségével. Az egyik szenzor referenciaként szolgált, míg a többit polimerrel vonták be. Az adatelemzéshez két mintafelismerési módszert, a főkomponens-elemzést (PCA) és a valószínűségi neuronhálózatot (PNN) használták. A vizsgálat eredményei azt mutatták, hogy az elektronikus orr képes volt különbséget tenni a vizsgált borok között. A PNN 95%-os sikerrel különítette el a borokat (García, Fernández, és mtsai., 2006).

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

Az elektronikus orrok különösen hatásosnak bizonyultak a különböző régiókból származó, és különböző szőlőből készült borok megkülönböztetésében, mivel egy adott régió termesztési körülményei és talajösszetétele jelentős hatással lehet a borban található VOC-kre. Fontos azonban megjegyezni, hogy az elektronikus szaglás nem tévedhetetlen, és a különböző borokban található VOC-k között átfedések lehetnek, ami téves azonosításhoz vezethet. Ezért a legpontosabb eredmények elérése érdekében mindig ajánlatos az elektronikus orrokat más analitikai technikákkal kombinálva használni, mint például tömegspektrometria, vagy gázkromatográfia. A sikeresség kulcsfontosságú tényezői a helyes szenzorok megválasztása, illetve a jó kemometriai módszerek alkalmazása.

4.2 Elektronikus orr használata borok különböző érlelésének detektálására

Lozano és munkatársai (2008) elektronikus orr (e-nose) új alkalmazását tárgyalja a bor érlelésének felismerésére és érzékelésére. Két mérési sorozatot végeztek különböző mintákon. Az első kísérletben ugyanazt a bort különböző típusú tölgyfahordókban (francia és amerikai tölgy) különböző ideig (0, 3, 6 és 12 hónapig) érlelték egy kísérleti pincében. A második kísérletben több bort érleltek, amelyek ugyanabból a szőlőfajtából származtak, de különböző pincékben készültek, és francia és amerikai tölgyfahordókban érlelték őket. A borok érlelésének azonosítása fontos a borok eredetmegjelölésének hitelességének biztosítása és a hamisítások visszaszorítása érdekében. A vizsgálatban használt elektronikus orr házi készítésű volt, és egy krómmal és indiummal adalékolt ón-oxid multiszenzort használtak fel, amelyet alumínium-oxid szubsztrátra RF porlasztással készítettek. Az alkalmazott mintavételi módszer statikus headspace volt, majd dinamikus injektálás következett. A mintafelismerést lineáris technikák, például a főkomponens-elemzés (PCA), és nemlineáris technikák, például valószínűségi neurális hálózatok (PNN) segítségével végezték. Az elért osztályozási sikerarány a PCA esetében 97%, a PNN esetében 84% volt (Lozano és mtsai., 2008).

Yangji és munkatársai (2014) arra voltak kíváncsiak, hogy képesek-e egy PEN3 elektronikus orral megkülönböztetni a bormintákat az alapján, hogy milyen érlelési metóduson mentek keresztül. Az orr 10 MOS szenzort tartalmazott, amiknek 63 különböző mintát kellett megvizsgálniuk. A borok mind cabernet sauvignon szőlőből készültek. A borok közül 21 tölgyfában volt érlelve egy évig, 21 rozsdamentes acéltartályban ért tölgyfa reszelékkel 1-3

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

hónapig, 21 bor pedig rozsdamentes acéltartályban ért kezelés nélkül. Az összegyűjtött adatok dimenziócsökkentésére PCA-t alkalmaztak, aminek segítségével 97,27%-os pontossággal tudták megkülönböztetni a mintákat.

A fentebb ismertetett eredmények alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a MOS alapú orrok kiváló eredménnyel, csaknem 100%-os pontossággal képesek felismerni a borok különböző érlelési típusait. Ezek a későbbiekben majd segítséget nyújthatnak abban, hogy egy-egy borhamisítás felismerhető, és detektálható legyen.

4.3 Borok aromakomponenseinek detektálhatósága elektronikus orral

Lozano és munkatársai (2005) célja annak vizsgálata volt, hogy egy ón-dioxid multiszenzoros elektronikus orrrendszer képes-e 29 tipikus fehérbor-aromát felismerni. A bor aromáját headspace-technikával extrahálták, és többváltozós elemzési technikákat, például főkomponens-elemzést (PCA) és valószínűségi neurális hálózatokat (PNN) használtak a borhoz hozzáadott fő aromák azonosítására. Az etanol és más fő vegyületek borban való jelenléte ellenére az elektronikus orr képes volt helyesen megkülönböztetni a hozzáadott aromás vegyületeket, legalább 97,2%-os pontossággal (Lozano és mtsai., 2005).

Lozano és munkatársai (2006) kutatásában elektronikus orr alkalmazását mutatja be a vörös- és fehérborokban található gyakori aromás vegyületek azonosítására. Koncentrációjuk az ember által érzékelhető küszöbkoncentráció 2-8-szorosa között mozog. A tanulmányban különböző aromákat mértek, többek között körtét, almát, barackot, kókuszdiót, rózsát, gerániumot, vágott zöld füvet, mentát, vaníliát, szegfűszeget, mandulát, pirítóst, fás illatot és vajat. A kísérletben főkomponens-elemzést és lineáris diszkriminancia-analízist alkalmaztak annak kimutatására, hogy az említett vegyületcsoportok adathalmazai egyértelműen elkülönülnek egymástól, és többféle mesterséges neurális hálózatot hasonlítottak össze. Az eredmények azt mutatták, hogy a rendszer jól teljesített a tipikus vörös- és fehérbor-aromák osztályozásában (Lozano és mtsai., 2006).

Santos és munkatársai (2010) annak felmérésére tett kísérletet, hogy egy vékonyrétegű félvezető szenzorokon alapuló elektronikus orr képes-e a borban jelen lévő specifikus kémiai vegyületek kimutatására és mérésére, majd összehasonlították egy képzett érzékszervi minősítő teljesítményével. A cél annak bizonyítása volt, hogy az elektronikus orr segíthet a

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

borászoknak a borhibák korai felismerésében. A vizsgálatban 25 képzett bizottsági tag vett részt, akiknek az volt a feladatuk, hogy bizonyos borvegyületek koncentrációs küszöbértékeit meghatározzák. A kutatók különböző vegyületek, például a whiskeylakton és a 3-metil-butanol koncentrációját mérték különböző szinteken, a szakirodalomban található kimutatási küszöbértékből kiindulva, amely a nanogrammtól a milligramm/literig terjedt. Az adatokat olyan kemometriai módszerekkel elemezték, mint a főkomponens analízis (PCA) és a neurális hálózat. Az eredmények azt mutatták, hogy az elektronikus orr az emberi bírálót felülmúlta, a vegyületek küszöbértékét akár tízszer alacsonyabb koncentrációban is képes volt meghatározni. Továbbá az elektronikus orr képes volt helyesen azonosítani az egyes koncentrációs szinteket, ami kiemeli a kvantitatív alkalmazásokban rejlő lehetőségeket (Santos és mtsai., 2010).

Capone és munkatársai (2013) kivonták a helyi szőlőfajtákból, a Negroamaróból és a Primitivóból készült két különböző apuliai bor aromájáért felelős illékony vegyületeket. A vegyületek elemzéséhez szilárd fázisú extrakciót (SPE) és gázkromatográfia-tömegspektrometriát (GC-MS) használtak, amit elektronikus orral kombináltak. Tizennyolc vegyületet azonosítottak, amelyek mindegyike a saját szagküszöbértékük felett volt, és ezeket a vegyületeket használták fel a további adatelemzéshez. A kutatók főkomponens-elemzéssel (PCA) vizsgálták, hogy az elektronikus orr milyen szinten képes különbséget tenni a két bor között. Ezután részleges legkisebb négyzetek (PLS) és kvadratikus válaszfelületi regresszió (RSR) elemzést alkalmaztak, hogy korrelálják a borokban lévő illékony kémiai vegyületek koncentrációit az orr által adott válaszokkal. E regressziós modellek segítségével a kutatók képesek voltak összefüggéseket felfedezni a minták által generált újjlenyomatok és a bor aromavegyületei között. Megállapították, hogy az RSR technika hatékonyabb volt a PLS-nél a 18 borillatanyag-koncentráció előrejelzésében. (Capone és mtsai., 2013).

Arroyo és munkatársai (2009) egy összehasonlító tanulmányt mutat be az elektronikus orr és az emberi érzékszervi bírálók által észlelt illékony összetevők érzékelési és felismerési küszöbértékei között. Az elektronikus orr az IFA laboratóriumban készült kifejezetten arra, hogy borok minőségét elemezzék vele. A szenzormatrix 16 vékonyrétegű ón-oxid szenzorból áll, vastagságuk 200 és 800 nm között változik, és kis mennyiségű krómmal és indiummal adalékolták a szelektivitásuk növelése érdekében. Az érzékelőket reaktív porlasztással helyezték el alumínium-oxid szubsztráton. Az érzékszervi bírálók csoportja 25 emberből állt, akiknek már volt tapasztalatuk a borok kóstolásában. A bírálókkal, és az

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

elektronikus orral párhuzamosan analizáltatták az illékony összetevőket, amelyek 17 illat- és ízjegyhez kapcsolódtak. A szakirodalomban megtalálható küszöbkoncentrációktól (C) növekvő koncentrációkig (C, C2 és C4) kellett elemezni a mintákat. Az eredmények szerint az emberi orr hatékonyabb az illékony összetevők észlelésében, mint az elektronikus orr, de az elektronikus orr jobb eredményeket mutatott bizonyos aromák felismerésekor (Arroyo és mtsai., 2009).

A feldolgozott szakirodalom arra enged következtetni, hogy a borok jól teljesítenek különböző aromakomponensek felismerésében, de olykor még a legprecízebb kemometriai módszerek alkalmazása során sem tudnak olyan gyorsan annyi aromát felismerni, mint az emberi orr. Előny azonban, hogy míg az emberi orr korlátozott mennyiségű mintát képes analizálni, addig az elektronikus orrokkal folyamatosan több 100 mintát is képesek lehetünk detektálni.

4.4 Borhibák detektálhatósága elektronikus orral

Rodriguez és munkatársai (2019) egy saját fejlesztésű elektronikus orrt alkalmaztak, amely kompakt és hordozható, valamint vékonyrétegű félvezető (SnO2) szenzorokat tartalmaz. Az adatok értékeléséhez többrétegű perceptron (MLP) neurális hálózatot használtak a borromlás korai jeleinek felismerésére a rutinszerű minőségellenőrzési feladatok során. A gyors és online észlelés elérése érdekében bevezettek egy emelkedő ablakos módszert, amely a nyers adatok feldolgozására összpontosít, hogy a legpontosabb felismerési teljesítményt nyújtó érzékelő jelek legkorábbi részét azonosítsa. Megközelítésüket a hagyományos elektronikus orr gázfelismerő módszerével hasonlították össze, egy SVM (Support Vector Machine) osztályozó segítségével. Eredményeik azt mutatják, hogy a gázbefecskendezést követő 2,7 másodpercen belül a borromlás három szintjét lehet osztályozni, ami a kísérleti elrendezésükben a hagyományos megközelítéssel kapott eredményekhez képest 63-szor gyorsabb módszert jelent (Rodriguez Gamboa és mtsai., 2019).

Macías és munkatársai (2013) egy kereskedelmi forgalomban kapható elektronikus orrból (PEN3) és egy HSS32 automatikus mintavevőből álló detektáló egységet használtak egy neurális hálózati osztályozóval (MLP) együtt az ecetsav jelenlétének kimutatására (szintetikus bormintákban, 10%-os v/v vizes etanololdat). Kiválasztották azokat a szenzorokat és a szenzorok válaszgörbéinek azt a szakaszát, amelyek nagyobb

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

valószínűséggel mutatták ki az ecetsav jelenlétét, majd főkomponens-elemzést (PCA) alkalmaztak az egyes szenzorok válaszgörbéinek az első főkomponensek együtthatóival történő ábrázolására. Az eredmények azt mutatták, hogy a PEN3 elektronikus orr képes volt észlelni és megkülönböztetni az ecetsavval szennyezett bormintákat 2 g/l vagy annál nagyobb koncentrációban (Macías és mtsai., 2013).

A Brettanomyces élesztő jelenléte a borban romlást okozhat, ami mind a borászok, mind a fogyasztók számára szavaró jelenség. A romlást, mint azt már a borhibák tárgyalásánál kifejtettem istálló szaggal jellemzik, különösen a vörösborokban, amikor a 4-etilfenol (4EP) és a 4-etilguaiacol (4EG) koncentrációja eléri a literenkénti párszáz mikrogrammot. Fontos, hogy legyen egy gyors módszer ezen vegyületek borban való mérésére, ezért ebben a tanulmányban Z. Berna és munkatársai két technikát, a fémoxid-érzékelős elektronikus orrt (MOS-EN) és a tömegspektrometriás elektronikus orrt (MS-EN) hasonlították össze. A MOS-EN kimutatási határa 44 µg/l a 4EP esetében és 91 µg/L a 4EG esetében, ami alacsonyabb, mint az emberi érzékszervi küszöbértéke. A MOS-EN azonban nem volt képes megbízhatóan azonosítani a "brett" romlást, mivel a borban lévő egyéb illékony vegyületek változásai befolyásolták. Ezzel szemben az MS-EN képes volt a borban lévő 4EP és 4EG koncentrációjának pontos becslésére, és magas korrelációt mutatott a hagyományos GC-MS-sel. Ezért, bár a meglévő fémoxid-érzékelők elég érzékenyek a borban lévő brett szagok kimutatására, az illékony vegyületekkel szemben nem rendelkeznek a szükséges szelektivitással (Z. Berna és mtsai., 2008).

Egy vizsgálatban Cabañes és munkatársai (2009) egy fémoxid-érzékelő szenzormátrixot (Fox 3000, Alpha MOS) tartalmazó elektronikus orr rendszert alkalmaztak két gombafaj, az Aspergillus carbonarius (Bain.) Thom és az A. niger Van Tieghem megkülönböztetésére, amelyek a bor és szőlőből származó élelmiszeripari termékek ochratoxin A mikotoxinnal való szennyezéséről ismertek. Az egyes fajok két ismert ochratoxigén-törzse, az A. carbonarius A941 és az A. niger A75 által 48-120 órán keresztül termelt illékony szerves vegyületeket három különböző táptalajon vizsgálták: Czapek Dox módosított (CDm) agar, élesztőkivonatos szacharóz (YES) agar és fehér szőlőlé (WGJ) agar. Az elektornikus orr rendszer képes volt különbséget tenni a két faj között 48 órán belül a YES és WGJ agaron történő szélesztés során. A főkomponens analízis (PCA) 99,9%-ban, illetve 97,2%-ban volt eredményes az illóanyag profilok felismerésében. A klaszteranalízis megerősítette a mérések helyességét. A CDm agaron azonban nem volt lehetséges a

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

differenciálás. A tanulmány azt mutatja, hogy a borban és szőlőtermékekben az ochratoxin A szennyezésért felelős két, egymással szoros kapcsolatban álló faj az illékony szerves vegyületek által produkált ujjlenyomatok alapján megkülönböztethető. Ez a megközelítés szignifikánsan csökkentheti ezen fajok bormintákban történő kimutatásának idejét (Cabañes és mtsai., 2009).

Cynkar és munkatársai 2007-es kutatásukban azt szerették volna megvizsgálni, hogy milyen eredménnyel tudják megmérni a Brettanomyces gomba által okozott romlást MS-EN eszközzel. A kísérletben Cabernet Sauvignon, Shiraz, Merlot, illetve ezek cuvée változatát vizsgálták, összesen 213 mintát. HP 4440, Hewlett Packard típusú MS-EN készülékkel mérték meg a mintákat. A kapott adatokat ezután főkomponens-analízissel (PCA) és lépésenkénti lineáris diszkriminancia-elemzéssel (SLDA) elemezték, teljes keresztellenőrzéssel (leave-one-out módszer). Az SLDA-módszer a minták 67%-át három kategóriába tudta besorolni a 4-etil-fenol (4EP) koncentrációja alapján - magas (500 µg/L felett), közepes (500 és 200 µg/L között) és alacsony (100 µg/L alatt) -, ami alapján elmondható, hogy az eszközük sikeresen tudta analizálni a Brettanomyces-élesztő okozta romlást. (Cynkar és mtsai., 2007).

Gyakorlati alkalmazásban talán az egyik legfontosabb analitikai feladat a borhibák korai felismerése. Az elektronikus orrok azonban még nem annyira szelektívek, és nem annyira robosztus, hogy ipari alkalmazásuk lehetséges legyen, viszont a laboratóriumi eredmények nagyon kecsegtető eredményeket mutatnak. A fent olvasható szakirodalom alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a leggyakoribb borhibát, az ecetesedést kiváló bizonyossággal tudják nekünk megjósolni az elektronikus orrok. A szokványos analitikai eljárások lassúak, az emberi orr küszöbértéke pedig túl magas ahhoz, hogy az ecetsav jelenlétét még időben fel lehessen ismerni. A szakirodalomban feltárt eredmények jó okot adnak továbbá arra, hogy bizakodóak legyünk más, a borok romlását okozó tényezők korai detektálásában.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

5 Összefoglalás

A borkészítés összetett folyamat, amely több szakaszból áll, és mindegyik szakasz hatással lehet a bor végső minőségére. A borkészítés a szőlő kiválasztásával kezdődik, ezt követi a zúzás és a préselés, az erjesztés, az érlelés és a palackozás. E folyamat során számos tényező befolyásolhatja a bor illatát, ízét, színét és szerkezetét, többek között a felhasznált szőlőfajta, az erjesztés körülményei, a tölgyfahordók használata és az érlelési időszak. A borkészítés egyik legkritikusabb szakasza az erjedés, amikor a szőlőlé az élesztőgombák hatására borrá alakul. A felhasznált élesztő típusa befolyásolhatja az erjedés során keletkező illékony vegyületeket, amelyek hozzájárulnak a bor aromájához és ízéhez. Az erjedés során keletkező illékony vegyületek közül nem mindegyik kívánatos, vannak, amiket a bor romlásaként tartunk számon. Egyes vegyületek borhibákhoz vezethetnek, amelyek befolyásolhatják a bor minőségét és a fogyasztók általi megítélést. A leggyakoribb borhibák közé tartoznak a parafahibák, az oxidáció, a redukció és az ecetsavbaktériumok túlszaporodása. A borhibák felismerésére és a bor minőségének ellenőrzésére a borászok elektronikus orrokat használhatnak, amelyek olyan eszközök, amelyek képesek a borban lévő illékony vegyületek kimutatására és elemzésére. Az elektronikus orrok különböző elveken alapulhatnak, például gázkromatográfián, tömegspektrometrián vagy fémoxid-érzékelőkön. Ezeket az eszközöket be lehet tanítani a különböző boraromák és -ízek felismerésére, és a bor eredetének, minőségének és romlásának előrejelzésére is használhatók. Az elektronikus orrokat kemometriai módszerekkel együtt használják az eszközök által generált összetett adatok elemzésére és értelmezésére. Ezek a módszerek matematikai és statisztikai technikákat alkalmaznak a nagy adathalmazokban lévő minták és összefüggések azonosítására, amelyek segíthetnek a különböző minták megkülönböztetésében, a minta tulajdonságainak előrejelzésében és a minta kiugró értékeinek felderítésében. Az elektronikus orrokkal használt leggyakoribb kemometriai módszerek közé tartozik a főkomponens-elemzés (PCA), a diszkriminancia-analízis (DA), a parciális legkisebb négyzetek regressziója (PLS) és a mesterséges neurális hálózatok (ANN).

Az elektronikus orroknak -annak ellenére, hogy milyen kitűnő eredményeket mutatnak a boranalitikában- továbbra is az alábbi kihívásokkal kell szembenézniük:

- Az elektronikus orrok gyakran olyan érzékelőket használnak, amelyek nem túl szelektívek, és több vegyületet is képesek kimutatni. Ez megnehezítheti az egyes aromavegyületek azonosítását olyan összetett vegyületben, mint a bor.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

- Egyes elektronikus orrszenzorokra hatással lehetnek a környezeti tényezők, például a hőmérséklet és a páratartalom, ami befolyásolhatja stabilitásukat és pontosságukat. Ez inkonzisztens eredményekhez vezethet.
- Jelenleg nincs szabványosított módszer a bor aromavegyületeinek elektronikus orrokkal történő elemzésére. Ez megnehezítheti a különböző vizsgálatok eredményeinek összehasonlítását és a következetes minőségellenőrzési intézkedések megállapítását.
- Az elektronikus orrok által generált nagy adathalmazok fejlett adatelemzési technikákat igényelnek, amelyek alkalmazása kihívást jelenthet és időigényes lehet.
- Az elektronikus orrok kifejlesztése és karbantartása olykor költséges, ami korlátozhatja a kisebb borászatok vagy kutatóintézetek hozzáférését.
- Az elektronikus orrokra hatással lehetnek a mintamátrixban jelen lévő egyéb vegyületek, például cukrok vagy savak interferenciája. Ez befolyásolhatja az elemzési eredmények pontosságát és megbízhatóságát.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

6 Irodalomjegyzék

Könyvek:

1]. Eperjesi Imre. (2010). *Borászati technológia*.

2]. Kállay Miklós. (2010). *Borászati kémia*.

3]. Hugh J., Robinson H. (2020) *A bor világatlasza*

Folyóiratcikkek:

4]. Dalmai I., Seregély Zs., Kaffka K., & Farkas J. (2007). *Elektronikus orr-az élelmiszervizsgálat sok célra használható új eszköze ÉLELMISZERVIZSGÁLATI KÖZLEMÉNYEK Élelmiszerminőség-Élelmiszerbiztonság Journal of Food Investigations Food Quality-Food Safety Tartalomból*.

5]. Freund, M. S., Lewist, N. S., & Grubbs, H. (1995). A chemically diverse conducting polymer-based „electronic nose" [sensor arrays/olfaction/principal component analysis/poly(pyrrole)/plasticizers] Communicated by Robert. In *Chemistry* (Köt. 92).

6]. Sberveglieri, G., Murri, R., & Pinto, N. (1995). B Characterization of porous A1203-SiO2/Si sensor for low medium humidity ranges. In *Sensors and Actuators B* (Köt. 23).

7]. Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.-N., & Lavigne, V. (1993). Synthesis of Volatile Phenols by Saccharomyces cerevisiae in Wines. In *J Sci Food Agric* (Köt. 62).

8]. Craven, M. A., Gardner, J. W., Bartlett, & P. N. (1996). Electronic noses-development and future prospects. In *J. Radioanal. Nucl. Chem* (Köt. 15, Szám 9).

9]. Fleet, G. H., & Eard, G. M. (1993). Yeasts: Growth during fermentation. *See Fleet, 1993*, 27–54.

10]. Haugen, J.-E., & Matforsk, K. (1998). Electronic Nose and Artificial Neural Network. In *Meaf Science* (Köt. 49). ELSEVIER.

11]. Laurie, V. F., Villagra, E., Tapia, J., Sarkis, J. E. S., & Hortellani, M. A. (2010). Analysis of major metallic elements in Chilean wines by atomic absorption spectroscopy. In *Cien. Inv. Agr* (Köt. 37, Szám 2). www.rcia.uc.cl

12]. Zang H., Balaban M., Principe J. C., & Portier K. (2006). Quantification of Spice Mixture Compositions by Electronic Nose: Part I. Experimental Design and Data

Analysis Using Neural Networks. In *JOURNAL OF FOOD SCIENCE* (Köt. 70). www.ift.org

Publikációk:

13]. Aleixandre, M., Gonzalez, J. A., Sayago, I., Fernandez, M. J., Gutierrez, J., & Horrillo, M. C. (2009). Analysis of grape variety and denomination of origin of several wines with an artificial nose. *2009 Spanish Conference on Electron Devices*, 309–311. https://doi.org/10.1109/SCED.2009.4800493

14]. Aleixandre, M., Lozano, J., Gutiérrez, J., Sayago, I., Fernández, M. J., & Horrillo, M. C. (2008). Portable e-nose to classify different kinds of wine. *Sensors and Actuators B*, *131*, 71–76. https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.12.027

15]. Aouadi, B., Zinia Zaukuu, J.-L., Vitális, F., Bodor, Z., Fehér, O., Gillay, Z., Bazar, G., & Kovacs, Z. (2020). *Historical Evolution and Food Control Achievements of Near Infrared Spectroscopy, Electronic Nose, and Electronic Tongue-Critical Overview*. https://doi.org/10.3390/s20195479

16]. Arroyo, T., Lozano, J., Cabellos, J. M., Gil-Diaz, M., Santos, J. P., & Horrillo, C. (2009). Evaluation of wine aromatic compounds by a sensory human panel and an electronic nose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(24), 11543–11549. https://doi.org/10.1021/jf902109y

17]. Beltran, G., Torija, M., Novo, M., Ferrer, N., Poblet, M., Guillamon, J., Rozès, N., & Mas, A. (2002). Analysis of yeast populations during alcoholic fermentation: A six year follow-up study. *Systematic and applied microbiology*, *25*, 287–293. https://doi.org/10.1078/0723-2020-00097

18]. Berruto, R., Tortia, C., & Gay, P. (é. n.). WINE BOTTLING SCHEDULING OPTIMIZATION. In *Transactions of the ASABE* (Köt. 49, Szám 1).

19]. Boulton, R. B., Singleton, V. L., Bisson, L. F., & Kunkee, R. E. (1996). Principles and Practices of Winemaking. In *Principles and Practices of Winemaking*. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1781-8

20]. Cabañes, F. J., Sahgal, N., Bragulat, M. R., & Magan, N. (2009). Early discrimination of fungal species responsible of ochratoxin A contamination of wine and other grape products using an electronic nose. *Mycotoxin Research*, *25*(4), 187–192. https://doi.org/10.1007/s12550-009-0027-x

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

21]. Capone, S., Tufariello, M., Francioso, L., Montagna, G., Casino, F., Leone, A., & Siciliano, P. (2013). Aroma analysis by GC/MS and electronic nose dedicated to Negroamaro and Primitivo typical Italian Apulian wines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *179*, 259–269. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.142

22]. Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.-N., & Lavigne, V. (1993). Synthesis of Volatile Phenols by Saccharomyces cerevisiae in Wines. In *J Sci Food Agric* (Köt. 62).

23]. Cozzolino, D., Smyth, H. E., Cynkar, W., Dambergs, R. G., & Gishen, M. (2005). Usefulness of chemometrics and mass spectrometry-based electronic nose to classify Australian white wines by their varietal origin. *Talanta*, *68*(2), 382–387. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.08.057

24]. Craven, M. A., Gardner, J. W., Bartlett, & P. N. (1996). Electronic noses-development and future prospects. In *J. Radioanal. Nucl. Chem* (Köt. 15, Szám 9).

25]. Cruz, C., Matatagui, D., Ramírez, C., Badillo-Ramirez, I., de la O-Cuevas, E., Saniger, J. M., & Horrillo, M. C. (2022). Carbon SH-SAW-Based Electronic Nose to Discriminate and Classify Sub-ppm NO2. *Sensors*, *22*(3). https://doi.org/10.3390/s22031261

26]. Cynkar, W., Cozzolino, D., Dambergs, B., Janik, L., & Gishen, M. (2007). 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. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *124*(1), 167–171. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.12.017

27]. Cynkar, W., Dambergs, R., Smith, P., & Cozzolino, D. (2010). Classification of Tempranillo wines according to geographic origin: Combination of mass spectrometry based electronic nose and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, *660*(1), 227–231. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.09.030

28]. Dalmai I., Seregély Zs., Kaffka K., & Farkas J. (2007). *ÉLELMISZERVIZSGÁLATI KÖZLEMÉNYEK Élelmiszerminőség-Élelmiszerbiztonság Journal of Food Investigations Food Quality-Food Safety Tartalomból*.

29]. Eperjesi Imre. (2010). *Borászati technológia*.

30]. Farkas V, & Dalmadi I. (2013). *Elektronikus orr-az élelmiszervizsgálat sok célra használható új eszköze Farkas Valér és Dalmadi István*.

31]. Ferrer, J.-C., Mac Cawley, A., Maturana, S., Toloza, S., & Vera, J. (2008). An optimization approach for scheduling wine grape harvest operations. *International Journal of Production Economics*, *112*(2), 985–999. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2007.05.020

TOTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

32]. Fleet, G. H. (1990). Growth of Yeasts during Wine Fermentations. *Journal of Wine Research*, *1*(3), 211–223. https://doi.org/10.1080/09571269008717877

33]. Fleet, G. H., & Eard, G. M. (1993). Yeasts: Growth during fermentation. *See Fleet, 1993*, 27–54.

34]. Fournel, A., Mantel, M., Pinger, M., Manesse, C., Dubreuil, R., Herrier, C., Rousselle, T., Livache, T., & Bensafi, M. (2020). An experimental investigation comparing a surface plasmon resonance imaging-based artificial nose with natural olfaction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *320*, 128342. https://doi.org/10.1016/J.SNB.2020.128342

35]. Freund, M. S., Lewist, N. S., & Grubbs, H. (1995). A chemically diverse conducting polymer-based „electronic nose" [sensor arrays/olfaction/principal component analysis/poly(pyrrole)/plasticizers] Communicated by Robert. In *Chemistry* (Köt. 92).

36]. García, M., Aleixandre, M., Gutiérrez, J., & Horrillo, M. C. (2006). Electronic nose for wine discrimination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *113*(2), 911–916. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.078

37]. García, M., Fernández, M. J., Fontecha, J. L., Lozano, J., Santos, J. P., Aleixandre, M., Sayago, I., Gutiérrez, J., & Horrillo, M. C. (2006). Differentiation of red wines using an electronic nose based on surface acoustic wave devices. *Talanta*, *68*(4), 1162–1165. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.07.031

38]. García-Beneytez, E., Cabello, F., & Revilla, E. (2003). Analysis of grape and wine anthocyanins by HPLC-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*(19), 5622–5629. https://doi.org/10.1021/jf0302207

39]. Gardner, J. W., & Bartlett, P. N. (1994). A brief history of electronic noses*. In *Sensors and Actuators B* (Köt. 18).

40]. Geladi, P., & Kowalski, B. R. (1986). Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, *185*(C), 1–17. https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9

41]. Hatfield, J. V., Neaves, P., Hicks, P. J., Persaud, K., & Travers, P. (1994). Towards an integrated electronic nose using conducting polymer sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *18*(1–3), 221–228. https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87086-1

42]. Haugen, J.-E., & Matforsk, K. (1998). Electronic Nose and Artificial Neural Network. In *Meaf Science* (Köt. 49). ELSEVIER.

43]. Hotel, O., Poli, J.-P., Mer-Calfati, C., Scorsone, E., & Saada, S. (2018). A review of algorithms for SAW sensors e-nose based volatile compound identification. *Sensors and*

TOTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

Actuators B: Chemical, *255*, 2472–2482. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.040

44]. Iwanaga, S., & Sato, N. (1984). *United States Patent (19) Iwanaga et al. (54) GAS DETECTION DEVICE AND METHOD FOR DETECTING GAS*.

45]. Jackowetz, J. N., & Mira de Orduña, R. (2012). Metabolism of SO 2 binding compounds by Oenococcus oeni during and after malolactic fermentation in white wine. *International Journal of Food Microbiology*, *155*(3), 153–157. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2012.01.025

46]. Kállay. (2010). *Borászati kémia*.

47]. Karamizadeh, S., Abdullah, S. M., Manaf, A. A., Zamani, M., & Hooman, A. (2013). An Overview of Principal Component Analysis. *Journal of Signal and Information Processing*, *04*(03), 173–175. https://doi.org/10.4236/jsip.2013.43b031

48]. Ko, H. J., & Park, T. H. (2016). Bioelectronic nose and its application to smell visualization. *Journal of Biological Engineering*, *10*(1). https://doi.org/10.1186/s13036-016-0041-4

49]. Köhn, H., & Hubert, L. J. (2015). Hierarchical Cluster Analysis. In *Wiley StatsRef: Statistics Reference Online* (o. 1–13). Wiley. https://doi.org/10.1002/9781118445112.stat02449.pub2

50]. Laurie, V. F., Villagra, E., Tapia, J., Sarkis, J. E. S., & Hortellani, M. A. (2010). Analysis of major metallic elements in Chilean wines by atomic absorption spectroscopy. In *Cien. Inv. Agr* (Köt. 37, Szám 2). www.rcia.uc.cl

51]. Li, Z., Askim, J. R., & Suslick, K. S. (2019). The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays. In *Chemical Reviews* (Köt. 119, Szám 1, o. 231–292). American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00226

52]. Liao, L., Lu, H. B., Li, J. C., Liu, C., Fu, D. J., & Liu, Y. L. (2007). The sensitivity of gas sensor based on single ZnO nanowire modulated by helium ion radiation. *Applied Physics Letters*, *91*(17). https://doi.org/10.1063/1.2800812

53]. Lozano, J., Arroyo, T., Santos, J. P., Cabellos, J. M., & Horrillo, M. C. (2008). Electronic nose for wine ageing detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *133*(1), 180–186. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.02.011

54]. Lozano, J., Santos, J. P., Aleixandre, M., Sayago, I., Gutiérrez, J., & Horrillo, M. C. (2006). Identification of typical wine aromas by means of an electronic nose. *IEEE Sensors Journal*, *6*(1), 173–178. https://doi.org/10.1109/JSEN.2005.854598

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

55]. Lozano, J., Santos, J. P., & Horrillo, M. C. (2005). Classification of white wine aromas with an electronic nose. *Talanta*, *67*(3), 610–616. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.03.015

56]. Macías, M. M., Manso, A. G., Orellana, C. J. G., Velasco, H. M. G., Caballero, R. G., & Chamizo, J. C. P. (2013). Acetic acid detection threshold in synthetic wine samples of a portable electronic nose. *Sensors (Switzerland)*, *13*(1), 208–220. https://doi.org/10.3390/s130100208

57]. Malagù, C., Carotta, M. C., Galliera, S., Guidi, V., Maffeis, T. G. G., Martinelli, G., Owen, G. T., & Wilks, S. P. (2004). Evidence of bandbending flattening in 10 nm polycrystalline SnO2. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *103*(1–2), 50–54. https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.036

58]. Manuel, B., Duarte-Mermoud, A., & Muñoz, R. E. (2009). Geographical classification of Chilean wines by an electronic nose. In *International Journal of Wine Research*. https://www.dovepress.com/

59]. Mierczynska-Vasilev, A., & Smith, P. A. (2015). Current state of knowledge and challenges in wine clarification. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, *21*, 615–626. https://doi.org/10.1111/ajgw.12198

60]. Mohammadi, M., Al-Azab, F., Raahemi, B., Richards, G., Jaworska, N., Smith, D., de la Salle, S., Blier, P., & Knott, V. (2015). Data mining EEG signals in depression for their diagnostic value. *BMC medical informatics and decision making*, *15*, 108. https://doi.org/10.1186/s12911-015-0227-6

61]. Moreno-Arribas, M. V., & Polo, M. C. (2009). *Wine Chemistry and Biochemistry*. https://doi.org/10.1007/978-0-387-74118-5

62]. Panakhov, T. M. (2016). Prospects of using oak wood integrated processing products in winemaking, dealing with shortcomings on the base of implementing oak wood derivative products. *Indian Journal of Science and Technology*, *9*(22). https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i22/95553

63]. Pereira, C. S., Marques, J. J. F., & San Romão, M. V. (2000). Cork Taint in Wine: Scientific Knowledge and Public Perception — A Critical Review. *Critical Reviews in Microbiology*, *26*(3), 147–162. https://doi.org/10.1080/10408410008984174

64]. Pinto, C., Pinho, D., Cardoso, R., Custódio, V., Fernandes, J., Sousa, S., Pinheiro, M., Egas, C., & Gomes, A. C. (2015). Wine fermentation microbiome: A landscape from different Portuguese wine appellations. *Frontiers in Microbiology*, *6*(SEP). https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00905

TOTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

65]. Pretorius, I., Westhuizen, T. J., & Augustyn, O. P. H. (2017). Yeast Biodiversity in Vineyards and Wineries and Its Importance to the South African Wine Industry. A Review. *South African Journal of Enology & Viticulture*, *20*. https://doi.org/10.21548/20-2-2234

66]. Rodriguez Gamboa, J. C., Albarracin E, E. S., da Silva, A. J., L. de Andrade Lima, L., & Tiago, T. A. (2019). Wine quality rapid detection using a compact electronic nose system: Application focused on spoilage thresholds by acetic acid. *LWT*, *108*, 377–384. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.074

67]. Romano, P., Suzzi, G., Turbanti, L., & Polsinelli, M. (1994). Acetaldehyde production in Saccharomyces cerevisiae wine yeasts. *FEMS Microbiology Letters*, *118*(3), 213–218. https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1994.tb06830.x

68]. Ruiz, A. M., Cornet, A., Shimanoe, K., Morante, J. R., & Yamazoe, N. (2005). Effects of various metal additives on the gas sensing performances of TiO2 nanocrystals obtained from hydrothermal treatments. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *108*(1-2 SPEC. ISS.), 34–40. https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.09.045

69]. Santos, J. P., Lozano, J., Aleixandre, M., Arroyo, T., Cabellos, J. M., Gil, M., & Horrillo, M. del C. (2010). Threshold detection of aromatic compounds in wine with an electronic nose and a human sensory panel. *Talanta*, *80*(5), 1899–1906. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.10.041

70]. Sberveglieri, G., Murri, R., & Pinto, N. (1995). B Characterization of porous A1203-SiO2/Si sensor for low medium humidity ranges. In *Sensors and Actuators B* (Köt. 23).

71]. Shankar, P., Bosco, J., & Rayappan, B. (2015). *Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review Developing Biosensors for Methylglyoxal View project Image Encryption View project*. https://www.researchgate.net/publication/270587471

72]. Sharma, P., Ghosh, A., Tudu, B., Sabhapondit, S., Baruah, B. D., Tamuly, P., Bhattacharyya, N., & Bandyopadhyay, R. (2015). Monitoring the fermentation process of black tea using QCM sensor based electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *219*, 146–157. https://doi.org/10.1016/J.SNB.2015.05.013

73]. Singleton, V. L. (1992). Tannins and the Qualities of Wines. In R. W. Hemingway & P. E. Laks (Szerk.), *Plant Polyphenols: Synthesis, Properties, Significance* (o. 859–880). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3476-1_51

74]. Takács Máté. (2018). *Nanoszerkezetű WO 3 alapú gázérzékelők PhD értekezés*.

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

75]. Tilloy, V., Cadière, A., Ehsani, M., & Dequin, S. (2015). Reducing alcohol levels in wines through rational and evolutionary engineering of Saccharomyces cerevisiae. *International Journal of Food Microbiology*, *213*, 49–58. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2015.06.027

76]. Verrelli, G., Francioso, L., Siciliano, P., Di Natale, C., D'Amico, A., Paolesse, R., & Logrieco, F. (2007). Identification of wine defects by means of a miniaturized electronic tongue. *Smart Sensors, Actuators, and MEMS III*, *6589*, 65891I. https://doi.org/10.1117/12.722019

77]. Vilela, A. (2018). Lachancea thermotolerans, the Non-Saccharomyces yeast that reduces the volatile acidity of wines. In *Fermentation* (Köt. 4, Szám 3). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/fermentation4030056

78]. Vilela-Moura, A., Schuller, D., Mendes-Faia, A., & Côrte-Real, M. (2008). Reduction of volatile acidity of wines by selected yeast strains. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *80*(5), 881–890. https://doi.org/10.1007/s00253-008-1616-x

79]. Vilela-Moura, A., Schuller, D., Mendes-Faia, A., Silva, R. D., Chaves, S. R., Sousa, M. J., & Côrte-Real, M. (2011). The impact of acetate metabolism on yeast fermentative performance and wine quality: Reduction of volatile acidity of grape musts and wines. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Köt. 89, Szám 2, o. 271–280). https://doi.org/10.1007/s00253-010-2898-3

80]. Volschenk, H., van Vuuren, H. J. J., & Viljoen-Bloom, M. (2017). Malic Acid in Wine: Origin, Function and Metabolism during Vinification. *South African Journal of Enology & Viticulture*, *27*(2). https://doi.org/10.21548/27-2-1613

81]. Wedral, D., Shewfelt, R., & Frank, J. (2010). The challenge of Brettanomyces in wine. *LWT - Food Science and Technology*, *43*(10), 1474–1479. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.06.010

82]. Z. Berna, A., Trowell, S., Cynkar, W., & Cozzolino, D. (2008). Comparison of Metal Oxide-Based Electronic Nose and Mass Spectrometry-Based Electronic Nose for the Prediction of Red Wine Spoilage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(9), 3238–3244. https://doi.org/10.1021/jf7037289

83]. Zang H., Balaban M., Principe J. C., & Portier K. (2006). Quantification of Spice Mixture Compositions by Electronic Nose: Part I. Experimental Design and Data Analysis Using Neural Networks. In *JOURNAL OF FOOD SCIENCE* (Köt. 70). www.ift.org

TÖTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

84]. Zhang, Q., Chen, T., Wang, X., Zhao, P., Lei, X., Liu, P., Yuan, H., & Guo, Y. (2020). Influence of simulated grape crushing process on phenolic compounds extraction, astringency and color of Cabernet Sauvignon model wine. *LWT*, *128*, 109514. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109514

85]. Zhao, P., Wu, Y., Feng, C., Wang, L., Ding, Y., & Hu, A. (2018). Conjugated Polymer Nanoparticles Based Fluorescent Electronic Nose for the Identification of Volatile Compounds. *Analytical Chemistry*, *90*(7), 4815–4822. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00273

Ábrák internetes forrásai:

1]. Internet 1.: https://biokimicroki.com/instrumentation-of-gas-chromatography/

2]. Internet2.:https://www.knauer.net/en/Systems-Solutions/Analytical-HPLC-UHPLC/HPLC-Basics---principles-and-parameters

3]. Internet 3.: https://www.drawellanalytical.com/what-are-the-methods-for-testing-and-analyzing-samples-by-using-aas/

4]. Internet4.:https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/instrumentation/

5]. Internet 5.: https://aromabit.com/en/products_datasolution-en/aroma-coderv2-en/

6]. Internet6.:https://towardsdatascience.com/principal-component-analysis-pca-101-using-r-361f4c53a9ff

7]. Internet 7.: https://de.m.wikipedia.org/wiki/Datei:OPTICS-Gaussian-data.svg

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretnék köszönetet mondani a Szüleimnek, akik kitartó munkájának hála eljöhettem, és kijárhattam az egyetemet.

Köszönöm a barátaimnak, Gergőnek, Daninak, és Leventének, akik mindig ott voltak, amikor segítségre volt szükségem, és megoszthattuk egymással a felmerülő nehézségeinket.

Köszönöm a barátnőmnek, aki rengeteg motivációt adott nekem, és folyamatosan erőt meríthettem belőle még akkor is, amikor már a tartalékaim végét jártam.

Nagyon hálás vagyok Dr. Gillay Zoltán Tanár Úrnak, aki a szakdolgozatom végéig támogatott a türelmével, tudásával és tapasztalatával.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni Kecskeméti Andrásnak, hogy bevezetett engem a borok világába, valamint azt az egy mondatát, ami végig kísérte egyetemi tanulmányaimat: „Ami nem megy, azt kell erőltetni!”

TÓTH DÁNIEL JÁNOS SZAKDOLGOZAT

KONZULTÁCIÓS NYILATKOZAT

A Tóth Dániel János (hallgató Neptun azonosítója: ISFUAW) konzulenseként nyilatkozom arról, hogy a szakdolgozatot áttekintettem, a hallgatót az irodalmi források korrekt kezelésének követelményeiről, jogi és etikai szabályairól tájékoztattam.

A szakdolgozatot a záróvizsgán történő védésre javaslom / nem javaslom[1].

A dolgozat állam- vagy szolgálati titkot tartalmaz: igen nem*[2]

Kelt: 2023. 04. 28.

Belső konzulens

[1] A megfelelő aláhúzandó.
[2] A megfelelő aláhúzandó.

NYILATKOZAT

szakdolgozat nyilvános hozzáféréséről és eredetiségéről

A hallgató neve:	Tóth Dániel János
A Hallgató Neptun kódja:	ISFUAW
A dolgozat címe:	Elektronikus orrok alkalmazhatósága a borok minőségének vizsgálatához
A megjelenés éve:	2023
A konzulens tanszék neve:	Élelmiszeripari Méréstechnika és Automatizálási Tanszék

Kijelentem, hogy az általam benyújtott szakdolgozat egyéni, eredeti jellegű, saját szellemi alkotásom. Azon részeket, melyeket más szerzők munkájából vettem át, egyértelműen megjelöltem, s az irodalomjegyzékben szerepeltettem.

Ha a fenti nyilatkozattal valótlant állítottam, tudomásul veszem, hogy a Záróvizsga-bizottság a záróvizsgából kizár és a záróvizsgát csak új dolgozat készítése után tehetek.

A leadott dolgozat, mely PDF dokumentum, szerkesztését nem, megtekintését és nyomtatását engedélyezem.

Tudomásul veszem, hogy az általam készített dolgozatra, mint szellemi alkotás felhasználására, hasznosítására a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem mindenkori szellemitulajdon-kezelési szabályzatában megfogalmazottak érvényesek.

Tudomásul veszem, hogy dolgozatom elektronikus változata feltöltésre kerül a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem könyvtári repozitori rendszerébe.

Kelt: Budapest, 2023. 04. 28.

Tóth D. J.

Hallgató aláírása