

SZAKDOLGOZAT

Kiss Ágoston Szakdolgozat

Kiss Ágoston Richárd

2023

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem

Élelmiszertudományi Kar

Élelmiszerkémia és -Analitika Tanszék

Poloska szaganyaggal módosított málnakészítmény vizsgálata elektronikus
orr készülékkel

Kiss Ágoston Richárd

Budapest

2023

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem
Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet

Szak neve: BSc Biomérnöki

Modul neve: Alkalmazott biotechnológiai

Modul szerinti tanszék: Biomérnök és Erjedéssipari Technológia Tanszék

Szakdolgozat készítés helye: Élelmiszerkémia és -Analitika Tanszék

Hallgató: Kiss Ágoston Richárd

A szakdolgozat címe:

Poloska szaganyaggal módosított málnakészítmény vizsgálata elektronikus orr készülékkel

Konzulens: dr. Geréné dr. Radványi Dalma

Külső konzulens esetén tanszéki felelős:

Beadás dátuma: 2023. 05. 02.



szakdolgozat készítés helyének vezetője
(Dr. Abrankó László)



konzulens
(Dr. Geréné Dr. Radványi Dalma)



Dr. Nguyễn Đức Quang
modul szerinti tanszék vezetője

Tartalom

1. Bevezetés	6
2. Célkitűzés	8
3. Irodalmi áttekintés	9
3.1 Ázsiai márványpoloska származása előfordulása hazánkban	9
3.2 Elterjedésük gazdasági jelentősége	12
3.3 Poloskák elleni védekezés	13
3.4 Szag anyagok és aromák	15
3.5 Szag anyagok és aromák detektálása	17
3.6. Elektronikus orr, mint az élelmiszervizsgálat új eszköze	19
3.6.1. Történelmi áttekintés	19
3.6.2. Műszaki háttere	20
3.6.3. Az elektronikus orr felhasználhatóságának területei	21
4. Anyag és módszer	23
4.1. Anyagok	23
4.1.1. Alapanyag (málnaszörp)	23
4.1.2. Kísérletekhez használt poloskák tartása és takarmányozása	23
4.2. Mintaelőkészítés	24
4.2. Elektornikus orr (Heracles Neo 300 ultra-fast GC analyzer)	24
4.3. Kiértékeléshez használt statisztikai módszerek	27
4.3.1. Korreláció analízis	27
4.3.2. DFA – diszkriminancia függvény analízis (discriminant factor analysis)	27
4.3.3. PLS-R - részleges legkisebb négyzetek regresszió (partial least squares regression)	28
4.3.4. PCA – főkomponens elemzés (principal component analysis)	28
5. Kísérleti eredmények és kiértékelésük	30
5.1. A poloskára jellemző vegyületek	30
5.2. Korreláció analízis értékelése	32
5.2.1. MXT-5	32
5.2.2. MXT-1701	33
5.3. Főkomponens analízis értékelése	34
5.4. DFA értékelése	35
5.5. PLS-R értékelése	37
5.6. Kiemelt szenzorokon végzett vizsgálatok	41

5.6.1.	Tridekán (3D) az MXT-5 oszlopon	43
5.6.2.	Tridekán az MXT-1701 oszlopon.....	44
5.6.3.	T2D az MXT-5 oszlopon.....	46
5.6.4.	T2D az MXT-1701 oszlopon.....	48
6.	Összefoglalás	52
	Melléklet.....	56
	Köszönetnyilvánítás	62

1. Bevezetés

Az illatoknak, mint érzékszervünkre ható tulajdonságnak nagyon fontos és jelentős szerepe van az élelmiszeriparban. A mindennapokban folyamatosan ingerek érnek bennünket. Ezen folyamatos ingerek közül táplálkozás közben az ízhatás mellett talán a szagok, illatok a legfontosabb ingerek. Egy finom fahéjas almáspite valószínűleg látványnak sem rossz, de már akkor is érezzük kellemes illatát amikor még nem is látjuk. A romlott étel szaga pedig azonnal figyelmeztet minket a veszélyre, pedig még nem is ettünk bele az ételbe. Éppen ezért az illatanyagok objektív műszeres vizsgálata egyre több, sokszor még ismeretlen lehetőséget nyújt a szakemberek számára. A málnaszörp mátrixban vizsgálom a poloskák szag anyagért felelős vegyületeket, növelve annak koncentrációját addig míg a műszeres vizsgálatok kimutatják. Célom az volt, hogy megtaláljam azt a maximális küszöbértéket mely mellett még nem érzékelhető a vegyület a málnaszörp koncentrációban. Ezzel járulva hozzá a termék jobb és tisztább létrehozásához, melyet magasabb minőségben lehet eladásra kínálni.

Már az 1920-as években Zwaardemaker és Hogewind (Zwaardemaker & Hogewind, 1919) munkássága nyomán készültek aromavizsgálatok, és az 1980-as években Parsaud és Dodd (Persaud & Dodd, 1982), továbbá Ikegami és Kaneyasu (Ikegami, Kaneyasu, Yamada, & Ai, 1987) munkája alapján elindult az intelligens szenzorral szerelt elektromos orr tervezése. Ma már elérhetők ezek a készülékek, túlnyomó részt gázok elemzésére és erősen illékony anyagok komponenseinek szétválasztására alkalmazzák. Ezekhez a műszerekhez tartoznak még különféle hardveres eszközök, melyek megkönnyítik az eredmények elemzését, leolvasását. (Bázár, Tóth, & Romvári, 2018)

A növények védelme érdekében rendkívül fontos, hogy időben észrevegyük, a megjelenő kórokozók és kártevők jelenlétét. Ugyanis, ha még időben lokalizáljuk akkor meg lehet előzni a fertőzés tovább terjedését. A növények kórokozóinak anyagcseréik során olyan másodlagos anyagcseretermékeket, illékony szerves vegyületeket bocsátanak ki amelyek vegyületeit azonosítani lehet az elektronikus orr segítségével. A készülék segítségével akár már akkor megállapítható egy növény fertőzöttsége amikor még meg sem jelentek rajta a tünetek. Ebből látható, hogy azon az elven működik, mint ahogy mi megérezzük a finom

almáspite illata ahogyan közeledünk felé annak ellenére, hogy még nem is látjuk. Tehát az elektronikus orr fel erősíti ezen készségünket.

A kórokozók és kártevők időben történő detektálásán kívül számos más területen alkalmazható az aroma elemzés technológiája, például:

- Új termék fejlesztése, minőségmegőrzési idő vizsgálata
- Technológiai folyamatok megváltoztatása, körülményeinek vizsgálata
- Ismeretlen alkotóelemek vizsgálata
- Betegségek meghatározása
- Bűnügyi nyomozások segítése

Dolgozatomban a bogyósgyümölcsök azon belül is a málna termékeken a Barna márványpoloskák által okozott károkat vizsgáltam. Ezek a kártevők Kelet Ázsiából származó hazánkban idegenhonos rovarok, melyek az utóbbi években már hatalmas károkat okoztak az apró gyümölcs termesztésben. A poloskák a megváltozott, sokkal enyhébb időjárásnak köszönhetően szaporodtak el ennyire hazánkban is. Sok kertész inkább vegyszeres írtással próbálkozik a poloskák ellen, ez persze nem a leghatásosabb, hiszen ez a kártevő főként a terméseket szívogatja, ezért a közvetlenül érett gyümölcsöket mielőtt betakarítják már az ilyen vegyszerekkel nem lehet biztonságosan kezelni, mert féltő, hogy a gyártó által megadott várakozási időket már nem lehet tartani. Az ázsiai márványospoloska a szűrő-szívó száj szervével táplálkozik, ennek eredményeképpen a gyümölcsök felületén apró gödrök jelennek meg és a levelek pedig pöttyösödni kezdenek, végül a termés fejlődése lelassul és fogyasztatlanná, eladhatatlanná válik. Ezzel évről évre egyre nagyobb károkat okoznak a mezőgazdaságban. A következőkben a poloska szaganyag hatására bekövetkezett elváltozásokat vizsgáltam Heracles Neo elektronikus orr készülékkel

Munkám során a málna extraktumának felhasználásával vizsgáltam, hogy mi az a maximum küszöbérték, és mi alapján célszerű meghatározni, amely nem rontja a termék minőségét, illetve milyen értékek alá kell lemenni amellyel már érezhetően javul a termék minősége. Ehhez megkerestem melyek azok a főbb vegyületek amelyek felelősek a málna illatáért. Az általam végzett vizsgálatok során ezeket a vegyületeket fogom mérni és összehasonlítani.

2. Célkitűzés

Szakdolgozatomban elsősorban a málnakészítmények előállítása során előforduló, betakarításból származó káros illékony vegyületek vizsgálata volt a fő célom. Ehhez HERACLES e-orr készüléket alkalmaztam.

Munkám során az alábbi főbb célokat fogalmaztam meg:

1. Poloskaszagért felelős aromaprofil detektálása Heracles e-orr készülékkel
2. A poloska aromaprofil ismeretében különböző hígítású minták (szaganyaggal dúsított, szaganyag mentes) elkülönítése
3. Poloska aromaprofil különböző vegyületeire az e-orr rendszer érzékenységének meghatározása, amennyiben lehetséges, a legkisebb koncentrációban kimutatható vegyület megnevezése, amely a poloska jelenlétére utal a mintában.
4. Az aromaprofil vegyületek összehasonlítása aszerint, hogy melyikkel lehet legpontosabban mérni a poloska koncentrációt a málnaszörp mátrixban.
5. A kutatás továbbfejlesztésre opciók, jövőbeli tervek és lehetőségek vázolója az eredmények tükrében.

3. Irodalmi áttekintés

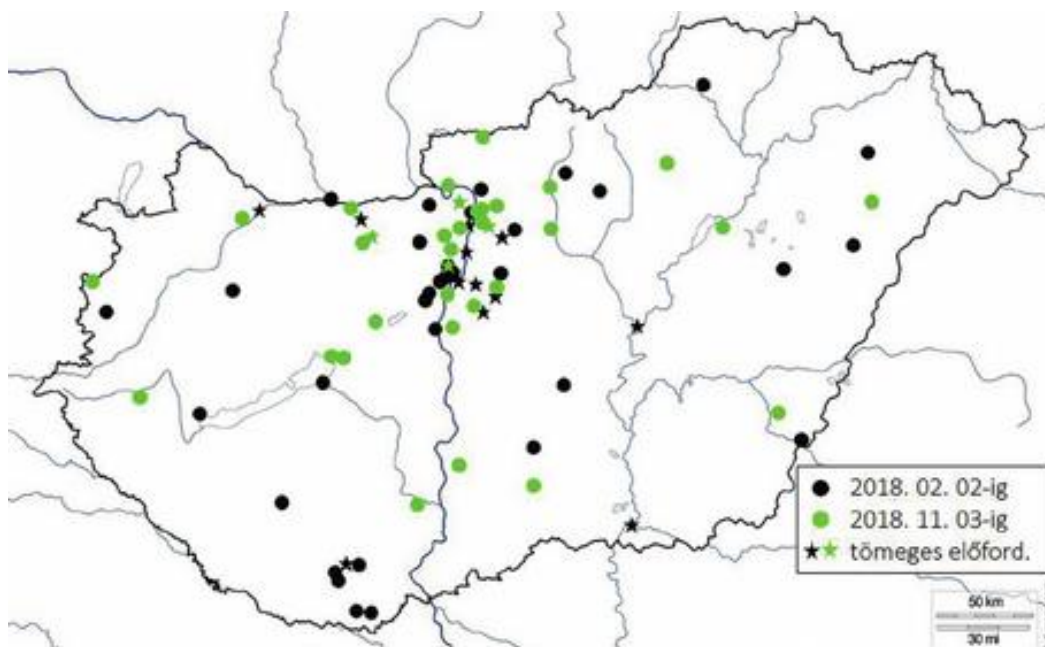
3.1 Ázsiai márványpoloska származása előfordulása hazánkban

A Barna márványpoloskák bevándorlása és megtelepedése Európában egy természetes folyamat, amelyet az emberi tevékenység segített elő és ez manapság erősen fel is gyorsult. A poloskák hozadékként kerültek új élőhelyekre, ahol számos nehézséggel néznek ugyan szembe mégis nagymértékben jelentenek kihívást az őshonos ökoszisztémák tagjainak. Európában élő a legtöbb ilyen, fitofág rovar Ázsiából és Észak-Amerika területeiről származik eredetileg. Az utóbbi években a selyemfényű puszpángmoly (*Cydalima perspectalis* Walker), a foltösszárnyú muslica (*Drosophila suzukii* Matsumura) és a barna márványpoloska vagy márványos poloska (*Halyomorpha halys* Stal) jelentek meg nagyobb számban. Az utóbbi poloska viszont csak egy az elmúlt években Európába azon belül pedig Magyarországra érkező újonnan megfigyelt rovarok közül, melyek megjelenése több területen is jelent kockázatot (pl.: az őshonos növényállományra, kultúrnövényekre, illetve az elmúlt pár évben a lakosság napi életét is rendkívüli módon zavarja. (Vétek, 2019) Ez a faj Ázsiában, azon belül is Kínában, Japánban, Koreában és még Tajvanon is őshonos. Az itt élő különböző gyümölcsfák és szántóföldi növények károkozójaként ismerik.



1. ábra: Az ázsiai Márványpoloska imágója (Vétek, 2019)

Magyarországon a lakosság főleg az ember által épített helyeken találkozik a velük, mivel azok ősszel a hűvös idő beálltával telelésre alkalmas zugokat keresnek, és ilyenkor nagy tömegben lephetik el a különböző épületeket. Bár más adatok szerint a faj jobban kedveli a természetes környezetet, ahol különböző fák kérge alatt, és azok avarjában találnak téli menedékre. A tél elmúltával, amint az időjárás újra melegebbé válik, a telelőhelyhez közeli területeken keresnek maguknak táplálékot. Főleg a fás szárú növényeken, de a petéiket is ezeken helyezik el. Ezek a növények, gazdaságilag jelentősek, köztük is a gyümölcs, erdei és díszfákon, zöldségféléken, valamint szántóföldi növényeken telepednek meg de gyomnövényeken is megfigyelték már táplálkozó egyedeiket.



2. ábra: Az ázsiai Márványposzka előfordulása Magyarországon 2018 adatok alapján (Ősz, Szanyi, Magyar, & Nagy, 2021)

Bár táplálék növényeiben, életformájában és fejlődésében számos kutatás jelent meg máig addig kevésbé vagy egyáltalán foglalkoztak a környezetének biológiájával, különösen magyar viszonyaink között. Így ez nem kellően ismert terület, annak ellenére, hogy már több mint egy évtizede élnek hazánkban. Az ellene való hatékony védekezéshez folytak már vizsgálatok. Egy hazai kutatás 2019 novemberétől 2020 áprilisáig vizsgálta az ázsiai márványosposzka potenciális természetes és mesterséges telelőhelyeit kategóriákba sorolva azokat, illetve a “kitavaszkodást” imitálva megállapították, mely egyedek telelése volt sikeres, avagy sikertelen, ezt az arányt nemenként és a populációra egyaránt megadták, vizsgálták, hogy a méretbeli különbségek szignifikáns előnyt vagy hátrányt jelentenek-e az áttelelésben. A tanulmány szerint a nőstények és a nagyobb egyedek telelése sikeresebbnek bizonyult szemben a hímek, és a kisebb egyedek telelésével szemben. A telelőhely állapota azonban nem befolyásolta a telelés sikerességét. (Ősz, Szanyi, Magyar, & Nagy, 2021)

3.2 Elterjedésük gazdasági jelentősége

Ázsián túl már számos földrészre eljutott és igen nagy számban jelen van a barna márványpoloska. Ázsiából különböző kereskedelmi szállítmányokkal együtt utazott be először az Egyesült Államokba, majd Európa különböző területeire. Nem csak élelmiszer termékekkel vagy növényekkel érkezhettek, hanem bármilyen más termékkel, áruval. Ezekben az országokban már nagymértékű mezőgazdasági károkat okoztak az elmúlt években. (Vétek, 2019) Egy 2017-es kutatás szerint az Amerikai Egyesült Államok egyes területein már ellenőrzik az elterjedés mértékét annak érdekében, hogy a gyümölcsökben és egyéb növényekben korlátozni tudják a károsítást. Ehhez megelőző intézkedéseket hoztak és laboratóriumi körülmények között vizsgálták milyen lehetőségekkel védekezhetnek ellene. Ezek a lehetőségek többnyire különböző rovarölő szerek bár ezek használata sem kielégítő és a termés beérésekor különösen veszélyes (Kuhar & Kamminga, 2017).

Bár a poloskák egyáltalán Magyarországon sem ismeretlen rovarok, összesen nagyjából 900 faj él hazánkban, ebből az ázsiai vagy barna márványpoloskák első példányait körülbelül 2013 őszén vették észre először Budapesten. A hazánkba érkezésük körülményeiről viszonylag keveset tudunk, a legvalószínűbb feltételezésnek az tűnik, hogy távol-keleti turisták hurcolták be a poggyászaiba rejtőzve. Magyarországi életmódjuk részleteiről még nagyon kevés adattal rendelkezünk, de azt tudni lehet, hogy egy két nemzedékes fajról beszélünk, melyeknek nagyjából 15-35°C szükséges a kifejlődéséhez. A rövidebb ideig tartó fagyokat is képes elviselni, amihez az utóbbi évek hazai telei megfelelőek. Az ázsiai márványpoloska rendkívül sok tápnövényű rovar melyek nagy része gazdaságilag jelentős termesztett növény. Ezek között van gyümölcs, szántóföldi növények, de lehetnek dísnövények is. Előnyben részesítik a növények termését és ezekből szívogatják a nedvességet. Ennek következtében a növény megsérül és kívül és belül is elszíneződés jelentkezik, melyet szövetnekrózisnak nevezünk. A károsítás során nagy mennyiségi és főként minőségi kár keletkezik. Ezeken a károkon túl baktériumokat és élesztőgombákat is eljuttat az egyik növényről a másikra, mely további károkat okozhat. Így ebből látható, hogy a poloskák közvetve főként a kereskedelemben okozzák a legnagyobb kárt hiszen az általuk megkárosított gyümölcsök és egyéb növények eladhatatlanná válnak. (Vétek, 2019)

A barna márványpoloskának létezik természetes ellensége mely a szamuráj darázs, ami egy parazitoid faj, a poloskák petéiből kelnek ki utódjaik. A szamuráj darázs megöli a gazdatestet, vagyis annak petéjét tehát csak addig hasznos számára az áldozata, amíg lárvaállapotából kifejlődik. A mindössze 2mm szamuráj darázs felkutatja a poloskák tojásait és egy döféssel rakja petéjét a poloskáéba, így gondoskodik utódjának élelmezéséről. Egyes Amerikában végzett kutatások szerint a szamurájdarázs képes megtámadni más fajokat is és a poloskák elleni védekezés mellett nem ismertek még egyéb körülmények így a természet egyensúlyának helyreállítása helyett katasztrófát is okozhatnak. Így csak komoly kutatások után lehetne alkalmazni ezt a fajta biológiai növényvédelmet. (Agrárszektor.hu, 2020)

A poloskák okozta szennyezés a feldolgozóipart is nagymértékben érinti. A termékek minőségének romlása a poloskák magyarországi elterjedésével emelkedett. Habár emberre nézve egészségkárosító hatása nincs, de élvezeti értékét rontja és vizsgálatok nélkül a termékek minősége bizonytalan és nagymértékű vevői elégedetlenséget okoz. Ezzel pedig a gyártók számár jelentős bevétel kieséseket okozhat. A gyártás közbeni minőség ellenőrzése pedig bizonytalan. Megfelelő stabil ellenőrzéshez műszeres analitikai vizsgálatokra van szükség.

3.3 Poloskák elleni védekezés

Amerikában a 90-es évek végétől olyan nagymértékben okoztak gondot a mezőgazdasági kártevők (azon belül is a barna márványpoloska), hogy többféle tervezett vegyszeres írtást végeztek ezeken a területeken. Nem tudtak kellően irányítottan védekezni ezekkel a módszerekkel így olyan kísérletekbe kezdtek melyekben 35 különböző rovarírtó szert vizsgáltak szabad terepen Ázsiában és laboratóriumi körülmények között is. A rovarírtószerekről (klórozott szénhidrogének, szerves foszfátok, karbamátok, piretroidok, neonikotinoidok, a fenilpirazol-fipronil és kombinációi) egy összefoglaló elemzést készítettek. A vizsgált szerek közül kettőt találtak megfelelőnek melyekkel hatásosan lehet védekezni a poloskák ellen. Az ázsiai terepen végzett vizsgálatokat laboratóriumokban is elvégezték a vegyszerekkel kezelt növényeket ketrecbe zárták a poloskákkal együtt. Az eredmény így is az lett, hogy a vegyszerek nagy részének nem volt meg a kellő hatékonysága a rovarok ellen ezért az Egyesült Államokban az elmúlt évek során további vizsgálatokat is

végeztek szabad földön és laboratóriumi körülmények között is. A leghatékonyabbnak a piretroidok bizonyultak, mint például a béta-ciflutrin, a bifentrin, permetrin, fenpropatrin, lambda-cihalotrin, zéta-cipermetrin, valamint neonikotinoidok, például dinotefurán, klotianidín, tiametoxám és karbamátok. Ezek a rovarölőszerek viszont széles spektrumú szerek melyek nemcsak a poloskákat, hanem a beprozó rovarokat is megöli. Így pontos tervezésre van szükség, hogy ne okozzanak a mezőgazdaságban még nagyobb károkat. Ezért van szükség a permetezés pontos tervezésére és a határpermetezésre mint ellenőrzött tevékenységre. (Kuhar & Kamminga, 2017)

Magyarországon is mint a világ más területein, ahol a poloska invazív rovarnak számít egyre több kutatást végeznek a védekezést illetően. A nem szelektív rovarirtó szerek használata a jól felépített növényvédelmi programokat tönkre tették, mint például az almaültetvényeken, ha virágzás után a poloskák ellen alkalmaztak nem szelektív rovarölő vegyszereket akkor ennek következtében a pajzstetvek és a vértetű elszaporodása volt tapasztalható. Több kísérletet végeztek és vizsgálták a káliszappan, azadirachtin, piretrin, vagy egyéb ásványi anyagokat, mint például alumínium szilikát vagy kaolin használatát. Keresték a vegyszereken túl élőhelyeiken azokat a ragadozókat és parazita rovarokat, amelyek a poloskák tojásait, lárváit, imágóit ritkítják.

Az ökológiai gazdálkodásokban egy vegyszer használatát javasolták, ami piretrin hatóanyagú, ezt is engedéllyel és évente maximum kétszer.

Az engedélyekről, hogy hol és milyen növénykultúráknál használható a NÉBIH oldalán lehet információt találni. A káliszappan, mint növényvédőszer a kiskertekben alkalmazhatjuk ezt a szert készen pumpás kiserelésben is kaphatjuk. Ez a szer nem hoz teljes megoldást csak a lágy testű rovarokat, köztük is a levéltetveket továbbá a levelek felületén megtapadó petéket és lárvákat gyéríti. Ehhez hasonló hatásokat válthatnak ki a különböző olajat tartalmazó termékek, ilyen lehet például a paraffinolaj tartalmú vegyszer a Vektafid illetve a narancsolaj tartalmú PrevB-2 is. A kaolin alapú permetszerek hatása összetett, egyrészt többnyire abban az időszakban használják, amikor a növényt már védeni kell a hőtől és a napégéstől, és a növény felületére kijuttatott kaolin réteg mellékhatásként riasztja és táplálkozásában zavarja a poloskát. Ugyanakkor más, kaolin alapú termékeket, kisebb dózisban elsősorban napégés ellen alkalmazzák. Kis kertekben, üvegházakban és fóliákban,

ahol kisebb a terület ott növényvédő háló alkalmazása javasolt. (Ökológiai Mezőgazdasági Kutatóintézet, 2020)

A rovarok ellen jelenleg csak a rovarirtószeresek jelentik az egyetlen módszert az irtásra, a kutatók azonban már foglalkoznak egyéb alternatív eszközök fejlesztésével. A szakértők ma még nem ismerik a poloskafajok magyarországi természetes ellenségeit. Az MTA ATK Növényvédelmi Intézet kutatói többek között azzal is foglalkoznak, hogy a márványospoloska parazitáit megtalálják, mivel ezek az élősködők oldhatják meg a populációk nagymértékű csökkentését. A kutatók emellett szeretnék a környezetbarát gyérítési módszereket is megtalálni, melyhez a jellegzetes telelő helyeiket modellezzik melynek célja, egy egyszerű megsemmisíthető csapda kifejlesztése. A kutatók azt is próbálják megtalálni, hogy melyek a rovarok elsődlegesen kedvelt növényei. (Kontschán, 2018)

„Ez azért lényeges, mert van esély arra, hogy az értékesebb növényeink közé olyan számunkra kevésbé értékes növényeket ültessünk, amelyekre inkább át tudjuk csábítani a poloskákat” (Kontschán, 2018, p. 1)

Több kutatásban is foglalkoznak a poloskák azon belül a márványpoloskák irtásával. Mivel Magyarországon a márványpoloskák nem képzik a tápláléklánc részét, ezért irtásuk megengedett. A Magyar Agrár és Élettudományi Egyetem növényvédelmi kutatólaborjában olyan csapda kifejlesztésén dolgoznak amellyel egy helyre lehetne csalogatni a poloskákat, továbbá szigetelések fejlesztésén is dolgoznak, hogy ajtókon és ablakokon is megfelelően ki tudják zárni a rovarokat. Jelenleg nagyrészt találnak rést amin bejuthatnak ami megkeseríti az emberek életét kiváltképp ősszel. Az eddigi megfigyelések és tapasztalatok során a 7 mm-nél kisebb lyukakon és a 3 mm-nél keskenyebb réseken nem tudnak átjutni. Ennek figyelembevételével tudunk megfelelően védekezni ellenük. (Mezőfi, 2019)

3.4 Szag anyagok és aromák

A rovarok osztályába tartozó poloska védelmi mechanizmusába tartozik az elviselhetetlennek számító bűz. Ezt a nagyon is jellegzetes szagot egy aldehideket tartalmazó zsíros váladék okozza, ez a rovarban a tor legalsó területén található bűzmirigyben termelődik. Ha veszélyt érez akkor ez a folyadék kilökődik a testéből, abból a célból, hogy elriassza a támadókat, ragadozókat. Mivel a váladék nagyon sűrű koncentrátumban van jelen,

egy kisebb sérülés vagy egy érintés hatására is nagy mennyiségben kerül a levegőbe. Mindemellett ez a váladék a különböző baktériumok fertőzése ellen is védelmet nyújt a gazdájának. A szagok felfogására szolgáló receptorok az orrunkban található szaglősejtek. Ezek mellett az orrnyálkahártyán nyálkatermelő mirigyek is találhatóak, melynek váladéka tartja nedvesen az orrunkat. Ebben a nyálkában feloldódnak a beszívott szaganyagok és a szaglősejteket ingerlik és az agyban szag érzetet keltenek. Akkor érezzük a szagokat, ha a szaganyag illékony vagy különböző funkciós csoportokat tartalmaz, mint például (SH, SR, CHO, CO). A poloska orrfacsaró bűzét okozó formaldehyde képlete HCHO . A szag érzetet befolyásolhatja az illatanyag koncentrációja, az egyén szubjektív jellemzői és vannak olyan vegyületek melyek nagy koncentrációban rendkívül bűdösek, de erősen hígítva kellemesek. Mivel a poloska szaganyagát okozó vegyület nagy koncentrációban kerül a levegőbe így mindig kellemetlen, elviselhetetlen szagot kelt. (Szederjesi, 2014) Ez nagymértékben befolyásolja a termékek minőségét melyeket poloskával fertőzött gyümölcsökből készítenek. Minél nagyobb a koncentráció annál élvezhetetlenebbé és eladhatatlanná válik a termék jelen esetben a vizsgálatom tárgya, málnaszörp.

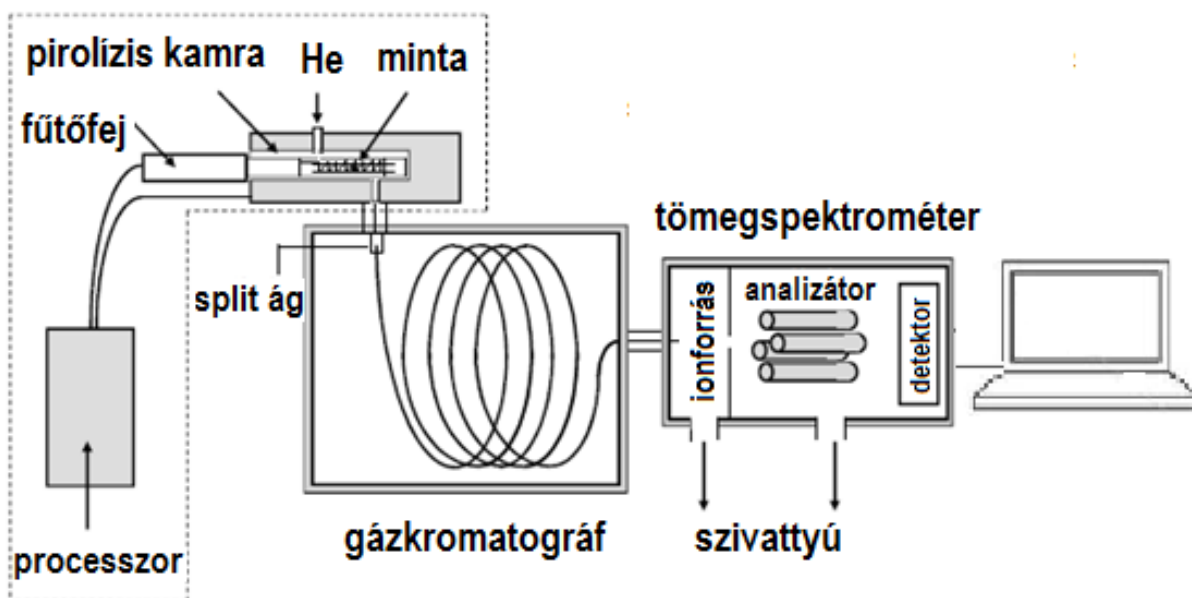
Az aroma tulajdonképpen jelentheti az illatot-szagot, a fűszert vagy magát a parfümöt, a szó eredete görög. Általánosságban egy kémiai kölcsönhatás révén illat, vagy íz jelenlétére utal. Így az élelmiszer aromája az, amit érzünk fogyasztás közben illatot és ízt befolyásolhatja számunkra a termék minőségét. Ezek az illékony szerves összetevők a már fentebb leírt vegyületek melyeket megfelelő koncentrációban mérni lehet. Ezekkel a mérésekkel pedig különböző a termékekre jellemző információt lehet gyűjteni melyek az élelmiszer sajátosságait határozzák meg. Még manapság is a legtöbb esetben ezeket a vizsgálatokat hagyományos módon az emberi érzékszervekkel vizsgáljuk. A modern gyorsuló világunkban viszont egyre nagyobb igény jelentkezik olyan módszerekre melyeknél a minták előkészítése és a vizsgálatra fordított idő is egyszerűbb, gyorsabb és hatékonyabb. Ezeken felül az emberi orr nem tud minden összetételt és koncentrációt megkülönböztetni, így ezek a hiányosságok különböző műszerekkel egybeépített receptorokkal segíthetik a kutatók, szakemberek munkáját. (Farkas & Dalmadi, 2013)

3.5 Szag anyagok és aromák detektálása

Az aromák mérésére többféle eljárás létezik, a legnépszerűbbeket ismertetem. A legismertebb és talán legnépszerűbb analitikai eljárások a GCO és GC-MS eljárások.

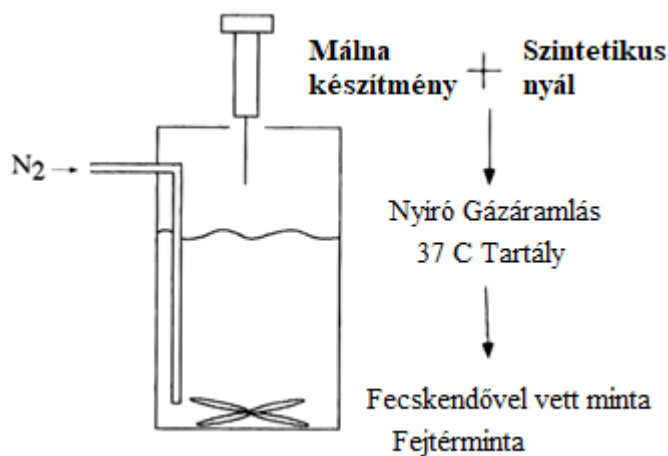
Egy szenzoros elemző műszer érzékenysége sokszor nem tud lépést tartani az emberi orral. Ezért az aromák egyes alkotóinak meghatározásához összetett mérési elveket használunk a gázkromatográfiás vizsgálat után, egy beszívó nyíláson keresztül a mérést végző személy maga vizsgál. Ez a technika mely más néven az olfaktometriás gázkromatográfia, vagyis a GCO. Az eljárás egyik hátránya, hogy szükséges a szakképzett vizsgáló személyzet, vagyis fontos az emberi tényező. Ennek a módszernek az eredményét egy műszer és az emberi érzékelés összetétele határozza meg.

A másik szintén népszerűbb technológia a GC-MS, vagyis a gázkromatográfiás berendezés egy tömegspektrométerrel való összekötése. Az első fázisban gázkromatográfiás elválasztás történik, majd az elválasztás után a minta az ionforrásba kerül, ami ionokat hoz létre és továbbítja azokat az analizátorba amely fajlagos tömeg szerint választja szét az ionokat. A létrejött tömegspektrumból következtetni tudunk a kiindulási anyagok szerkezetére. (Bak, 2011.) Ennek a módszernek a legfőbb hátránya, hogy aránytalanul drága, és ezzel a műszerrel az egyes minták mérési ideje is igen hosszú. Előnyei: a nagy érzékenysége, a rendkívül kis mintaigénye és kiterjedt alkalmazási területei (Hegedűs, 2012).



3. ábra: GC-MS készülék vázlatos felépítése (Keresztes, 2015)

Egyetemünkön is végeztek GC-MS-sel történő vizsgálatot a poloskák aromaanyagaira vonatkozóan. Farkas Bence, szakdolgozatában az ázsiai márványospoloska bűzanyagának bűdös szagáért felelős vegyületét (transz-2-decanal) vizsgálta bor mátrixban gőztér analízissel, GC-MS készüléssel. A GC-MS készülék hőmérséklet paramétereit a bűzanyagra adott válaszjel intenzitására és a csúcs megfelelő alakjára optimalizálta. Ehhez szükség volt a kolonna előtt elhelyezkedő inlet, a kolonna kezdeti és maximális hőmérsékletének, valamint a felfűtési sebesség meghatározására. Megvizsgálta, hogy a bor modell-oldatokat hogyan befolyásolja a T2D (poloska bűzanyag), megállapította, hogy az etanol nem zavarja a mérést, illetve az optimális mintavételi időt 15 percben rögzítette. Megemlíttet lehetséges további kísérleteket a tanulmány továbbfejlesztésére, ilyen lehet a mérőműszer teljesítményjelzőinek meghatározása valamint eltérő SPME szorbens szállal történő vizsgálat (Farkas B. , 2021). Az általam is vizsgálni kívánt málna aromákat már egyéb okokból vizsgálták GCO eljárással is, amit egy retronazális aroma szimulátorral (RAS) kombináltak. Mintákat állítottak elő 37°C-on és ezeket elemezték. A különböző termékeknek mérték a szaghatékonyágát, más szag aktív vegyületekkel szemben. A legerősebb aroma a vizsgálat során a friss málnában voltak mely a melegítés során tovább fokozódott. (Acree & Roberts, 1996)



4. ábra: Fecskendős mintavételi eljárás RAS szimulátorhoz (Acree & Roberts, 1996)

Méréseim kialakításának tervezésekor jó iránymutatás volt a következő kutatás. Kovács Zoltán, Bodor Zsanett és munkatársai kutatásuk során Svéd kutatók mérését vették alapul majd további méréseket végeztek, nyomonkövették a joghurt erjedését az általam is

használt a Heracles Neo 300 ultra-fast GC készülékkel, kiegészítve közeli infravörös spektroszkópiával. A tejiparban jelentős szereppel bírnak a starter kultúrák, meghatározzák az erjesztett tejtermékek ízét, aromáját és állagát is. A tanulmány célja osztályok kidolgozása 15 különböző *Lactobacillus bulgaricus* baktériumtörzs megkülönböztetésére, azok probiotikus aktivitása szerint, a tej erjesztésének különböző időpontjaiban, mérték a pH változásának monitorozásával. A munka során sikerrel határozták meg a joghurtfermentáció körülményeire legérzékenyebbnek bizonyuló baktériumtörzseket, illetve az elektronikus orr néhány érzékelője által mért joghurtban található specifikus aromákhoz kapcsolható vegyületeket, egy adatbázis segítségével. A tanulmány előremutató célja modellek kidolgozása, és az e-orr segítségével a baktériumtörzsek néhány mikrobiológiai jellemzőinek gyors nyomonkövetésére és előrejelzésére az erjedés során keletkező főbb aromakomponensekre, amely segítségével szolgálhat a savanyított tejtermékek minőségellenőrzésében. (Bodor, et al., 2020)

3.6. Elektronikus orr, mint az élelmiszervizsgálat új eszköze

A műszeres érzékszervi elemzéshez az elektronikus orr gyors és objektív eszközként szolgál. Az elektronikus orr egy mesterséges érzékelőkkel felszerelt analitikai műszer, amely az élelmiszerek illékony vegyületeinek kimutatására szolgál. Az elektronikus orr működése vegyszermentes és ezáltal költséghatékony és veszélytelen. A minták előkészítése nem igényel hosszú időt és egyre több területen tudják a szakemberek alkalmazni.

3.6.1. Történelmi áttekintés

A 80-as években írtak róla először a szakirodalomban, először a szagok besorolásánál Persaud és Dodd (Persaud & Dodd, 1982) írta le első változatát. A 90-es évek végén és a 2000-es évek elején jelentek meg az első alkalmazható műszerek. Elsőként a francia Alpha M.O.S. Fox Intelligent Nose készülék, majd az angol Neotronics Scientific e-Nose és az Aromascanner berendezéseit használták. A magyarországi kutatásokban is megjelent a 90-es évek végén ezeknek az eszközöknek a használata, melyről Kaffka Károly és Farkas József számoltak be először 1999-ben. (Kaffka & Farkas, 1999) A műszerekkel szemben támasztott követelmények egyike az volt, hogy míg az emberi orr a különböző alkotójú vegyületeket egy

elegyként kezeli, de az elektronikus orr képes ezeket az alkotókat megkülönböztetni (Farkas & Dalmadi, 2013). A szilárdtest gázszenzorokat már több mint húsz évvel ezelőtt kezdték érzékelőként használni. Az első felhasználás óta azért több változáson, fejlesztésen ment keresztül míg a mai szenzor lett belőle. Ez hogy egy szenzor egy komponens legyen még a kezdetben nem tűnt valóságosnak még a kutatók körében sem. Az eredmények azonban az elmúlt tíz évben azonban bebizonyították, hogy ez az elképzelés megvalósítható és azóta számos területen alkalmazták már. A Persaud és Dodd (Persaud & Dodd, 1982) szerinti első leírás az EN ami a szagok besorolására alkalmas koncepciót vázolta. Az EN név az emlősök szaglószervéhez való hasonlóságból ered ami a kémiai érzékelősor alapját képezi. Az eredeti alapmodell lényege az volt, hogy egyes illatokat szolgáltató molekulákat eltérő receptorokhoz kötnék. A 25 éves kutatási háttér ellenére a biológiai receptorok és az e-orr szenzorai közötti különbségekből adódóan az emberi orr és az e-orr összehasonlítása mai napig csak jól meghatározott vegyületek esetében realitás (Röck, Barsan, & Weimar, 2008), munkám során, mivel nagyobb spektrumot vizsgáltam, nem jöhetett szóba ez a fajta összehasonlítás.

3.6.2. Műszaki háttere

A műszerben lévő szenzorok anyaga három csoportra különíthető el, ezek a biológiai anyagok melyek a fehérjék és enzimek továbbá a szerves kristályos vagy poli-kristályos anyagok melyek a félvezetők, valamint a szerves anyagok és polimerek,. A szerves kristályos szenzorokat alkalmazzák a legnagyobb számban az élelmiszerek vizsgálatára. A szerves kristályos szenzorok lehetnek félvezető fém- oxidok vagyis MOS szenzorok, a másik a félvezető fém-oxidok vagyis MOSFET szenzorok, továbbá a szerves polimerek, amik a CP szenzorok de nevezzük őket piezoelektromos kristályoknak is. A legtöbbet használt a MOS és MOSFET szenzorok, hiszen ezek függése a legkisebb a pH és a hőmérséklet ingadozásától és a nedvességtől (Pádúa , 2019). A szenzorok révén lesz hasonló az elektronikus orr az emberi szagló rendszerhez, hogy még nagyobb legyen a hasonlóság egy készülékben több különböző szenzortípusokat alkalmaznak egyszerre. Így próbálják meg elérni a legnagyobb hatékonyságot. Ugyanakkor létezik hátránya is, hogy a több szenzor átfedéssel rendelkezik mely különböző vegyületcsoportokra érzékeny érzékelők alapján pontos vegyület beazonosítás nem képes végezni, vagyis egy teljes komponens térkép nem állítható elő (Pádúa

, 2019). Az illatmintákat úgy tudjuk összehasonlítani a szenzorok válaszainak komplex rendszerével, hogy objektív eredményeket kapunk. A mérési eredményeink kiértékeléséhez továbbá az információk kinyeréséhez pedig többváltozós statisztikai rendszerek adnak segítséget. A későbbiekben alkalmazott statisztikai módszereket az 5.2 fejezetben ismertetem.

3.6.3. Az elektronikus orr felhasználhatóságának területei

Az elektronikus orr az elmúlt két évtizedes használata és fejlesztése során, már számos területen használták. Az élelmiszeriparon kívül számtalan felhasználhatósági köre létezik, például: kozmetikumok tesztelésére, hatósági vizsgálatokra vagy biológiai mérésekre. Az élelmiszeriparban a nyersanyagok és a késztermékek minőségellenőrzésére, eltarthatóságuknak vizsgálatára, vagy a felhasználás és tárolás közben lejátszódó biokémiai folyamatok megfigyelésére továbbá a hamisított élelmiszerek beazonosítására is használható. Az élelmiszeripar mezőgazdasági oldalán pedig a fajták azonosításra, a termék frissességének és érettségének nyomon követésére vagy a fertőzöttség megállapítására is használható. Az elektronikus technológiák mai kifejlesztett alkalmazásai az érzékelők tervezésben, a szoftverek fejlesztésében, továbbá a legújabb áramkörök tervezésében értek el sikereket. Az új és innovatív e-orr szenzorjai már különböző észlelési mechanizmusokon alapulnak. Az új elektronikus orrok már több előnyt biztosíthatnak számtalan kereskedelmi iparág számára is, ideértve az élelmiszeriparon kívül a mezőgazdasági, biológiai, kozmetikai, környezetvédelmi, katonai, gyógyszeripari, és egyéb tudományos kutatási területeket. Az új és innovatív fejlesztések javították a termékek tulajdonságait, biztosították az egyre magasabb színvonalú minőséget. Egy területen még nem kifarrott a technológia még nincs olyan elektronikus orr, amely a különböző gázmintatípusokat megfelelő hatékonysággal képes lenne beazonosítani vagy megkülönböztetni. Az elektronikus orr működésének jósága egy adott területen lévő alkalmazása nagymértékben függ az érzékelők működési feltételeitől és a vizsgálandó minta anyagától. Az elektronikus orr kiválasztásánál tehát vannak olyan alapvető szempontok, melyeket egy adott alkalmazás határoz meg, ilyenek a szenzor tömbök melyeket egy készülékben helyeznek el. Ehhez az alkalmazhatósághoz meg kell határozni az egyes szenzor tömbök érzékenységi szintjeit, határait és azokat az anyagokat melyek valószínűleg jelen vannak a vizsgált mintában. Ezek a legfontosabb kiválasztási és üzemeltetési előírások a

mindennapi gyakorlatban. Ezen felül pedig a műszer ára, a működési és karbantartási költségei és a hordozhatósága továbbá az egyszerű használata is a felhasználhatósági feltételek közé tartozik. Az elektromos orr működése azonban nem teljesen automatizált, csak az adatfeldolgozás és az elemzések. A mai fejlett technológiának köszönhetően vannak kombinált felépítésű elektronikus orrok azonban ezek működtetése nagyobb felkészültséget és képzést igényel, mint a hagyományos műszerek (Baietto & Alphas, 2009).

A vizsgálataimhoz elengedhetetlenül szükséges, hogy a poloska szaganyagán kívül meghatározzuk azt a vegyületet, amely a málna aromájáért, szaganyagáért felelős. A szakirodalom tanulmányozása közben a málna illatára vonatkozó vizsgálati eredményeket is találtam. A málna illata jellemzésére vonatkozó tanulmányban több különböző aromavegyületet vizsgáltak különböző málnafajtákban. A vizsgálat eredményeként elsősorban a Linalol és a Geraniol bizonyultak az illatért felelősnek. A linalol egy természetes terpénalkohol, amely többek között még a levendulaolajban is előfordul. A Geraniol pedig monoterpén alkohol mely a gólyaorr félékben is előfordul. A geránium olajnak is fő összetevője és előszeretettel használják parfümök összetevőjeként. A málna aroma vizsgálatához vegyületeket készítettek csapvízzel, amiben a málna ketonok csak etanol segítségével oldódtak. Tíz málnafajtát vizsgáltak meg és az alábbi táblázatban szereplő vegyületek voltak a legnagyobb mennyiségben az összehasonlításakor (Larsen & Poll, 1990).

1. táblázat: A legnagyobb koncentrációjú vegyületek tíz málnafajtában (Larsen & Poll, 1990)

Komponens neve	Koncentráció [$\frac{mg}{kg}$]	Illat/szaganyag karakterisztikája
Málna keton	1.09 – 4.20	Málna
α -ionon	0.72 – 1.81	Ibolya
β -ionon	0.55 – 2.32	Friss cédrusfa, Ibolya
Geraniol	0.30 – 1.93	Citromhéj
Linalool	0.01 – 0.92	Virágos, Citrusos
Benzil-alkohol	0 – 0.71	Édes, főtt cseresznye
Cisz-3-Hexanol	0.06 – 0.47	Frissen vágott levelek, fű
Acetoin	1.63 – 16.80	Vaj
Ecetsav	5.4 – 135.0	Ecet
hexánsav	0.4 – 19.3	Fullasztó, savanyú-édes

4. Anyag és módszer

4.1. Anyagok

4.1.1. Alapanyag (málnaszörp)

Dolgozatomban kereskedelmi forgalomban kapható málnaszörp mintával dolgoztam. A gyártó által feltüntetett adatok szerint a minta összetétele az alábbiak szerint alakult: ivóvíz, fruktóz-glükózsörp, kristálycukor változó arányban, gyümölcslevek: almalé 29% (sűrítményből), málnalé 4% (sűrítményből), arónialé 2% (sűrítményből), étkezési sav (citromsav), színező élelmiszer (feketerépale sűrítmény), aromák, színezék (antocián), tartósítószer (kálium-szorbát, nátrium-benzoát), Édesítőszer (szukralóz), a minták összes gyümölcstartalma 35%.

4.1.2. Kísérletekhez használt poloskák tartása és takarmányozása

A szörpszuspenzió elkészítéséhez egységesen telettetett, azonos időben 2022.03.12.-én felébresztett, kizárólag hím ivarú ázsiai márványospoloskákat (*Halymorpha Halys*) használtam fel. A telettetés 3-4°C-on zajlott. Az állatok mindegyike 3 féle takarmányt kapott, tisztított, natúr napraforgómagot, földimogyorót, illetve sárgarépát. A magas páratartalom megelőzése érdekében az állatoknak vízbe merített 100%-os pamut vatta darabokat adtunk, vízigényük fedezése miatt.



5. ábra: Felébresztett hím ivarú poloskák (forrás: saját fotó)

4.2. Mintaelőkészítés

Egységes összetételű, hígítatlan málnaszörpöt főzőlombikba 600 ml-ig jelre töltöttem. A homogenizálás érdekében mágneses keverőbabát, illetve vegyszereskanalat használtam a szaganyagok mintába való juttatásához. A poloska szaganyagát a szörp főtőmegében, az állatot a főzőpohár falához nyomva nyertem ki, ezt követően 2 perces standardizálási idő elteltével 3x1ml mintát pipettáztam Eppendorf csövekbe. Az elvett térfogatot megegyező összetételű, hígítatlan szörppel pótoltam minden mintavétel után.

A dolgozatom további részében a „poloska koncentráció” és a „x poloskát tartalmazó minták” tehát a $[x \text{ db poloska}/600\text{ml}]$ koncentrációban értendők

A mintaelőkészítési folyamatot két különböző napon végeztem el, első alkalommal 0-8 darabig terjedő poloska koncentrációt tartalmazó mintákat készítettem el, majd a második alkalommal 8-15 darab poloskát tartalmazó mintákat készítettem el. A mérések során minden esetben három párhuzamossal dolgoztam, kivéve a 8 poloskát tartalmazó koncentrációhoz tartozó mintát, hiszen ehhez a mintához 2*3 párhuzamos mérés tartozik, mivel az első alkalom végén, majd a következő alkalom elején is levettem a 8 db poloska koncentrációhoz tartozó 3-3 párhuzamos mintát.



6. ábra: Elkészített minták, mérés előtt (forrás: saját fotó)

4.2. Elektornikus orr (Heracles Neo 300 ultra-fast GC analyzer)

Az elektronikus orr (e-orr) műszer alapvetően három fő részből áll. Az első a mintavevő rész, ezt követi egy jelfeldolgozó rész, majd az illatok azonosítására szolgáló minta

felismerő algoritmus. A mérések alapját az adja, hogy egy illatot, szagot számos különböző vegyület alkot. A gázkromatográfiás (GC) kromatogram alapján a retenciós indexekhez tartozó csúcsokat értelmezzük virtuális szenzorokként. Alapvetően ez teszi lehetővé az egyes szagok megkülönböztetését az elektronikus orral. Az elektronikus orr tehát nem az egyedi összetevőket azonosítja, hanem a jelenlegi mérést hasonlítja össze egy már régebben mért adatsorral. A retenciós indexek közül sok esetben a virtuális szenzorok nagy érzékenységgel és jól definiált egyedi molekulákra specifikálódnak, néhány esetben azonban ismeretlen a retenciós indexhez tartozó vegyület. Az elektronikus orral történő méréseim során állandó optimális hőmérsékletet (50 °C-ot) biztosítottam. Az inkubálási idő mintánként 10 perc volt és 2 ml mintatérfogattal dolgoztam. A mérési sorrendet a 7. ábrán bemutatott módon állítottam be.



7. ábra: Beállított mérési sorrend (Forrás: *saját kép*, A minták alsó indexében az első szám jelöli a koncentrációt (x db poloska/600ml szörp) a mintákban változó poloskák száma, a második szám pedig koncentrációként a 3-3 párhuzamos mintából az aktuális mintát jelöli. „A” és „B” betűk a tiszta levegőmintákat jelölik.

A berendezés tisztaságát és pontosságát a 2-3 mintánként beiktatott blendekkel (levegő mintákkal) biztosítottam, ezeket a minta sorrendben a „B” betű jelöli. A minták mátrixában a vízszintes sorokban a mintákban változó poloskák száma, mennyisége látható, függőleges oszlopokban pedig koncentrációként a 3-3 minta ismétlést tüntettem fel. Az e-orr

méréseit a Heracles Neo 300 ultragyors GC analizátorral végeztem. A Heracles Neo e-orr egy nagyon gyors analizáló, szelektív és rendkívüli érzékenységű gázkromatográfiás berendezés.

Az automatikus mintavevő és az analizátor működtetéséhez, illetve az adatgyűjtéshez és az adatok transzformációjához az AlphaSoft (16. verzió) szoftvert használtam. A gázkromatográfiás rendszer, amelyet kifejezetten illékony vegyületek elemzésére terveztek, egy szagkoncentrátorral és szenzorral ellátott csapda. Ennek a csapdának a működési elve akkor teljesedik ki, amikor az előkészített mintákat egy hidegcsapdába injektáljuk majd koncentrálnuk, utána a csapdát felmelegítjük, majd a koncentrált szagokat injektáljuk. Ez két oszlopra osztódik az MXT-5-re, (Crossbond 5% difenil/95% dimetil-polisziloxán, 10 m; ID 0,18 mm; vastagság: 0,40 μ m; alacsony polaritású állófázis); valamint az MXT-1701-re (Crossbond 14% cianopropilfenil/86% dimetil-polisziloxán, 10 m; ID 0,18 mm; vastagság: 0,40 μ m; közepes polaritású állófázis). A két oszlop összetétele eltéréséből fakadóan különböző szenzorok feleltethetők meg bizonyos vegyületeknek. Az illékony vegyületeket mindkét oszlop elválasztja, és két detektorral detektálja. Az adatgyűjtés során az illékony vegyületek retenciós idejét rögzítjük, majd a retenciós időket retenciós indexekké, Kováts-féle retenciós indexé számította át az algoritmus. Mindegyik mérést három ismételtsben végeztem el és az e-orr automata mintavevő készülékébe adagoltam.



8. ábra: Heracles Neo készülék mintatartó része, benne a mintákat tartalmazó vialokkal
(forrás: saját fotó)

4.3. Kiértékeléshez használt statisztikai módszerek

Az eredményeim kiértékelése során dimenziócsökkentő, csoportosító és egyéb eljárásokat is alkalmaztam, az alkalmazott statisztikák nagy részének alapja, hogy a modell a korreláló változókból lineáris transzformációval, korrelálatlan fő prediktorváltozókat állít elő, amely nagy segítséget nyújt az adathalmaz ábrázolásában és csoportosításában egyaránt.

4.3.1. Korreláció analízis

A korreláció analízis két változó lineáris kapcsolatát vizsgáló statisztikai elemzés, amely a változók értékei közötti lineáris kapcsolatot értékeli a korrelációs együttható segítségével. A korrelációs vagy Pearson együttható $-1 \leq r \leq +1$ közötti értékeket vehet fel. Amennyiben a korrelációs együttható:

0 - a két változó között nincs lineáris kapcsolat

$0 < r \leq 0.2$ a két változó között lineáris a kapcsolat

$0.2 < r \leq 0.4$ a két változó között biztos, de gyenge a kapcsolat

$0.4 < r \leq 0.7$ a két változó között jelentős a kapcsolat

$0.7 < r \leq 0.9$ a két változó markánsan korrelál

$0.9 < r \leq 1$ a két változó között erős függő kapcsolat van (Balázs , 2017)

A negatív tartomány felosztása is megegyezik a fentebb említett tartománnyal, csak ebben az esetben fordítottan arányos lineáris kapcsolat áll fenn a két változó között.

4.3.2. DFA – diszkriminancia függvény analízis (discriminant factor analysis)

A diszkriminancia-analízis vagy diszkriminancia-faktor analízis egy csoportosító statisztikai eljárás. A DFA diagnosztikai változókat hoz létre azzal a céllal, hogy a diagnosztikai változók optimális elkülönítést eredményezzenek a csoportok között. A DFA feltételeiként a következőket szokás megemlíteni: fontos, hogy a prediktor változók normális eloszlásúak legyenek, illetve a csoportok közötti kovariancia mátrixok egyenlőek legyenek,

valamint a prediktorváltozók és a csoporttagság közötti kapcsolat lineáris legyen. (Morvan, Jehenson, Duboc, & Syrota, 1989)

4.3.3. PLS-R - részleges legkisebb négyzetek regresszió (partial least squares regression)

A PLS-regressziót számos területen alkalmazzák, többek között bioinformatikában, kemometriában, de még a pénzügyekben is. Különösen hasznosnak bizonyul nagy dimenziós adathalmazok kezelése esetén. A PLS-regresszió a regresszióelemzés egyik formája, adatok feldolgozására alkalmazott újkeletű módszer, ennek ellenére nagy szakirodalma van (Kövér & Bázár, 2007). A statisztika alapja, hogy egy sor szabályozott változó (X-regresszorok) szintén egy sor válaszváltozóhoz kapcsolódik (Y-válaszváltozó), a két sor (X és Y) változó közötti kapcsolatot jellemzi a statisztikai elemzés. Feltételként szokás kitűzni, hogy a regresszorok (X) korreláljanak egymással, illetve azt is, hogy a vizsgálni kívánt adathalmaz megfeleljen a regresszióelemzés feltételeinek. (Mehmood, Liland, Snipen, & Sæbø, 2012). A PLS-regresszióban a regresszorok lineáris kombinációját hozzák létre, amelyet aztán a válaszváltozók előrejelzésére használnak. (Geladi & Kowalski, 1986).

4.3.4. PCA – főkomponens elemzés (principal component analysis)

A PCA egy dimenziócsökkentő eljárás, amely során a statisztika korreláló változók lineáris transzformációjával hoz létre egymással korrelálatlan prediktor változókat (Godoy, Vega, & Jacinto, 2013). Fontos, hogy az adathalmazt néhány (jellemzően az ábrázolás miatt maximum 3) főkomponens írja le, jelentős információvesztés nélkül. Amennyiben ez megvalósul ennek eredményeképpen korrelálatlan, új (prediktor vagy hipotetikus) változókat kapunk eredményül, amelyek jó közelítéssel leírják a vizsgálni kívánt adathalmazt. A kovariancia mátrix vizsgálata után meg kell határozni a kovariancia mátrix egyes sajátértékeit és saját vektorait, majd ezeket a vektorokat sajátérték szerint célszerű rendezni. A sajátvektorok mátrixával megszorozva az adatokat a főkomponensekre vetítjük, így koordinátarendszerben ábrázolva tudjuk elemezni az adatokat. Abban az esetben, ha a kovariancia mátrixot nem ismerjük, akkor tapasztalati szórásmátrix vagy tapasztalati korrelációs mátrix sajátértékeit és vektorjait alkalmazhatjuk. Ezeknek a megbecsült

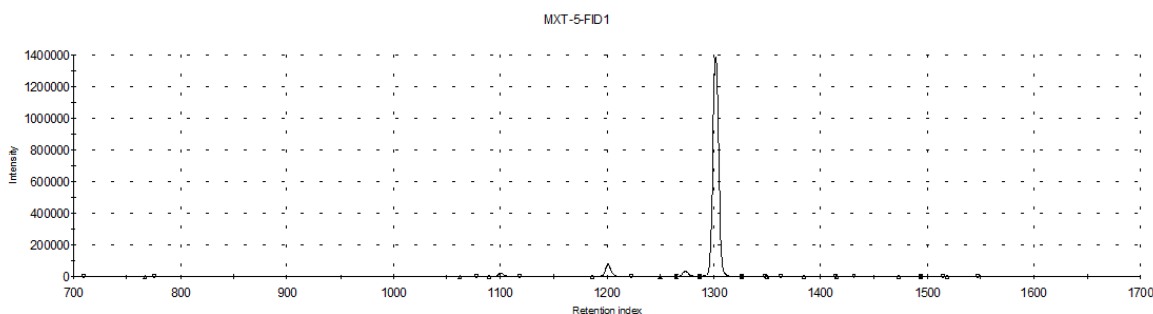
sajátvektoroknak a segítségét használjuk, hogy kiszámoljuk a mintaelemek főkomponenseit. Sok készülék esetében, így a Heracles esetében is ezt a műveletet egy algoritmus végzi.

5. Kísérleti eredmények és kiértékelésük

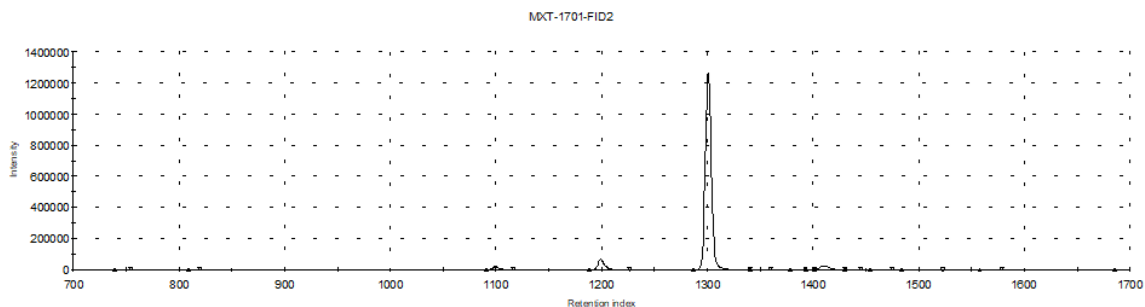
Vizsgálataim során a mérő módszerek kialakítását úgy állítottam össze, hogy képet kaphassak a poloska szaganyagáról és különböző mennyiségű poloska felhasználásával a málnaszörpökről is. A vizsgált anyagok gőzében fellépő aromát rontó poloskaszagot analizáltam, pontosabban azt, hogy mekkora az a poloskaszag mennyiség, ami már élvezhetetlenné, és így eladhatatlanná teszi a málnaszörpöt. Eredményeim kiértékelése során nagy mennyiségű adathalmazzal dolgoztam, ezért adatredukciós módszereket használtam, melyeket a 4.3. fejezetben ismerttettem.

5.1. A poloskára jellemző vegyületek

A mérések eredményei alapján a poloskára jellemző szagok az MXT 5 oszlopon több ponton alakítottak ki csúcsokat. Mivel itt monokomponens oldattal dolgoztam, a kromatográfiás csúcsok egyértelműen a poloskára jellemző szag anyagokat mutatják.

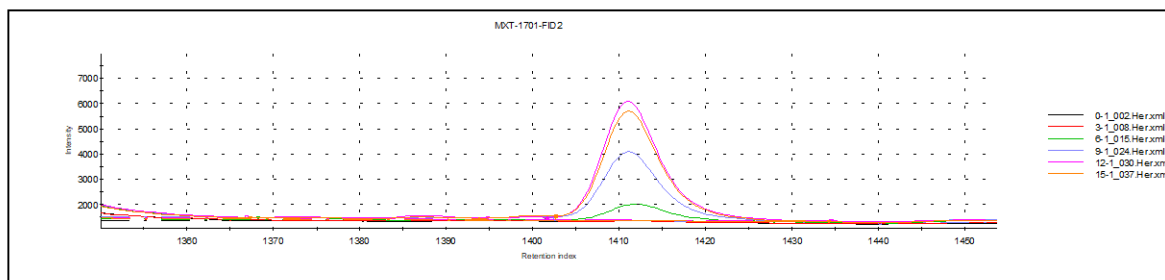


9. ábra: Poloskszaganyag, málnaszörp mátrix nélkül. MXT-5 oszlopon (Forrás: *saját kép, 2023*)



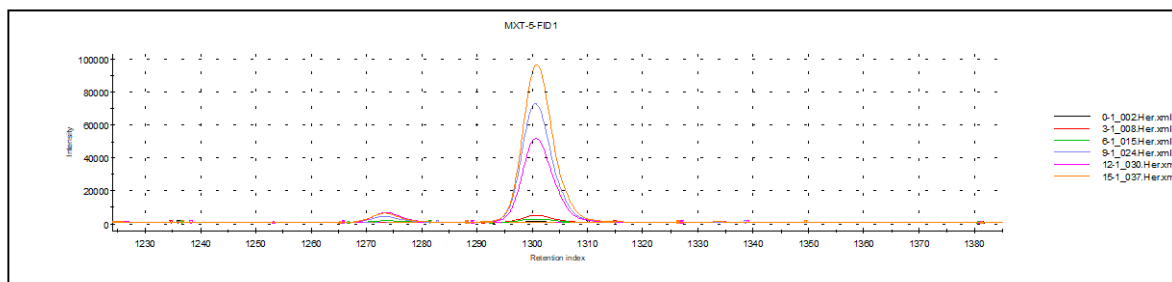
10. ábra: Poloskaszaganyag, málnaszörp mátrix nélkül, MXT-1701 oszlopon (Forrás: *saját kép, 2023*)

Az MXT-5 oszlopon 1100, 1200, 1274 és 1300 retenciós indexek mutatnak nagyobb intenzitást, ezek közül is az 1300 retenciós indexnél mért kromatográfiás csúcs, de a részletes „szagujjlenyomat” bemutatásához a kisebb kromatográfiás csúcsok is nagyon fontos szerepet játszanak. A retenciós indexek alapján a csúcsokhoz tartozó szensorokhoz rendelhető vegyületeket az AroChemBase adatbázis segítségével azonosítottam be. Az 1106.57-1-Area szensorhoz a tetrametilpirazin és az izoamil-izovalerát, az 1206.42-1-Area-hoz a 4-dekénal, míg az 1301.26-1-Area érzékelőhöz a tridekán aromavegyületek rendelhetők. A tridekán a poloska aromaprofiljának legjobban mérhető vegyülete. Az MXT-1701 oszlopon az 1100, 1200, 1300 és az 1410-es retenciós indexeknél szerepelnek kimutatható csúcsok. Az MXT-1701 és az MXT-5 oszlop retenciós indexeihez sorolható aromavegyületek az 1300, 1200 és az 1100 értékek esetében megegyeznek. Az MXT-1701 oszlopon 1410 retenciós indexhez sorolható vegyület a transz-2-dekénal (T2D), amely felelős a poloska bűzös szagáért. A 11. ábrán látható a fokozatosság a koncentráció növekedésével 0-3-6-9-12-15 poloska esetében.



11. ábra: transz-2-dekénal (T2D) vegyület az MXT-1701 oszlopon (RI=1410)

Az MXT-5 oszlopon a legjobban mérhető, a legjobban kimutatható és a legintenzívebb a szaganyag a tridekán 3D látható (12. ábra).



12. ábra: Tridekán vegyület MXT-5 oszlopon (RI= 1300)

Az adatok minden poloska szám mellett 3-3 minta átlagát jelölik, az 1-6 szám mellett alacsony, szinte alig érzékelhető a szag a látható és különösen magas csúcsok a 9-15 poloska darabszám mellett jelentkeznek. Itt a csúcs alatti terület adatait vizsgálva látható az emelkedés a szag anyagban, illetve érdemes megjegyezni, hogy a szórás értékek csökken az emelkedő a koncentráció értékek mellett.

5.2.Korreláció analízis értékelése

Az adatokon korreláció analízist végeztem. Mivel a poloskák számát egyesével növeltem, az egyedek növekvő mértékéhez hasonlóan lineáris tendenciát kerestem a szaganyagok intenzitásában is, tehát a szenzorok által mért értékeket vetettem össze a poloska koncentráció értékekkel.

5.2.1. MXT-5

Az MXT-5 oszlop esetében 58 szenzor rögzített adatokat, ezek közül 3 szenzor (1312.15-1-Area, 1343.34-1-Area, 1433.73-1-Area) minden koncentrációnál és levegőmintánál (B) egységesen 0 értéket adott, ezekhez a szenzorokhoz rendelhető illékony vegyület nem volt jelen a mérés során, így a továbbiakban ezeket nem vettem figyelembe a korrelációanalízis során. A fennmaradó 55 szenzor 9 esetben negatívan, 46 esetben pozitívan korrelált. A negatív korrelációt produkáló szenzorok nem rendelhetőek sem a málnaszörp sem a poloska aromaprofiljához. A korrelációs együtthatókat átlagolva 0.44-et kaptam. Kizárólag a poloska aromaprofiljára jellemző szenzorok együtthatóit átlagolva 0.74-et kaptam, korrelációs együttható szerint növekvő sorrendben sorolom a szenzorokat és a hozzájuk tartozó vegyületeket:

- 4-dekénel (1206.42-1-Area) esetében a korrelációs együttható 0.653
- tetrametilpirazinhoz és az izoamil-izovaleráthoz ugyanaz a szenzor (1106.57-1-Area) tartozik melynél 0.676 a korrelációs együttható

- tridekán (3D) a legjobban mérhető vegyület a poloska aromaprofilját alkotó vegyületek közül- Ehhez a vegyülethez rendelhető az (1301.26-1-Area) szenzor, a korrelációs együttható pedig 0.72
- a legnagyobb korrelációt a trans-2-decenal (T2D) esetében tapasztaltam (1273.82-1-Area), itt a korrelációs együttható 0.92

Összességében a poloskák számának növelésével erősen összefüggően növekedett a szenzor által detektált válaszjel a poloska aromaprofilját alkotó vegyületeket vizsgálva, különösen a 3D (amely a legjobban mérhető) és a T2D (amely az emberi orr számára bűzös „poloska szagot” okozó vegyület) komponensek esetében.

5.2.2. MXT-1701

Az MXT-1701 oszlopon 47 szenzorból 4 nem mért kimutatható értékeket, itt is feltételezhetjük, hogy nem volt jelen a mintákban a szenzorhoz sorolható vegyület, így ezeket az átlagszámításból itt is kivettem, a továbbiakban 43 szenzorral dolgoztam. 5 szenzor esetében negatív, 38 esetében pozitív volt a korreláció. A korrelációs együtthatókat átlagolva 0.43-at kaptam, kizárólag a poloska aromaprofiljáért felelős szenzorokat vizsgálva az átlag 0.744. A poloskára jellemző szenzorok közül a korrelációs együttható szerint növekvő sorrendbe rendezve sorolom a szenzorokat és a hozzájuk rendelhető vegyületeket:

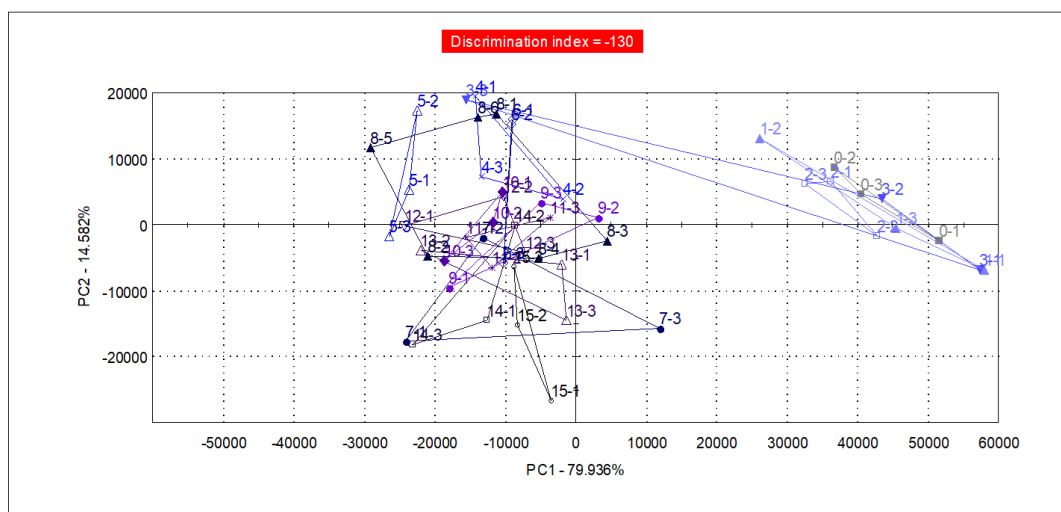
- tetrametilpirazinért és az izoamil-izovalerátért felelős szenzor 1100 retenciós időnél található, azonban ettől az értéktől nagyjából azonos távolságra helyezkedik el két (1115.22-2-Area és 1088.53-2-Area) szenzor, így ezekhez a vegyületekhez két korrelációs együttható 0.64 és 0.66 tartozik
- tridekánhoz sorolható szenzor (1203.45-2-Area) korrelációs koeficiense 0.74
- 4-dekénal szenzora a 1203.45-2-Area, korrelációs együtthatója 0.77
- MXT-5 oszlophoz hasonlóan a T2D (trans-2-dekénal) szenzorához (1412.09-2-Area) tartozó korrelációs együttható volt a legmagasabb, 0.92

Az MXT-1701 oszlopnál is a poloskára jellemző szenzorok közül kiemelkedett a T2D-ért felelős.

A legerősebb negatív korrelációs együtthatók mindkét oszlopon kiemelkedtek, az MXT-5 oszlopon a 464.17-1-Area, az MXT-1701 oszlopon a 560.27-2-Area szenzoroknál tapasztaltam egyedül hasonlóan erős negatív korrelációt, megvizsgálva a kromatogramot látszik, hogy az említett szenzorok által mért retenciós indexekhez tartoznak a legnagyobb csúcsok, amely csúcsok az alkohol jelenlétét jelzik. A mennyiségi analízis az alkohol esetében nem megbízható a Heracles elektronikus orral, az alkohol jelenléte jól kimutatható, azonban a pontos mennyiség nem, előfordulhat az is, hogy néhány, sok poloskát tartalmazó minta az alkoholtól mentes volt, tehát a kiugróan negatív korrelációt az említett szenzorok esetében a véletlen okozhatja.

5.3. Főkomponens analízis értékelése

A szagminták felügyelet nélküli klaszterezéséhez az összes szenzoron végeztem főkomponens elemzést. A PCA első két főkomponense 94,5% variációt magyaráz, PC1 79.936%-ot míg a PC2 14.582%-ot (13. ábra). A PC1 és PC2 főkomponensek egyaránt szenzorok által mért értékek alapján határozza meg a minták közötti különbséget, tendenciát.



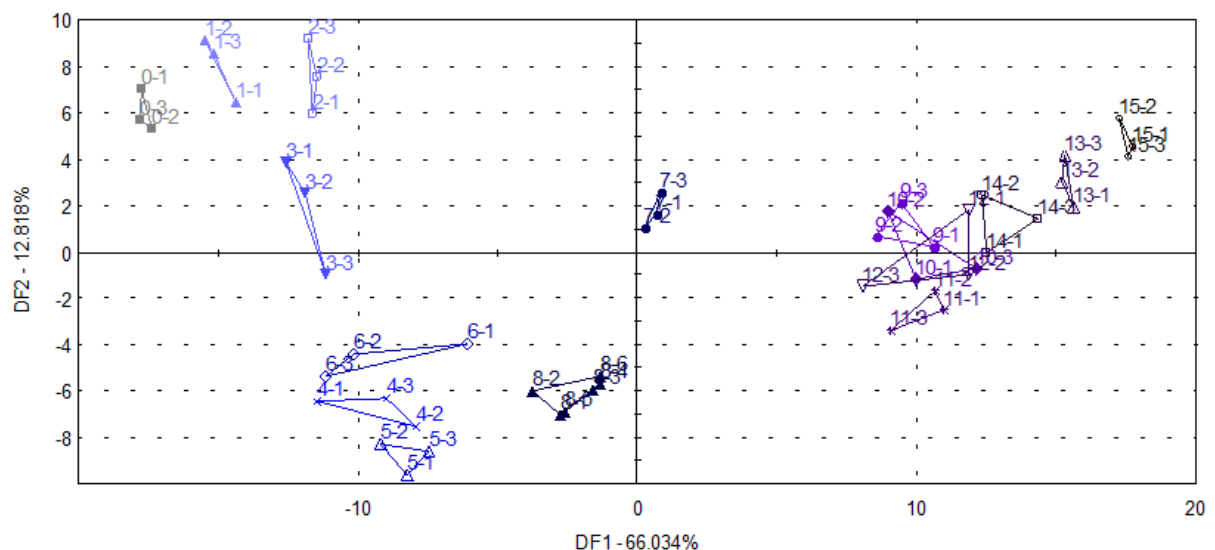
13. ábra: PCA az összes kromatogramcsúccsal (szenzorral). Az egyes minták a poloskaszám és a mintánként 3-3 párhuzamosban elfoglalt értékük szerint azonosíthatóak be: tehát 1-1: egy darab poloska és az első mérés; 2-2: két darab poloska második mérés;

13-3: 13 darab poloska harmadik mérés, az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a feketéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

A főkomponens analízis alapján a 0-1-2-3 poloskát tartalmazó minták értékei markánsan elkülönülnek a magasabb koncentráció értékektől. Ennek oka lehet, hogy az egyes szenzorok nem érzékelik a poloskára jellemző kis koncentrációban jelenlevő vegyületek valamelyikét. A magasabb koncentrációkat tartalmazó minták esetében is felfedezhető egy mintázat, minél nagyobb a poloska koncentráció, annál kisebb értéket vesz fel az Y-tengelyen a minta, ez a tendencia a 0-1-2-3 minták csoportjában is megfigyelhető, csekélyebb mértékben.

5.4. DFA értékelése

Az 4.3.2-es fejezet mutatja be a diszkriminancia-elemzés módszerét. A 14. ábrán látható a minták DFA elválasztása, osztályozása. Az ábrán jól látható a DF1 és DF2 lineáris prediktorváltozókból alkotott koordináta rendszer, amelyben a DF1 a mintacsoportok közötti variancia 66.034%, míg a DF2 a variancia 12.818%-át írja le.

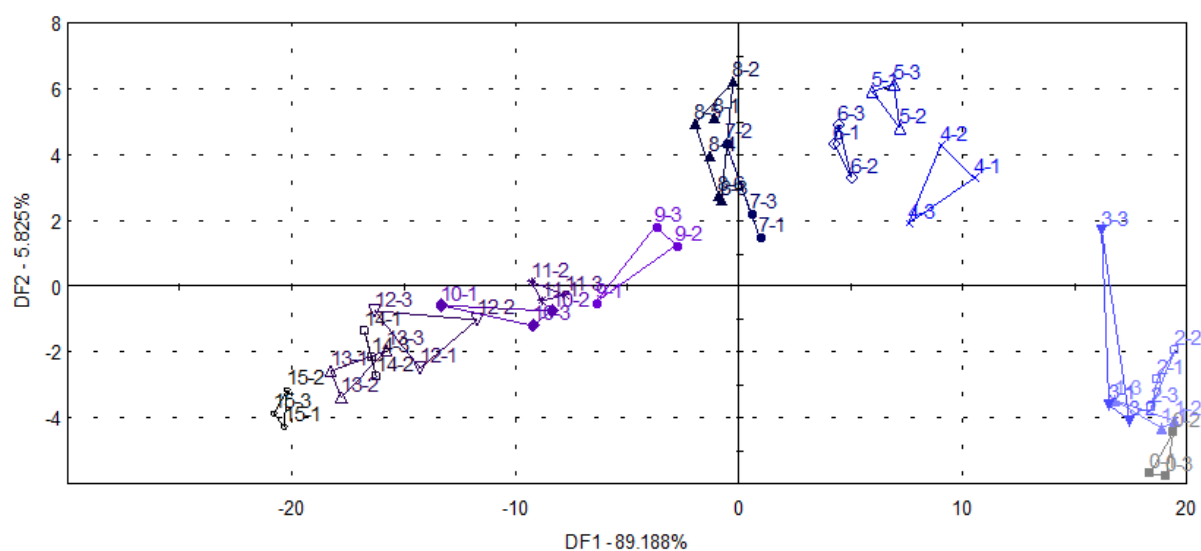


14. ábra: DFA az összes kromatogramcsúccsal, szenzorral (DF: 78.852%) Az egyes minták a poloskaszám és a mintánként 3-3 párhuzamosban elfoglalt értékük szerint azonosíthatóak be: tehát 1-1: egy darab poloska és az első mérés; 2-2: két darab poloska

második mérés; 13-3: 13 darab poloska harmadik mérés, az ábrán a színek mélysége a világoskékktől a feketéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

A mintacsoportok között éles elkülönülést tapasztaltam főként az alacsonyabb koncentrációk (0-1-2-3-4-5-6-7-8) esetében, A DF1 egyenesen sok esetben magasabb értékeket vettek fel a nagyobb poloska koncentrációt tartozó csoportok, különösen szépen látszik ez a tendencia a 0-1-2 poloskákat tartalmazó mintáknál. Elmondható továbbá, hogy a 8-as mintacsoport összetartó értékeket alkot, tehát a diszkriminancia analízis szerint nem befolyásolta a mintákat jelentősen, hogy különböző időben történt a mintavétel. A magasabb poloska koncentrációt tartalmazó minták (9-10-11-12-13-14-15) valamivel összetartóbb csoportokat alkottak, mint a PCA esetében.

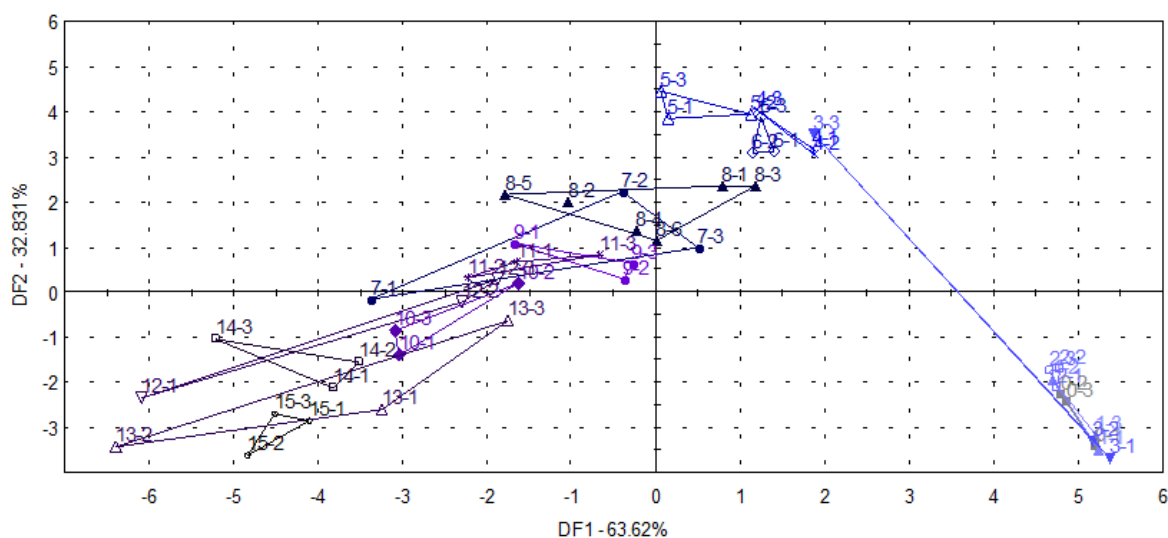
A diszkriminancia analízist elvégeztem kizárólag a málnaszörpre és poloskára jellemző szenzorokkal. Ebben az esetben az első hipotetikus változóból alkotott egyenest (DF1-et) elegendő említeni, mert már önmagában leírja a koncentráció változást, tehát ez a kiválasztott szenzorok varianciájának 89.188%-át leíró DF.



15. ábra: DFA az összes kiválogatott szenzorral (DF: 89.188%) Az egyes minták a poloskaszám és a mintánként 3-3 párhuzamosban elfoglalt értékük szerint azonosíthatóak be: tehát 1-1: egy darab poloska és az első mérés; 2-2: két darab poloska második mérés; 13-3: 13 darab poloska harmadik mérés, az ábrán a színek mélysége a világoskékktől a feketéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

Az összes szenzor vizsgálatával ellentétesen, ebben az esetben a DF1 egyenesen minél nagyobb a poloska koncentráció, annál kisebb értéket vesz fel az egyenesen, ez a jelenség önmagában nem utal negatív korrelációra hiszen a két esetben a DF1 egyenesek teljesen más prediktorváltozókat jelentenek. A 0-1-2-3 poloskát tartalmazó minták jelen esetben is elszigetelve, míg a magasabb poloskaszámú minták összetartóbban jelennek meg.

Végül kizárólag a T2D és 3D szenzoraira is futtattam diszkriminancia analízist, ebben az esetben az x tengely DF1, amely az előző esethez hasonlóan leírja a koncentrációt, így elegendő ezt a DF-et feltüntetni. A kiválasztott szenzorok varianciájának 63.62%-át írja le a DF1.

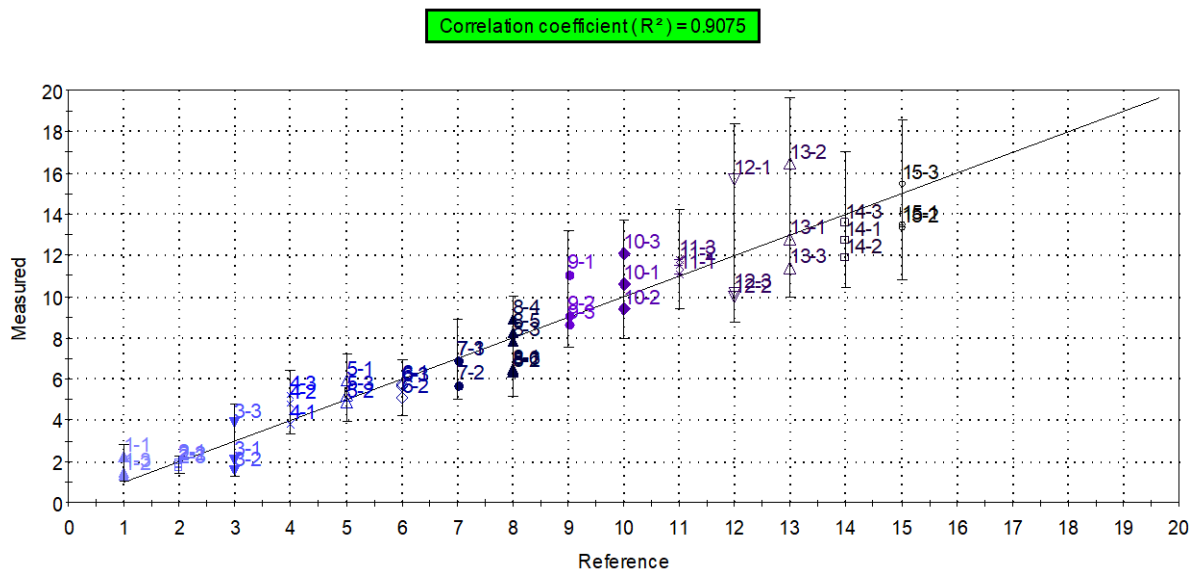


16. ábra: DFA a T2D és 3D szenzorokkall (DF:63.62%) Az egyes minták a poloskaszám és a mintánként 3-3 párhuzamosban elfoglalt értékük szerint azonosíthatóak be: tehát 1-1: egy darab poloska és az első mérés; 2-2: két darab poloska második mérés; 13-3: 13 darab poloska harmadik mérés, az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a feketéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

5.5. PLS-R értékelése

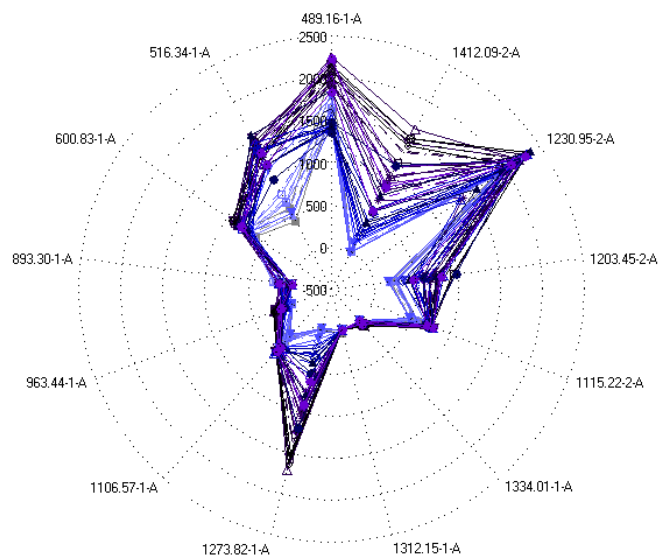
Az összes szenzor adatainak és a poloska szaganyag koncentrációjának kapcsolatát vizsgáltam a parciális legkisebb négyzetek regressziója módszerrel. A PLS-R alapján pontos kalibrációs modell jött létre, amely alapján a minták sikeres osztályozásához legnagyobb részben hozzájáruló szenzorokat kiválogattam, a továbbiakban ezeket is elemeztem. A PLS-R

kalibráción alapuló szenzorválasztás előre meghatározott összetevőkre összpontosít, amely lehetővé teszi az olyan, releváns aromakomponensek megtalálását, amelyek nem szolgáltatnak nagy válaszjelet a detektorban. A 17. ábrán a színek mélysége a világoskékktől a feketéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.



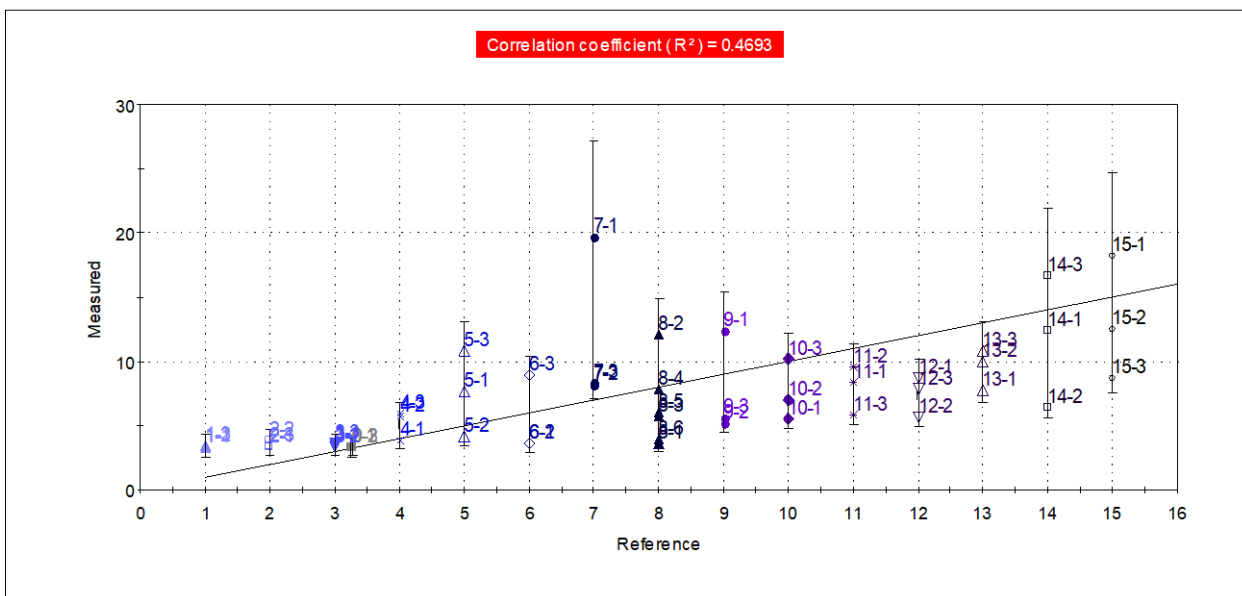
17. ábra: PLS-R eredménye az összes szenzorral. $R^2=0.9075$ Az egyes minták a poloskaszám és a mintánként 3-3 párhuzamosban elfoglalt értékük szerint azonosíthatóak be: tehát 1-1: egy darab poloska és az első mérés; 2-2: két darab poloska második mérés; 13-3: 13 darab poloska harmadik mérés, az ábrán a színek mélysége a világoskékktől a feketéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

Az 18. ábrán az osztályozás szempontjából jelentős szenzorokat ábrázoltam kiugró értékeket produkáló szenzorok (1206-1, 1301-1 és 1302-2) kihagyásával. Látható a fokozatosság különösen a T2D-hez sorolható 1273.82-1-A és a 1412.09-2-A szenzorok esetében. Az (516.34-1-A) szenzornál tapasztaltam a legnagyobb eltérést a poloska koncentráció és a szenzor értékei között. Az ábrán a színek mélysége a világoskékktől a feketéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.



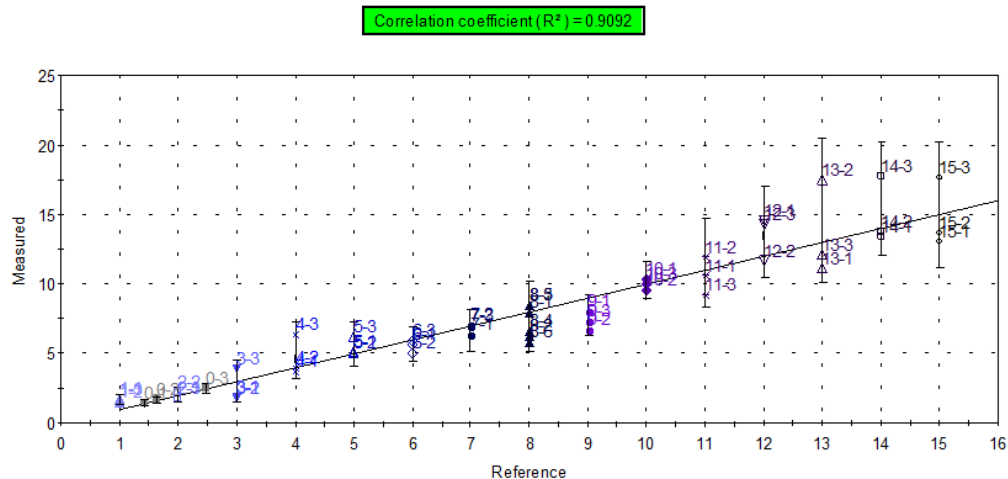
18. ábra: Osztályzáshoz kiválasztott szenzorok. Az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a feketeig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

Habár a kiválasztott, meghatározott, poloskára jellemző szenzorok adatai alapján a mintákat megkülönböztethetjük a málnaszörp poloska koncentrációja alapján, azonban T2D és a 3D szenzoraival futtatott PLS-R esetében a kalibráció nem bizonyult pontosnak ($R^2 = 0.47$) ez azt jelzi, hogy a kiválasztott szenzorok adatainak nem volt olyan lineáris kombinációja, amely jól leírta volna a poloska koncentráció növekedését.



19. ábra: PLS-R eredménye a T2D és a 3D szenzoraival. Az egyes minták a poloskaszám és a mintánként 3-3 párhuzamosban elfoglalt értékük szerint azonosíthatók be: tehát 1-1: egy darab poloska és az első mérés; 2-2: két darab poloska második mérés; 13-3: 13 darab poloska harmadik mérés, az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a feketeig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

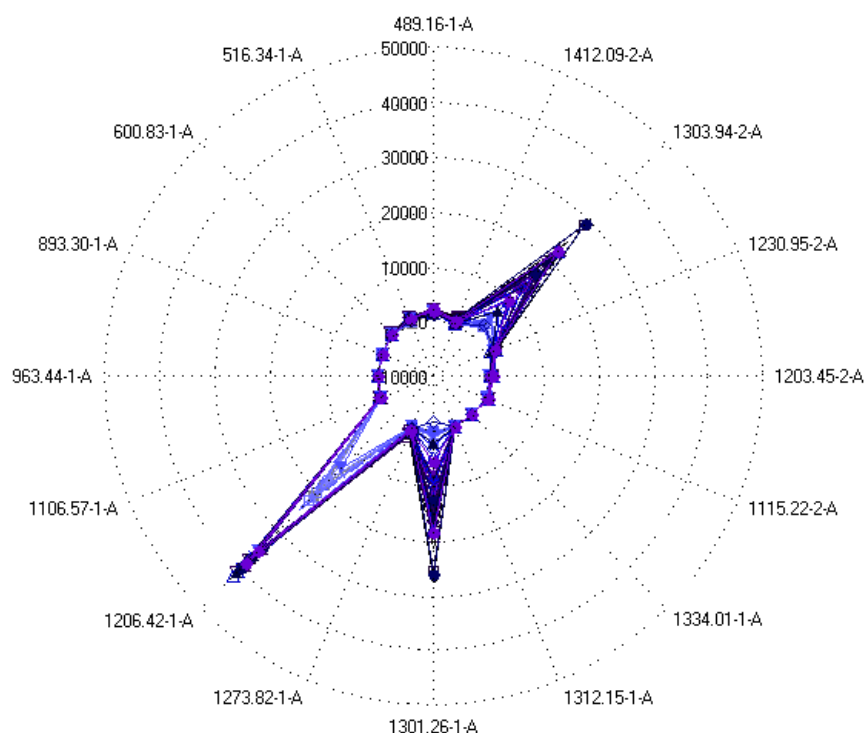
A PLS-R-t elvégeztem úgy is, hogy azokat a szenzorokat választottam ki, amelyek a legoptimálisabb lineáris kalibrációt eredményezik. A 20. ábrán látszik, hogy a kiválasztott szenzorokkal az aromaanyagok értékei arányosan változnak a poloska darabszám növekedésével. A kiválasztott szenzorok adataira illesztett kalibráció eredménye jó, ($R^2 = 0.9092$) az R^2 értéke nagyobb az összes szenzorral vizsgált PLS-R-hez képest. Mivel itt kiválasztott szenzorok értékeivel dolgoztam, és a szenzorok kiválasztásakor az R^2 maximalizálása volt a cél, nem kizárható, hogy a poloska aromaprofiljának szempontjából lényeges szenzorokat figyelmen kívül hagy a statisztika.



20. ábra: PLS-R a kiválasztott szenzorokkal Az egyes minták a poloskaszám és a mintánként 3-3 párhuzamosban elfoglalt értékük szerint azonosíthatóak be: tehát 1-1: egy darab poloska és az első mérés; 2-2: két darab poloska második mérés; 13-3: 13 darab poloska harmadik mérés, az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a feketéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

5.6. Kiemelt szenzorokon végzett vizsgálatok

Ahogy korábban már leírtam, minden kísérletet három párhuzamos mérésben végeztem el, a mérések során rögzített eredményeket átlagoltam. A melléklet 1 ábráján a három párhuzamos minta átlagát és szórását mutatom be. Azokat az adatsorokat választottam ki a, amelyek legjobban jellemzik a poloska szaganyagának aromaprofilját.



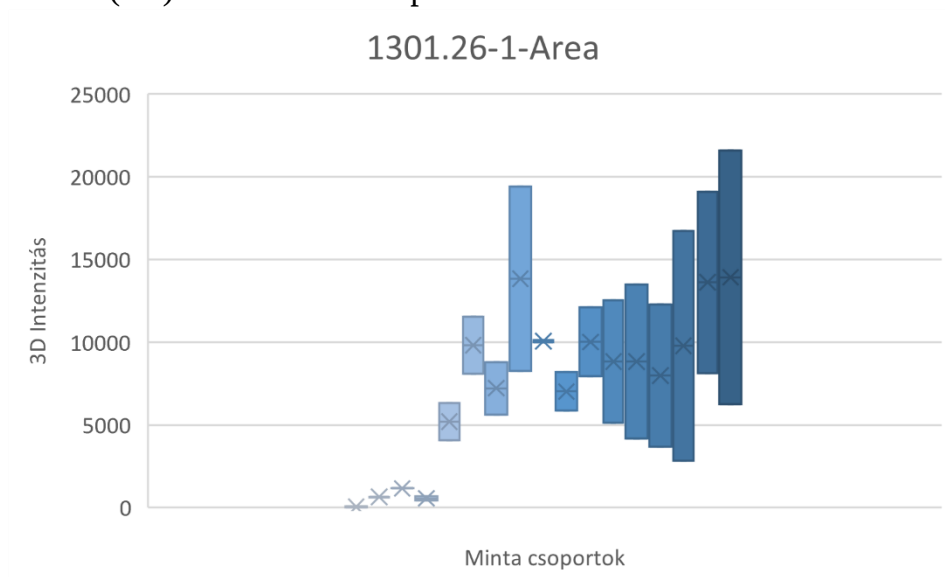
21. ábra: Pókdiagram a poloskára jellemző szenzorok bemutatására. Az ábrán a színek mélysége a világoskéktől a feketéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

MXT 5 oszlopon a (1301.26-1-Area) amelyhez a tridekán vegyület rendelhető. MXT 1701 oszlopon a (1203.45-2-Area) és a (1303.94-2-Area) melyekhez a 4 dekenál és a tridekán sorolható. A korreláció analízis, a PLS-R és a pókdíagram (21.ábra) eredményeire támaszkodva a T2D vegyülethez sorolható szenzorokat egyik oszlopon (1273.82-1-Area, 1412.09-2-Area), illetve az MXT-1701 a 1203.45-2-Area szenzort sem hagyhatjuk figyelmen kívül, hiszen a poloska aromaprofilját alkotó lényeges vegyületek közé tartozik.

A további elemzések során az előbb említett lényegesebb szenzorok adatait használtam fel. Az adatok közül eltávolítottam azokat a mérési tartományhoz tartozó sorokat melyek a blendekeket (vak méréseket) mérték, hiszen ezek csak a mérés stabilitásának megtartása érdekében a tiszta levegőt mérték. Majd a poloska mennyiségének emelése szerint növekvő koncentráció csoportokat alkottam az egyes szenzorokhoz.

Az átlag és szórás eredményeit diagrammon ábrázoltam, (melléklet 1. ábra) hogy megállapíthassam a mérőberendezéssel mért értékek emelkedtek-e a minták poloska mennyiségének emelkedésével.

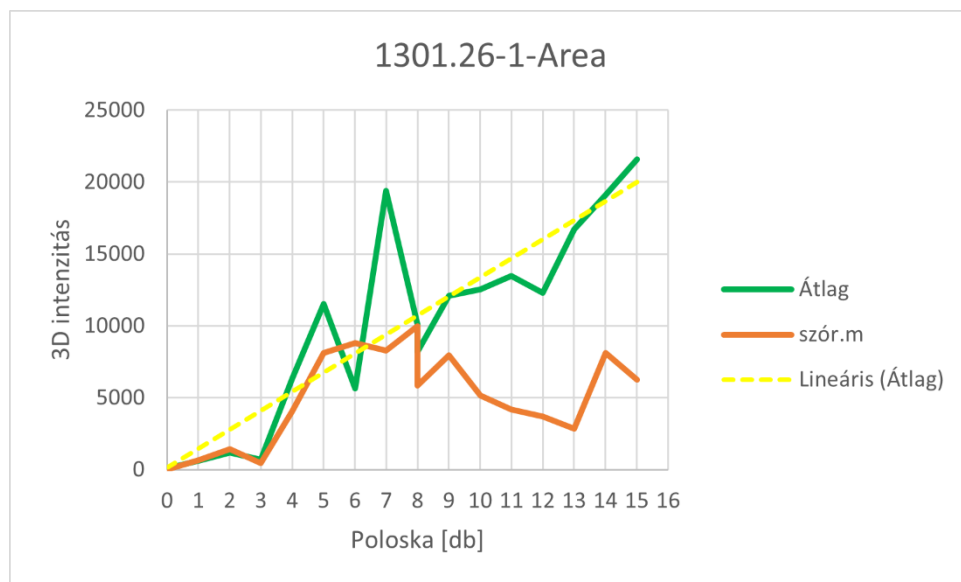
5.6.1. Tridekán (3D) az MXT-5 oszlopon



22. ábra: Az MXT 5-nél a 1301.26-1-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása.

Az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a sötétkéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

A dobozdiagrammból látható, hogy az első négy csoportban nincs nagy emelkedés az első csoport „0” db poloskát tartalmazó mintájához képest. Itt elkezdi emelkedni a mért érték, de csak nagyon kis mértékben, Ez azt mutatja, hogy ezt a mennyiséget még nem érzékeli stabilan a szenzor. Ezt a tényt támasztja alá az is, hogy a „blend” levegőmintákban csak egy esetben volt a szenzor értéke „0”, a többi blend minta értékei azonban mind magasabbak voltak, mint a 0 poloskát tartalmazó 3 párhuzamos, továbbá 3-ból 1 esetben az első poloskát tartalmazó minták értékei, tehát alacsony koncentrációnál a levegőben jelenlevő komponens zavarhatja a mérést, nagy szórást produkálhat. Az ötödik mintától tapasztalható látványos emelkedés itt már jól látható emelkedő értékeket mutat a tizedik mintától pedig stabil lineáris emelkedést mutat a mért érték.

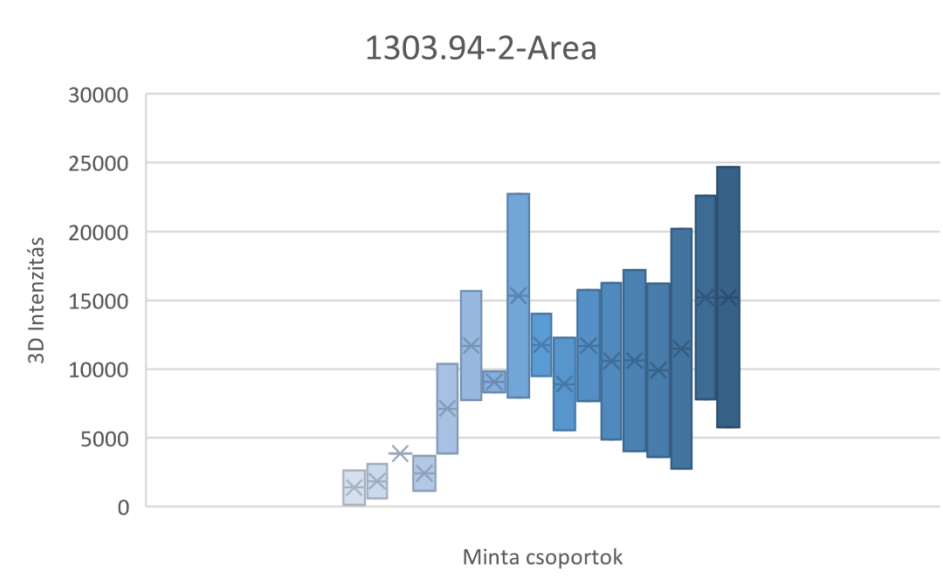


23. ábra: Az MXT 5-nél a 1301.26-1-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása.

A vonaldiagrammon méginkább érzékelhető, hogy a tizedik minta után válik stabilabbá az érzékelés. Továbbá ettől a ponttól kezd csökkenni a szórás tehát itt már a mért értékek között sincs nagy különbség egyes csoportok között.

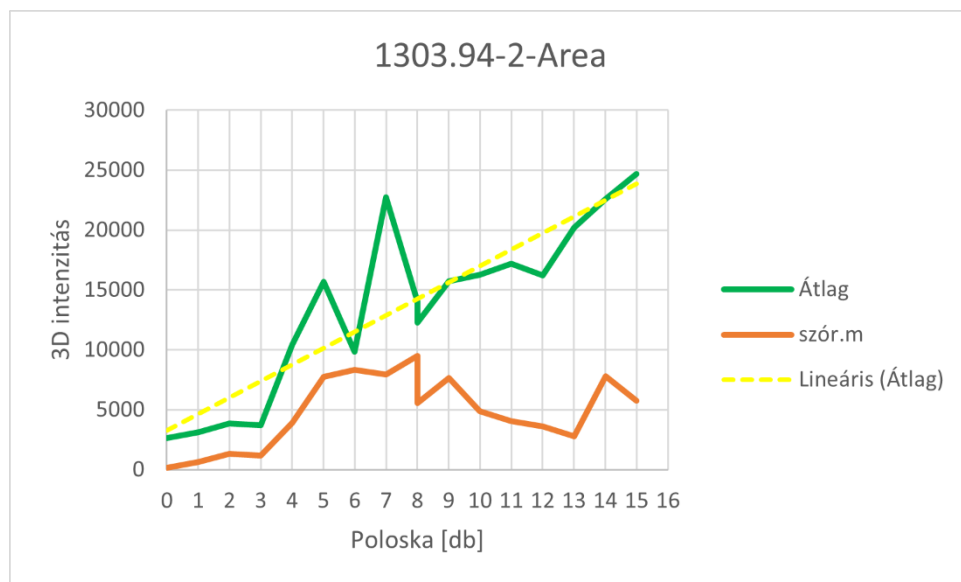
5.6.2. Tridekán az MXT-1701 oszlopon

A következő MXT 1701-nél a 1303.94-2-Area szenzornak volt a legnagyobb a koncentrációval összehasonlított volt a korrelációs együtthatója a T2D-hez rendelt szenzorok után, ehhez a szenzorhoz akárcsak a 1301.26-1-Area-hoz a 3D (tridekán) vegyület rendelhető. Az átlag és szórás megállapítása itt is megtörtént minden változó poloskamennyiségű csoportnál. Ez az 5. táblázatban szintén látható. Majd ebben az esetben is elkészítettem a dobozdiagrammot.



24. ábra: Az MXT 1701-nél a 1303.94-2-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása. Az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a sötétkék-ig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

Ennél a szenzornál már a nyolcadik csoporttól elindul az emelkedés itt ugyan a 13 db poloskás mintában van egy kis eltérés ami nem számottevő, azonban előfordulhat ekkora bizonytalanság a mintában. A szenzorral egészen kis mennyiségű poloska jelenlétét is ki lehet mutatni, a poloska pontos mennyiségét azonban megbízhatóan csak a nyolcadik csoporttól lehet megállapítani. A 25. ábrán szintén a mért értékek emelkedését és az adott poloskamennyiséghez tartozó mért értékek szórását lehet megfigyelni

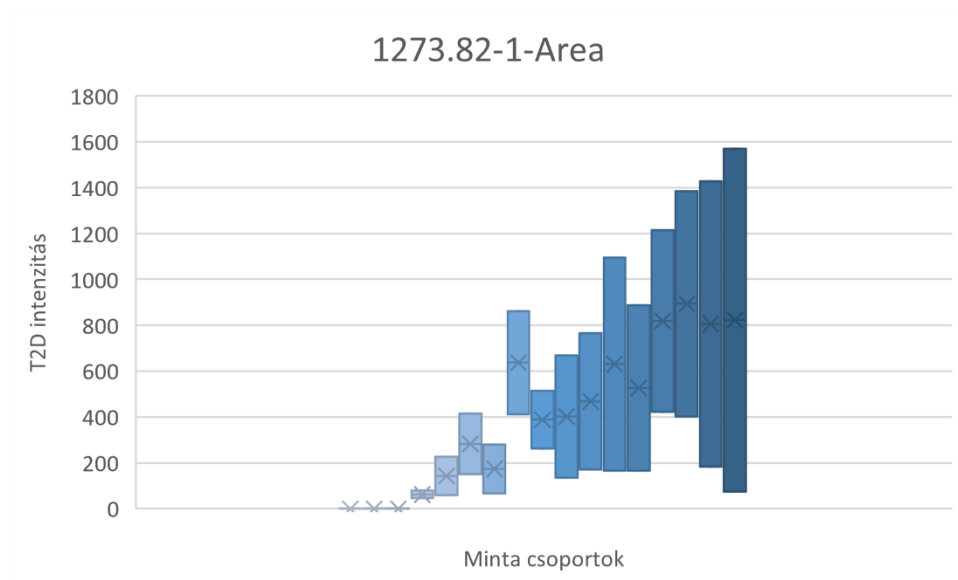


25. ábra: Az MXT 1701-nél a 1303.94-2-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása.

A vonaldiagramm a 1303.94-2-Area szenzornál is megmutatja honnan indul a lineáris emelkedés. A nyolcadik mintától ez látható a tizenharmadik minta enyhe eltéréssel együtt. A negyedik mintáig azonban nagyon kis mértékű az érzékelt eltérés a „0” darabszámú poloskás tiszta szörp mintához képest.

5.6.3. T2D az MXT-5 oszlopon

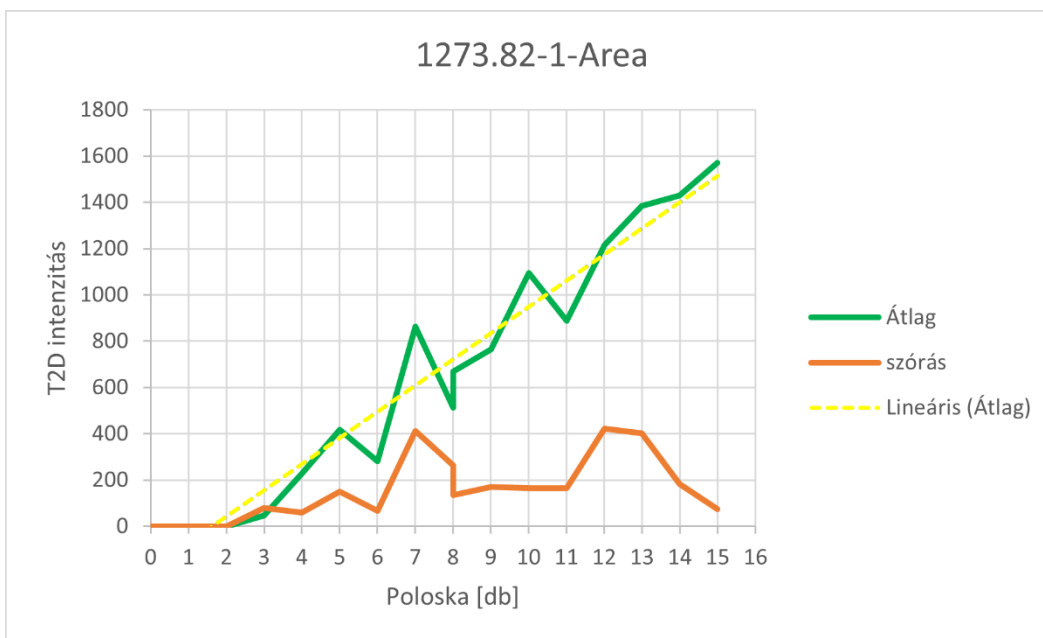
Az MXT-5 oszlopon a T2D-hez rendelhető szenzor az 1273.82-1-Area, a korrelációelemzés során a poloska koncentrációval erősen korreláltak a szenzor értékei (korrelációs együttható: 0.92). Megállapítottam az átlagot és szórást mindegyik poloska mennyiséghez.



26. ábra: Az MXT-5-nél a 1273.82-1-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása.

Az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a sötétkéig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

A tridekán értékeitől különböző jelenség, hogy a kevés poloskát tartalmazó tartományban (0-1-2-3-4-5-6) nem detektálja a készülék nagy biztonsággal az aromakomponenst, az első pozitív érték a 3 poloskát tartalmazó minta 3. mintavételéhez fűződik, továbbá az említett tartományban az átlaghoz viszonyított szórás nagy. Azonban ennél a szenzornál is a nyolcadik csoporttól indul egy jellegzetes emelkedés. Fontos megemlíteni, hogy az előző két vizsgált szenzorral szemben itt a blend minták minden esetben „0” értéket adtak, jelen esetben a levegő nem potenciális szennyező, ennek is köszönhető az alacsonyabb szórás. Elkészítettem a T2D esetében is a vonaldigramot, ahol szintén az adott poloskamennyiséghez tartozó mért értékek szórását és átlagát lehet megfigyelni.

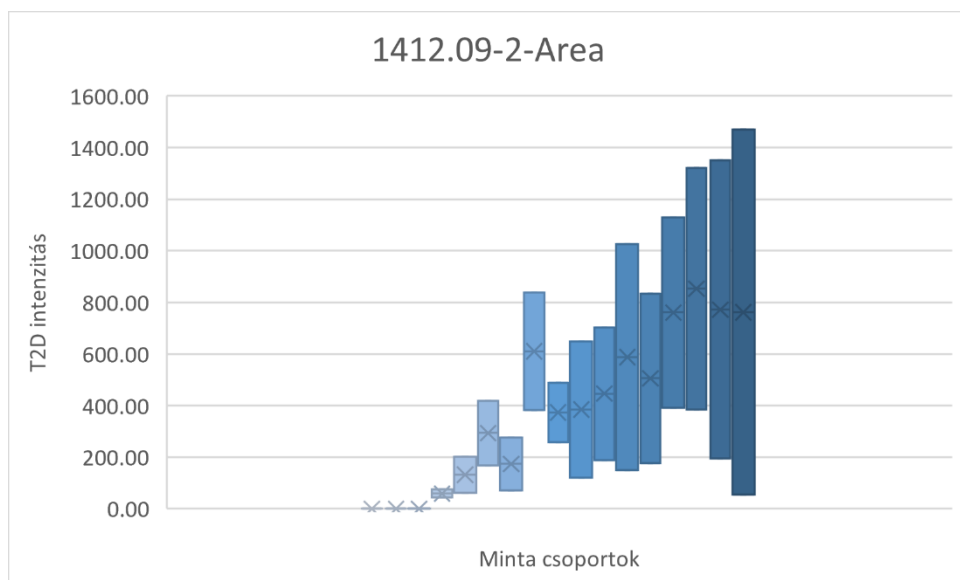


27. ábra: Az MXT 5-nél a 1273.82-1-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása.

A 27. ábrán látszik, hogy a T2D-t nem méri a szenzor egészen a 3 poloskát tartalmazó mintáig, ezt követően három kisebb kiugrástól eltekintve stabil növekedést fedeztem fel a mintacsoportok átlagát illetően, a kiugró értékekhez magasabb szórás is társul, de a poloska mennyiségének növelésével csökkenő szórás figyelhető meg. Ezeket a jellegzetes kissé kiugró értékeket okozhatják az egyedek közötti különbségek is.

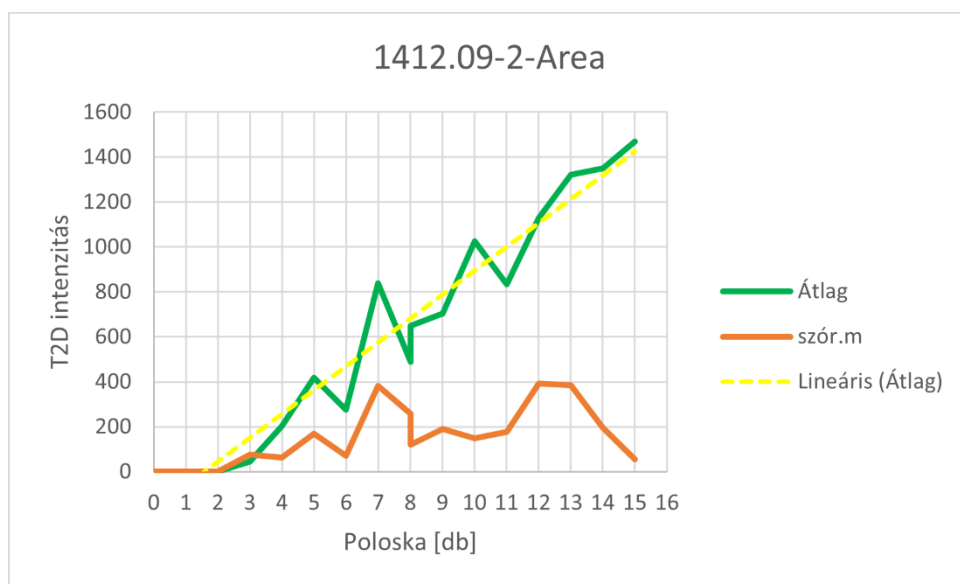
5.6.4. T2D az MXT-1701 oszlopon

Az MXT-1701 oszlopon a T2D-hez rendelhető szenzor az 1412.09-2-Area, a korrelációelemzés során a poloska koncentrációval erősen korreláltak a szenzor értékei (korrelációs együttható: 0.92). A 28. ábrán mutatom be az átlagok és szórások alakulását a poloska mennyiségek függvényében.



28. ábra: Az MXT-1701-nél a 1412.09-2-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása. Az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a sötétkék-ig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

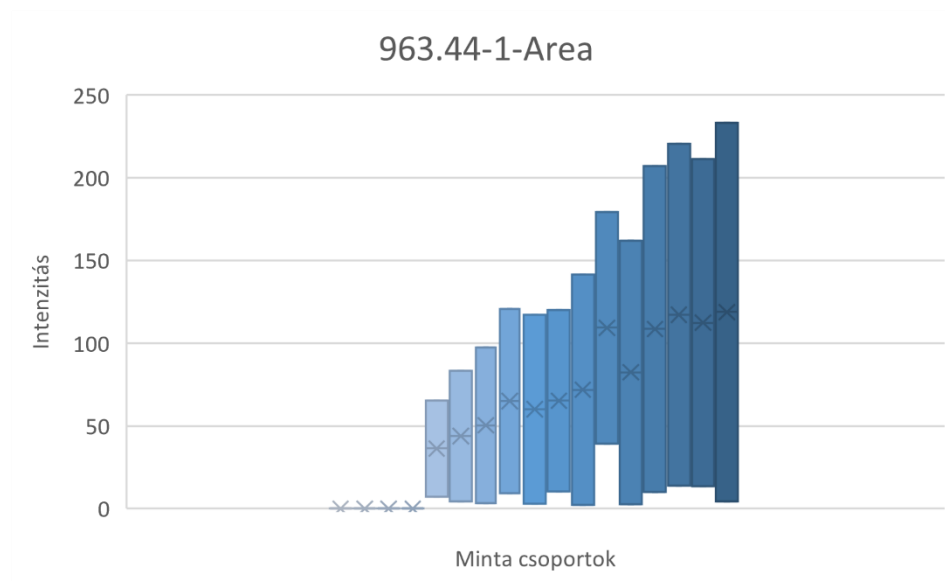
A T2D MXT-1701 oszlopon produkált értékei nagyon hasonlóak az MXT-5 oszlopon látottakhoz, elhanyagolható mértékben ugyan, az átlag tekintetében átlagosan 5.1%-kal, a szórás esetében 1.97%-kal kisebb értékeket mért az MXT-1701 oszlop szenzora, elképzelhető, hogy ezt az oszlopok közötti kémiai összetétel okozza.



29. ábra: Az MXT-1701-nél a 1412.09-2-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása T2D vegyületre.

A vonaldiagramot megvizsgálva megállapítható, hogy szinte teljesen megegyező az MXT-5 oszlopnál látott diagrammal, itt is a kis koncentrációnál tapasztalható bizonytalanság, majd az azt követő egyre kisebb szórással bíró lineáris növekedés figyelhető meg.

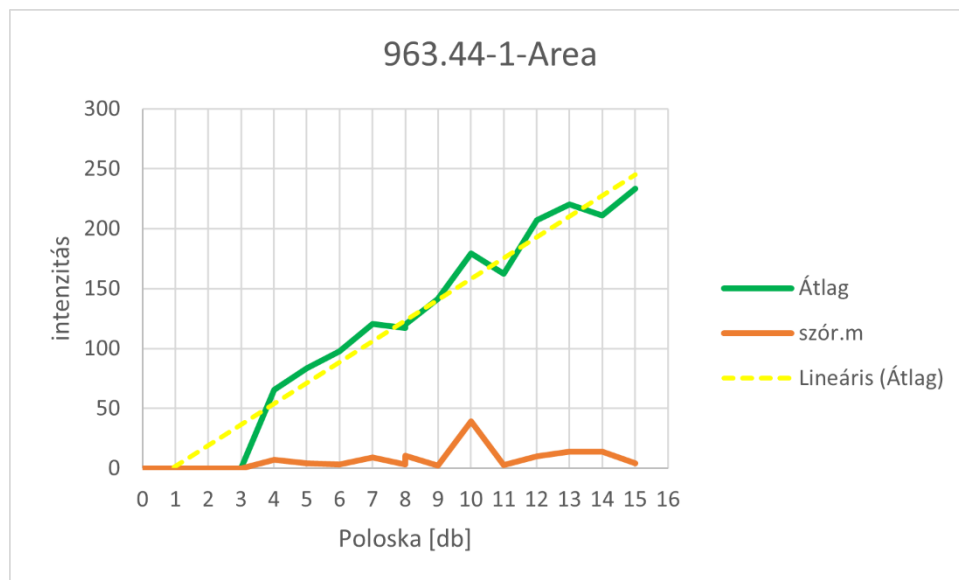
Mivel alacsony poloska koncentrációnál bizonytalan értékeket kaptam mind a 3D és a T2D esetében, ezért megvizsgáltam a korrelációelemzést olyan szenzort keresve amely a poloska koncentrációt követi a mért retenciós indexek alapján, fontos szempont volt, hogy alacsony koncentrációnál is pontosan megbízható legyen. Az MXT-5 oszlopon a 963.44-1-Area szenzor jó értékekkel rendelkezett, a blend, és a poloska nélküli szörp minták esetében „0” értékeket adott, sem a málnaszörp mátrix sem a levegő nem zavarja a mérést. A szenzor koncentrációval összehasonlított korrelációs együtthatója 0.974 ami erős függő kapcsolatot mutat. A szenzor által mért csopotrok szórására és átlagára is készítettem dobozdiagramot (30. ábra).



30. ábra: Az MXT-5-nél a 963.44-1-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása. Az ábrán a színek mélysége a világoskék-től a sötétkék-ig a növekvő poloskaszámnak feleltethető meg.

A 30. ábra alapján látszik, hogy a 0-1-2-3 poloskát tartalmazó mintákat a szenzor nem tudta kimutatni, a szenzor első pozitív értéke a 4. mintacsoportéhoz tartozik, így sajnos a

poloska érzékelési határát nem csökkenti a szenzor, azonban a 4. csoporttól nagy biztonsággal, kis szórással méri a poloskák jelenlétét. A szenzor igazolja az előző diagramoknál tapasztalt kiugró értékeket a 10-es mintacsoportnál, elképzelhető, hogy a poloskához közel történt a mintavétel és aromában koncentráltabb mintát kaptam. A PLS-R eredményét visszanezve is látható, hogy a fontos szenzorok közé sorolja a vizsgálat a 963.44-1-Area szenzort, azonban a 3D vegyülethez képest 2 a T2D-hez képest pedig 1 nagyságrenddel kisebb a szenzor által szolgáltatott válaszjel a detektorban, ezért az ábrákon sem volt szembetűnő, elkerülte a figyelmemet az előbbi vizsgálatok során.



31. ábra: Az MXT-5-nél a 963.44-1-Area szenzorhoz tartozó értékek átlaga és szórása.

A vonaldiagramon (31.ábra) jól látszik az átlag linearitása, valamint az, hogy a 10-es csoport kiugró értékét okozhatja egy elhibázott mintavétel, ugyanis a csoport szórása is kiemelkedő. Az érzékelési határt ugyan nem sikerült alacsonyabb szintre vinni a szenzor segítségével, de az alacsony tartományban történő detektálásban sokat segít a szenzor, azonban az előző szenzorokkal ellentétben itt látszik, hogy már a 4. mintától szépen idomul az átlag trendvonalához.

6. Összefoglalás

Szakdolgozatomban végzett munka a szakirodalom kutatás és az ahhoz tartozó vizsgálatokat egy új, de ma már egyre nagyobb számban alkalmazott és egyre aktuálisabb téma keretein belül végeztem, az élelmiszerkémia és -analitika területén. A kutatási témám az Európában és Magyarországon is egyre nagyobb problémát okozó ázsiai márványospoloska által kibocsátott és a gyümölcsökben megjelenő szaganyagának vizsgálata volt. Gazdasági jelentősége miatt monitorozása különösen fontos. A más kártevők esetén alkalmazható célzott növényvizsgálat és egyeléses gyűjtés a poloskák mozgékonyasága miatt kevésbé hatékony és így monitorozási célokra sem használható.

A méréseim során kereskedelembe kapható málnaszörp-höz fokozatosan adtam hozzá a poloska egyedeket. A kiértékelés során először a kromatográfiás csúcsokat kialakító vegyületekre koncentráltam, hiszen feltehetően ezek alkotják a poloska aromaprofilját. Ezen adatok felhasználásával előre vetítettem, hogy mely szenzorokat lesznek kulcsfontosságúak a vizsgálatok során. Első lépésben korrelációanalízist végeztem, ahol a csúcsokat kialakító szenzorok értékeit hasonlítottam össze a koncentrációval. A korrelációs együtthatók az aromaprofilért felelős szenzorok esetében kivétel nélkül erős összefüggést mutattak. Az adatokon ezután főkomponens elemzést végeztem, amely segítségével a két főkomponens által vizualizált koncentrációbeli különbségeket vizsgáltam. Éles elkülönülést fedeztem fel a kevés (0-1-2-3) poloskát tartalmazó minták között. Az elkülönülést megerősítette a DFA eredménye is, így fokozatosan szűkítettem a poloska aromaprofiljára jellemző szenzorokra a statisztikát és egyre markánsabb különrendeződést figyeltem meg. Azonban a poloska aromára jellemző szenzorokkal végzett DFA-nál már a 3-nál több poloskát tartalmazó csoportokban is tapasztaltam elkülönülést. Ezt követően PLS regressziót végeztem olyan aromakomponenseket keresve, amelyek lényegesek, de a detektorban kis válaszjelet szolgáltatnak. Az előzetesen ismertetett vizsgálatokból megállapítottam, hogy mely szenzorok értékeit vizsgáljam részletesen, ezek a következők voltak: 1301.26-1-Area és 1303.94-2-Area melyek a tridekánhoz, 1273.82-1-Area és 1412.09-2-Area melyek pedig a trans-2-dekénal vegyülethez sorolhatóak az AeroChemBase alapján. A tridekán vegyület kis mennyiségű poloska esetében is szolgáltatott válaszjelet a detektorban, viszont bizonytalanul, megbízhatóan csak nagy (8-9 poloska/600ml) koncentrációtól detektálta a poloskák jelenlétét.

A trans-2-dekénal szenzorainak esetében 3 poloskát tartalmazó mintákat mutatta ki, alacsony poloskakoncentráció megállapítására nem alkalmas, de a mintacsoportok már a 3 poloskát tartalmazó csoporttól megbízhatóbban követik a koncentrációt mint a tridekán szenzorai. Végül az összes szenzort megvizsgálva találtam egy szenzort (963.44-1-Area), amely 4 poloskát tartalmazó csoportokon felül megbízhatóan mutatja a poloska koncentrációját a málnaszörpben.

Összefoglalva a poloska aromakomponensei közül a tridekán vegyület a legkisebb mennyiségben kimutatható, azonban mennyiségi meghatározás esetén a tridekánt vizsgáló szenzor pontatlannak bizonyult. Mennyiségi meghatározás esetén célszerűbb a T2D szenzorát, vagy a 963.44-1-Area szenzort választani.

A gyártási folyamatok optimalizálásában segítséget nyújt a megfelelő szenzorok küszöbértékeinek meghatározása. A folyamatokba megfelelő pontokon beiktatott ellenőrzéssel javítható a termék minősége. A NÉBIH is elkezdett érzékszervi analitikai vizsgálatokat végezni a friss késztermékekkel kapcsolatban melyek főként a megfelelő szállítási, tárolási körülményekre vonatkoztak. Jelen kutatási eredmények ezt a törekvést erősítik meg.

A kutatás számos irányt vehet a jövőben, a leginkább következő lehetőségeket látom előremutatónak a dolgozat alapján: a különböző kiválogatott szenzorok egymással való összevetése alapján egy poloska mennyiséget jól leíró kalibráció állítása, ebben nagy segítség lehet Dr. Nagy Vince közreműködésével elkészült modell, amelyet röviden a mellékletben mutatok be. Jó jövőbeli iránynak látom a jelenleg beazonosíthatlan 963.44-1-Area szenzorhoz rendelhető vegyület vizsgálatát GC-MS készülékkel, hasznos lehet az ismeretek tágítására továbbá az érzékszervi vizsgálat is a mért eredmények összehasonlításával.

Felhasznált irodalom

- Acree, E., & Roberts, D. (1996). Effects of Heating and Cream Addition on Fresh Raspberry Aroma Using a Retronasal Aroma Simulator and Gas Chromatography Olfactometry. In F. Owen R., *Food Chemistry* (pp. 3919-3925.). New York: Marcel Dekker Inc.
- Agrárszektor.hu. (2020, július 21). *Agrárszektor*. Retrieved from Agrárszektor: <https://www.agrarszektor.hu/noveny/20200721/szamura-j-darazs-hazank-kozeleben-is-megjelent-a-poloskak-osellensege-23396>
- Baietto, M., & Alphas, D. W. (2009). *Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies*. Bázél: MDPI.
- Bak, I. (2011.). *Műszeres analitikai technikák a gyógyszerészeti és bioanalitikai vizsgálatokban*. Debrecen: ISBN.
- Balázs, K. (2017, Szeptember 1). Statisztika I., 3. alkalom Korreláció. Debreceni Egyetem Pszichológiai Intézet, Hajdú-Bihar, Magyarország.
- Bázár, G., Tóth, T., & Romvári, R. (2018). Műszeres aromaelemzés a mezőgazdaság szolgálatában. *Agronapló*, 90-91.
- Bodor, Z., Kovács, Z., Mahmoud Said, R., Kókai, Z., Dalmadi, I., & Benedek, C. (2020). *Sensory and Physicochemical Evaluation of Acacia and Linden Honey Adulterated with Sugar Syrup*. Budapest: mdpi.
- Farkas, B. (2021). *SPME-GC-MS módszer fejlesztése poloskaszag meghatározására bor mintából*. Budapest: Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet Élelmiszerkémia és -Analitika Tanszék.
- Farkas, V., & Dalmadi, I. (2013). *Elektronikus orr - az élelmiszervizsgálat sok célra használható új eszköze*. Budapest: Budapesti Corvinus Egyetem, Hűtő- és Állattermék Technológiai Tanszék.
- Geladi, P., & Kowalski, B. (1986). PARTIAL LEAST-SQUARES REGRESSION: A TUTORIAL. In *Analytica Chimica Acta* (pp. 1-17). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.
- Godoy, J. L., Vega, J. R., & Jacinto, M. L. (2013). Relationships between PCA and PLS-regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 182-191.
- Guttmann, M. (2013). *Festett felületek szerves anyagainak vizsgálata gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria (GC-MS) által*. Kolozsvár: https://epa.oszk.hu/00400/00402/00012/pdf/EPA00402_ISIS_2013_047-058.pdf.
- Hegedűs, K. (2012). *A ROBBANÓANYAGOK TÖMEG SPEKTROMETRIÁVAL TÖRTÉNŐ FELDERÍTÉSE ÉS ANALÍZISE*. Budapest: Nemzeti Közzolgálati Egyetem, Hadtudományi és Honvédtisztképző Kar, Had- és biztonságtechnikai mérnöki szak.
- Ikegami, A., Kaneyasu, M., Yamada, K., & Ai, M. (1987). *Olfactory detection using integrated sensor*. Access JDream: Access JDream.
- Kaffka, K., & Farkas, J. (1999). A gázérzékelő sor - az elektronikus orr. *Magyar Kémikusok Lapja*, 323-333.
- Kontschán, J. (2018, 10 2018.10.16). A magyar kutatók már dolgoznak a poloskainvázio ellenszerén. 24.hu.
- Kövér, G., & Bázár, G. (2007). *A PLS (Partial Least Squares) regresszió és alkalmazása*. Kaposvári Egyetem, Gazdaságtudományi Kar, Kaposvár: Acta Oeconomica Kaposváriensis.
- Kuhar, T. P., & Kamminga, K. (2017). *Review of the chemical control research on Halyomorpha halys*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.

- Larsen, M., & Poll, L. (1990). Odour thresholds of some important aroma compounds in raspberries. *Z Lebensm Unters Forsch*, 129-131.
- Mehmood, T., Liland, H. K., Snipen, L., & Sæbø, S. (2012, augusztus 15). A review of variable selection methods in Partial Least Squares Regression. In T. Mehmood, H. K. Liland, L. Snipen, & S. Sæbø, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (pp. 62-69). Biostatistics, Department of Chemistry, Biotechnology and Food Sciences, Norwegian University of Life Sciences, Norway: Elsevier. Retrieved from ScienceDirect.com: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169743912001542>
- Mezőfi, L. (2019, március 13). *Újra itt a poloskák inváziója: így védekezzen ellenük!* Retrieved from [www.atv.hu: https://www.atv.hu/belfold/20190311/ujra-itt-a-poloskak-invazioja-igy-vedekezzen-ellenuk](https://www.atv.hu/belfold/20190311/ujra-itt-a-poloskak-invazioja-igy-vedekezzen-ellenuk)
- Ökológiai Mezőgazdasági Kutatóintézet. (2020, július 30.). www.biokutatas.hu. Retrieved from Ökológiai Mezőgazdasági Kutatóintézet: <https://www.biokutatas.hu/hu/page/show/bio-megoldasok-poloskak-ellen>
- Ősz, A., Szanyi, S., Magyar, A., & Nagy, A. (2021). *Adatok az invazív márványos poloska (Halyomorpha halys Stal, 1855) telelési sikeréről városi környezetben*. Debrecen: ResearchGate.
- Pádua, A. (2019). *Design and assembly of an opto-electronic device for artificial olfaction*. Lisszabon: Universidade Nova De Lisboa.
- Persaud, K., & Dodd, G. (1982). Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 352-355.
- Röck, F., Barsan, N., & Weimar, U. (2008). Electronic Nose: Current Status and Future Trends. In *Chemical reviews* (pp. 705-725). ACS Publications: ACS Publications.
- Szedzerjesi, Z. (2014, június 8). *A szaglás kémiája*. Retrieved from <https://prezi.com/q3v4szjbakth/a-szaglas-kemiaja/>
- Vétek, G. (2019). Új kihívás a kertészeti és szántóföldi növények termesztésében. *Mezőhír*, 66-70.
- Zwaardemaker, H., & Hogewind, F. (1919). On the spontaneous transformation to a colloidal state of solutions of odorous substances by exposure to ultra-violet light. In H. Zwaardemaker, & F. Hogewind, *On the spontaneous transformation to a colloidal state of solutions of odorous substances by exposure to ultra-violet light* (p. 137). Amsterdam: Huygens Institute - Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW).

1. Melléklet 1.ábra: Átlag és szórás eredményei a választott csoportokon

CC	0	1	2	3	4	5	6	7	8	8	9	10	11	12	13	14	15
1301.26-1-Area	103.55	132.27	73.97	1173.60	1657.13	135050.30	637.41	28956.92	933.77	13608.72	21217.08	7749.16	14661.36	15155.45	13576.09	21244.46	27883.43
	58.06	385.23	2766.76	336.04	8437.14	2788.74	466.63	14284.85	20760.66	8954.97	6761.28	11836.67	16559.06	8146.38	17515.97	10102.72	21489.22
	94.96	1379.43	660.23	552.62	8913.66	18776.34	15811.05	14973.24	8672.89	1975.26	8303.16	17971.78	8840.84	13583.08	19093.49	25944.66	13594.05
	85.52	632.48	1166.99	687.42	6335.98	11358.46	5638.37	19405.00	10122.44	8179.65	12093.84	12519.20	13487.09	12294.97	16728.52	19097.28	21588.90
Stórás	24.17	659.08	1416.11	434.74	4059.00	8100.32	8810.22	8279.36	9992.61	5855.35	7938.48	5145.38	4184.56	3677.80	2841.74	8136.31	6245.28
1303.94-2-Area	2460.56	2469.28	2795.95	3373.57	5941.94	17099.15	5093.62	31904.37	5357.14	17249.14	24562.92	11738.96	18387.83	19159.67	17032.69	24460.02	30504.05
	2737.71	3133.22	5380.64	2712.88	12247.39	7323.46	4991.58	18078.45	24183.65	13331.53	10602.99	15654.28	20528.08	12213.65	21249.24	14024.76	24536.14
	2722.86	3703.02	3432.68	4981.96	13025.74	22610.47	19442.11	18241.76	12473.52	6257.93	12085.22	21464.51	12711.10	17321.80	22259.83	29290.12	18993.15
	2640.38	3101.84	3869.76	3689.47	10405.02	15677.69	9842.44	22741.51	14004.77	12279.54	16279.25	17209.00	16231.71	20180.59	22591.64	24678.45	24878.45
Átlag	155.902	617.467	1346.64	1167.06	3884.68	7742	8313.72	7935.67	9506.2	5570.61	7667.92	4894.75	4039.62	3599.03	2772.59	7802.3	5756.73
Stórás	0.00	0.00	0.00	0.00	165.52	484.99	223.44	1336.66	353.40	668.33	961.37	1150.54	916.31	1701.77	1295.46	1426.07	1565.78
1273.82-1-Area	0.00	0.00	0.00	0.00	233.63	242.70	262.77	655.53	817.50	805.75	675.62	910.12	1055.64	988.93	1824.84	1246.80	1647.39
	0.00	0.00	0.00	137.13	284.99	520.31	353.61	594.40	369.68	534.07	658.69	1226.84	709.37	955.53	1035.82	1613.10	1496.93
	0.00	0.00	0.00	45.71	228.05	416.00	279.94	862.19	513.53	669.38	765.23	1095.83	887.11	1215.41	1385.37	1428.66	1570.03
	0.00	0.00	0.00	134.76	479.46	213.58	1275.09	343.01	701.92	921.41	1012.91	914.49	1581.47	1221.68	1417.96	1465.86	1465.86
Stórás	0	0	0	79.1708	59.9314	151.117	66.7625	412.035	263.374	135.842	170.078	165.298	165.088	421.534	402.12	183.165	75.3222
1412.09-2-Area	0.00	0.00	0.00	0.00	134.76	479.46	213.58	1275.09	343.01	701.92	921.41	1012.91	914.49	1581.47	1221.68	1417.96	1465.86
	0.00	0.00	0.00	0.00	214.57	228.97	261.72	671.49	787.79	733.81	604.52	881.27	956.50	898.45	1745.76	1130.83	1524.87
	0.00	0.00	0.00	129.85	258.11	548.24	354.11	568.96	337.84	510.52	585.50	1179.89	631.49	908.18	998.51	1500.96	1415.59
	0.00	0.00	0.00	43.28	202.48	418.89	276.47	838.51	489.55	648.75	703.81	1024.69	834.16	1129.37	1321.98	1349.92	1468.78
Stórás	0	0	0	74.9703	62.5572	168.029	71.4164	381.545	258.3	120.767	188.686	149.657	176.77	391.565	383.59	194.217	54.6999
1203.45-2-Area	195.87	187.82	248.86	199.93	418.40	663.11	389.84	1067.33	392.73	655.23	869.20	586.27	720.11	787.47	675.60	846.93	968.04
	246.82	277.51	262.53	225.06	543.34	452.34	391.21	675.33	881.80	611.93	497.96	657.76	774.15	582.73	807.22	621.38	868.62
	254.95	260.36	268.67	392.54	587.88	873.75	717.25	648.68	535.65	441.77	546.63	837.83	557.63	697.80	773.73	969.26	746.57
	232.54	241.99	260.02	272.51	516.74	663.07	499.43	795.45	603.39	569.64	637.93	683.95	683.96	689.34	752.19	812.52	861.08
Stórás	32.0232	47.6105	10.1421	104.706	87.9507	210.706	188.635	231.512	251.472	112.839	201.738	129.624	112.694	102.635	68.4059	176.476	110.924

2. Melléklet: Poloska szaganyagának kitett málnakészítmények állapotítéletének matematikai modellje

A Széchenyi István Egyetem adjunktusa Dr. Nagy Vince közreműködésének hála, lehetőségem volt egy már egyéb célokból létrehozott matematikai modell és szoftver továbbfejlesztésére, kiterjesztésére a dolgozatom témájával kapcsolatban. A modell célja: különböző poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minősége összemérésének értékeléséhez módszer kifejlesztése, a gyakorlati alkalmazás előkészítése.

A poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minősége összeméréséhez értékelő módszert a málnakészítmények minőségére rögzített elvárások tényleges teljesítésének szempontrendszerre alapozza. Az értékelési rendszer paramétereit (szempontjait) a felállított szempontrendszer határozza meg, felépítésének matematikai alapját a Combinex módszer képezi. A szakirodalmi, a poloskák szaganyagával és mérési eredményeimmel kapcsolatos részeken vettem részt a modell létrejöttéhez, a szakmai háttérét Dr. Nagy Vince segítségével készítettük el.

A poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének összemérését értékelő módszer fő lépései:

1. Az értékelési paramétereknek ($j=1\dots n$) a poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének különböző szenzorokra vonatkozó ($i=1\dots m$) halmazának meghatározása (n : az értékelési paraméterek száma, m : az értékelési időszakok száma).
2. Az értékelési paramétereknek ($j=1\dots n$) a poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének különböző szenzorokra vonatkozó ($i=1\dots m$) értékeinek felvétele.
3. A poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének állapot alakulását értékelő szenzorokkal történő értékelési paraméterek szerinti pontszáma 0-100 pontos skálán értékelve (a_{ij}). A pontszámok jelentése: az egyes értékelési paraméterek milyen mértékben járulnak hozzá a célok eléréséhez, ill. az igények kielégítéséhez.
4. Az értékelési paraméterekhez súlyszámok rendelése (λ_j). A súlyszámok abszolút értékének nincs szerepe, csupán azok egymáshoz viszonyított, tehát relatív nagysága (aránya) a fontos. A célok éppen a súlyozáson keresztül érvényesíthetők.
5. A poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének állapot alakulásához a különböző szenzorokkal történő értékelés összes pontszámát az értékelési paraméterek alapján kapott pontértékekből és az értékelési paraméterek súlyszámaiból képzett szorzatösszeg adja: (A_i).

A módszer előnye: az intervallum- és arányskálán mért értékelési paraméterek pontskálára való leképezésével lehetővé válik az intervallum szintű összemérés akkor is, ha az értékelési paraméterek eredetileg is különböző dimenziójúak.

Starr, M. K.: Az egész rendszert kell szem előtt tartanunk és minden ismert célt tekintetbe kell vennünk. Gyakran a józan ítélőképességet az egész rendszer szempontjából és az optimális természetének alapos megértése révén kell alkalmazni.

A minősítés relatív, egymáshoz viszonyítások alapján végezhető el. A paraméterek egy része számszerűsíthető, így összemérhetők egymással, más részük azonban egyáltalán nem mérhető, így az összehasonlítások rangsorolása csakis szubjektív alapon végezhető el. A minősítést végző szakemberek szubjektívnek nevezett véleményei - a kitűzött feladatot tekintve - nagyon is objektív tapasztalataik szintézise.

A poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének alakulását jellemző értékelési paraméterek pontszámainak meghatározási módszere

$$P = A \times \Lambda = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 a_{11} + \lambda_2 a_{12} + \dots + \lambda_n a_{1n} \\ \lambda_1 a_{21} + \lambda_2 a_{22} + \dots + \lambda_n a_{2n} \\ \vdots \\ \lambda_1 a_{m1} + \lambda_2 a_{m2} + \dots + \lambda_n a_{mn} \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^n \lambda_j a_{1j} \\ \sum_{j=1}^n \lambda_j a_{2j} \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^n \lambda_j a_{mj} \end{bmatrix} = P = \begin{bmatrix} 1. \text{számú szenzor} \\ 2. \text{számú szenzor} \\ \vdots \\ m. \text{számú szenzor} \end{bmatrix}$$

ahol

A: adott szenzorral a poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének alakulását jellemző értékelési paraméterek pontszámaiból képzett pontmátrix, amelynek elemei: a_{ij} ($i=1 \dots m, j=1 \dots n$)

Λ : a súlyszámok n elemű oszlopvektora, amelynek elemei: λ_j ($j=1 \dots n$)

P: m elemű pontszámvektor, amelynek elemei adott szenzorral a poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének alakulását jellemző értékelési paraméterek pontszámát tartalmazza.

A poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének alakulását jellemző j-edik értékelési paraméter pontszáma 100 pontos skálán kifejezve (C_{ij}) a stratégiai célok figyelembevételével

Az értékelési paraméterek

- $C_{ij=1}$: az i -edik szenzorral a poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének alakulását jellemző j -edik értékelési paraméter: ***a szaganyag koncentráció jellemzői***
- $C_{ij=2}$: az i -edik szenzorral a poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének alakulását jellemző j -edik értékelési paraméter: ***a málna összetétel jellemzői***

- $C_{ij=3}$: az i-edik szenzorral a poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének alakulását jellemző j-edik értékelési paraméter: **a poloska fajta jellemzői**
- $C_{ij=4}$: az i-edik szenzorral a városi közlekedési közszolgáltatások minőségének alakulását jellemző j-edik értékelési paraméter: **a málna aroma jellemzői**

A poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének alakulását jellemző szenzorokkal nyert értékelési paraméterek szerinti pontszáma

- $a_{ij=1}$: az i-edik jellemző szenzorral a 1. szempont szerinti pontszám
- $a_{ij=2}$: az i-edik jellemző szenzorral a 2. szempont szerinti pontszám
- $a_{ij=3}$: az i-edik jellemző szenzorral a 3. szempont szerinti pontszám
- $a_{ij=4}$: az i-edik jellemző szenzorral a 4. szempont szerinti pontszám

Az értékelési paraméterek skála pontértékei:

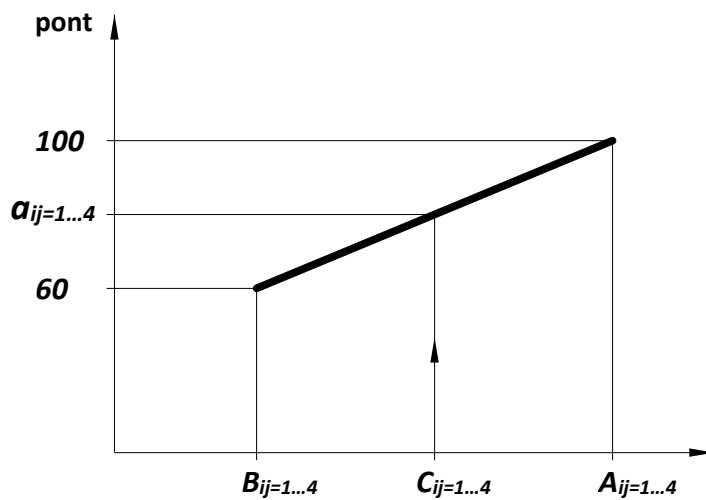
a_{ij} : az i-edik jellemző szenzorral a j-edik értékelési szempont szerinti pontszám 100 pontos skálán kifejezve:

$$a_{ij} = \frac{100-60}{A_{ij}-B_{ij}} (C_{ij} - B_{ij}) + 60$$

vagy

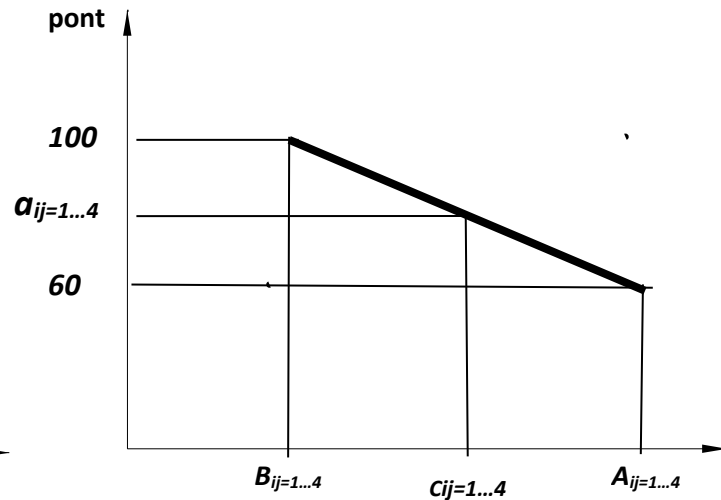
$$a_{ij} = 100 - \frac{100-60}{A_{ij}-B_{ij}} (C_{ij} - B_{ij})$$

Az értékelési paraméterek skála függvényei a tényleges $C_{ij=1...4}$ paraméter értékekkel és a számított $a_{ij=1...4}$ pont értékekkel (minta függvény):



$$a_{ij} = ((100-60)/(A_{ij}-B_{ij})) * (C_{ij}-B_{ij}) + 60$$

$$a_{ij} = 100 - ((100-60)/(A_{ij}-B_{ij})) * (C_{ij}-B_{ij})$$



Az értékelési paraméterek pontértékei

ahol:

az i-edik értékelő szenzorral a j-edik szempont szerinti értékelési paraméterek értékei:

$A_{ij=1...4}$ a legnagyobb értékek: az adott minőség állapotot értékelő i-edik jellemző szenzorral a j-edik szempont szerint legkedvezőbb paraméterű, a hozzátartozó pontérték: 100 pont

$B_{ij=1...4}$ a legkisebb értékek: az adott minőség állapotot értékelő i-edik jellemző szenzorral a j-edik szempont szerint legkedvezőtlenebb paraméterű, a hozzátartozó pontérték: 60 pont

$C_{ij=1...4}$ a tényleges értékek: az adott minőség állapotot értékelő i-edik jellemző szenzorral a j-edik szempont szerinti paramétereinek tényleges értékei, a hozzátartozó pontértékek a számított $a_{ij=1...4}$ pontok.

A poloska szaganyagoknak kitett málna és málnakészítmények minőségének alakulását a jellemző szenzorral nyert értékelési paraméterekhez súlysúlyszámok rendelése (1. táblázat)

- λ_j : a j-edik értékelési paraméter súlysúlyszáma és
- $\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n = 1$

A súlysúlyszámok az értékelési paramétereknek a málna minőségében meghatározott súlyát adják.

Az értékelési paramétereket jellemző $(RPN)_j$ számokat az R_j , a P_j és az N_j számok szorzata adja az egyes számok 1-10 értékeivel:

$$RPN = R(\text{minőség romlást okozó hiba ok}) \times P(\text{minőségre hatás}) \times N(\text{minőség ellenőrzés})$$

ahol

- **R - a málna minőség romlást okozó hiba ok:** a málna minőség állapot hibát okozó paraméter oka (megfigyelés elemzésekből)
- **P - a málna minőségre hatás:** a málna minőség állapot hibát okozó paraméter hatása (megfigyelés statisztikákból)
- **N - a málna minőség ellenőrzés:** a málna minőség ellenőrzés értékelése.

<i>Az málna minőség állapot értékelési paraméterei</i> C_j ($j=1...n$)	R_j 1-10	P_j 1-10	N_j 1-10	<i>Jellemző $(RPN)_j$ számok</i>	<i>Súlysúlyszámok</i> $\lambda_j = \frac{(RPN)_j}{\sum_{j=1}^n (RPN)_j}$ $\sum_{j=1}^n \lambda_j = 1$
C₁: Szaganyag koncentráció	7	7	6	294	$\lambda_1=0,270968$
C₂: Málna összetétel	7	8	6	336	$\lambda_2=0,309677$
C₃: Poloska fajta	5	7	7	245	$\lambda_3=0,225806$
C₄: Málna aroma	6	7	5	210	$\lambda_4=0,193548$

1. táblázat: A málna minőség hiba okok kockázatát jellemző RPN számok

Az adott szenzorokkal nyert értékelési paraméterek összes pontszáma

Az adott szenzorokkal nyert értékelési paraméterenkénti pontszámokat az értékelési paraméterenkénti súlyszámokkal szorozva, majd a szorzatokat összeadva kapjuk az adott szenzorokkal nyert jellemző összes pontszámokat:

$$P_i = a_{i1} \lambda_1 + a_{i2} \lambda_2 + \dots + a_{in} \lambda_n$$

$$P_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} \lambda_j$$

ahol P_i : az i-edik szenzorral nyert összes pontszám.

Preferencia sorrend az értékelési paraméterek pontszámai alapján = f(pl.:4 db időszak)

A preferencia sorrendet a P_i pontszám összegek csökkenő sorrendje szerint lehet felállítani: minél nagyobb, annál kisebb a rangszám, annál magasabb szintű a minőség.

Preferencia sorrend az (RPN) számok alapján —

Az i-edik jellemző szenzorral a málna minőség hiba okok kockázatát jellemző RPN számok kockázatalvű elemzésének eredményét az 1. táblázat (RPN) adatai alapján készített kockázati érték diagram adja. Az RPN határérték: $R \cdot P \cdot N = 5 \cdot 5 \cdot 5 = 125$

A diagram menetéből megállapíthatjuk az i-edik jellemző szenzorral a málna minőség RPN kockázati határérték fölötti diagram pontokat.

A preferencia sorrendek alapján meghatározhatók a különösen döntőnek, illetve kritikusnak tekinthető értékelési paraméterek, ill. a málna minőség állapotot meghatározó értékelési paraméter súlyszámok.

Konklúzió

Koncentrálni elsősorban a legnagyobb RPN értékű málna minőség hiba okokra szükséges, de minden a határértéknél nagyobb kockázatu okra megelőző beavatkozást kell tenni.

Minél nagyobbak az értékelési paramétereket jellemző, ill. az összes P pontértékek, a málna annál jobb minőségű.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani elsősorban témavezetőimnek, Dr. Geréné Dr. Radványi Dalmának és Dr. Bázár Györgynek, akik odaadó munkájukkal segítettek és támogattak a dolgozatom elkészítésében. Külön köszönöm a sok rám szánt időt, türelmet, szakmai támogatást és iránymutatást.

Köszönöm Dr. Nagy Vincének a részvételét a modell és a szoftver elkészítésében, és az ezekhez szükséges szakmai háttér átadásában.

Köszönöm a Rovartani tanszék dolgozóinak, különösen Radácsiné Hári Katalinnak a poloskák beszerzésében nyújtott segítséget.

NYILATKOZAT

a záródolgozat/szakdolgozat/diplomadolgozat/portfólió¹ nyilvános hozzáféréséről és eredetiségéről

A hallgató neve: KISS ÁRISTON RICHARD
A Hallgató Neptun kódja: CUTIJW
A dolgozat címe: POLOSKA SZAGANYAGGAJ MÓDOSÍTOTT MÁJNAKESTÉNYEK VIZSGÁLATA
A megjelenés éve: 2023 E - ORR KÉSZÜLÉKKEL
A konzulens tanszék neve: ÉLELMISZERKÉMIA ÉS - ANALITIKA TANSZÉK

Kijelentem, hogy az általam benyújtott záródolgozat/szakdolgozat/diplomadolgozat/portfólió² egyéni, eredeti jellegű, saját szellemi alkotásom. Azon részeket, melyeket más szerzők munkájából vettem át, egyértelműen megjelöltem, s az irodalomjegyzékben szerepeltettem.

Ha a fenti nyilatkozattal valótlan 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 mindenkor szellemi tulajdonkezelési szabályzatában megfogalmazottak érvényesek.

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

Kelt: 2023 év 04 hó 27 nap



Hallgató aláírása

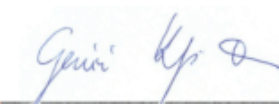
KONZULTÁCIÓS NYILATKOZAT

A Kiss Ágoston Richárd (hallgató Neptun azonosítója: CUTIJW) 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 védeésre javaslom / nem javaslom.

A dolgozat állam- vagy szolgálati titkot tartalmaz: igen nem

Kelt: Budapest, 2023 év 04 hó 25 nap



Dr. Geréne Dr. Radványi Dalma
Belső konzulens