



<i>Titill / Title</i>	FreshSense rafnef - nákvæmni mælinga og svörunareiginleikar		
<i>Höfundar / Authors</i>	Guðrún Ólafsdóttir og Áslaug Högnadóttir		
<i>Skýrsla Rf / IFL report</i>	08 - 00	<i>Útgáfudagur / Date:</i>	September 2000
<i>Verknr. / project no.</i>	1314		
<i>Styrktaraðilar / funding:</i>	Rannís (Styrknúmer: 970940097)		
<i>Ágrip á íslensku:</i>	<p>Rafnefið FreshSense, sem inniheldur gasskynjara, er fljótvirkt mælitæki sem þróað hefur verið af Rf og Boðvaka (Element, Sauðárkróki) til að meta ferskleika fisks. Endurtekningarhæfni, næmni og aðgreiningarhæfni FreshSense-rafnefsins var könnuð með því að mæla þekkt rokgjörn efni sem myndast þegar fiskur skemmist. Markmiðið var að kanna hvaða efnastaðla hægt væri að nota til að fylgjast með næmni tækisins og nota við kvörðun þess. Notaðir voru gasstaðlar (CO, SO₂, NH₃) til að skoða svörun hinna mismunandi gasskynjara rafnefsins og einnig voru mældar ýmsar vatnslausnir með rokgjörnum efnastöðlum, t.d. etanóli, trímetylamíni (TMA) og dímetýldísúlfíði (DMDS). Fylgst var með svörun einstakra nema í allt að 12 mánuði. Endurteknar mælingar með etanóli eru gagnlegar til að fylgjast með svörun CO-nemans og NH₃-neminn er sá eini sem svarar TMA. Allir nemar svara DMDS en óhentugt er að nota það í vatnslausn þar sem leysni þess er lítil og erfitt að útbúa einsleitar þynningar í vatnslausn. Til að kvarða svörun nemanna þarf því að nota blöndu efna, finna heppilegan leysi fyrir DMDS eða finna nýtt efni sem er vatnsléysanlegt og allir nemar svara. Sýnt er fram á að mælitíma er hægt að hafa mismilangan, 5 til 10 mínútur, eftir því um hvernig notkun er að ræða.</p>		
<i>Lykilorð á íslensku:</i>	Rafnef, rokgjörn efni, sýnatökuaðferðir, kvörðun		
<i>Summary in English:</i>	<p>An electronic nose (FreshSense) based on electrochemical gas sensors has been developed by Rf and Boðvaki (Element, Sauðárkrókur) as a rapid tool to detect fish freshness. Precision, sensitivity and selectivity of the FreshSense instrument was studied by measuring standard volatile compounds that typically are present during spoilage of fish. The aim was to select appropriate standard compounds to use routinely for monitoring the sensitivity of the instrument and to use for calibration. Standard gas mixtures (CO, SO₂, NH₃) and aqueous samples of standard liquid compounds ethanol, trimethylamine (TMA) and dimethyldisulfide (DMDS) were used to study the characteristic responses of the different gas sensors. The sensors were monitored for up to twelve months. Repeated measurements of ethanol are useful to monitor the CO sensor and the NH₃ sensor is the only one responding to TMA. All the sensors respond to DMDS, but it is not possible to produce homogeneous aqueous dilutions of the DMDS since it is not soluble in water. A mixture of compounds is therefore needed to calibrate the sensors and a suitable solvent is needed for DMDS or ideally find a single compound that is soluble in water and all the sensors respond to. In this report it is shown that measurement time can vary (5 to 10 minutes) depending on the application.</p>		
<i>English keywords:</i>	electronic nose, volatile compounds, sampling methods, calibration		

EFNISYFIRLIT

1. INNGANGUR.....	2
1.1 Þróun rafnefs	2
1.2 Sýnatökuaðferðir við rafnefsmælingar á niðurbrotsefnum í fiski	5
1.3 Úrvinnsla gagna.....	7
2. FRAMKVÆMD.....	8
2.1 Rafnef - Sýnatökubúnaður og mæliaðferðir.....	8
2.2 Mælingar á stöðlum.....	9
2.2.1 Mælingar á gasstöðlum	9
2.2.2 Mælingar á stöðlum í vatnslausn.....	9
2.3 Úrvinnsla gagna.....	10
3. NIÐURSTÖÐUR	10
3.1 Mælingar á gasstöðlum	10
3.2 Mælingar á stöðlum í vatnslausn.....	12
3.2.1 Einkennandi svörun rafefnanema og endurtekningarhæfni	12
3.2.2 Næmni gagnvart mismunandi efnum	15
3.2.3 Mælingar á etanóli, DMDS og TMA í vatnslausn til að meta langtímarek	17
3.2.4 Staðlablöndur	19
3.3 Stytting mælitíma	21
3.4 Kvörðun tækis	22
4. LOKAORÐ	22
ÞAKKARORÐ	23
HEIMILDIR	24
Viðauki 1	i
Efnaflokkar og dæmi um efni sem myndast við geymslu eða vinnslu á fiski.....	i

1. INNGANGUR

1.1 Þróun rafnefs

Lyktarskynfæri mannsins eru enn í dag mikilvægasta „tækið“ til að meta lykt og skynmat er mikið notað í matvælaíðnaði og öðrum iðnaði til að meta gæði og magn lyktar. Á síðustu 10-15 árum hefur verið unnið að rannsóknum á ýmsum tegundum gasskynjara og komin eru á markað tæki, svokölluð rafnef (electronic nose), sem líkja eftir lyktarskynfærum mannsins (Bartlett o.fl. 1997). Rafnef er samsett af röð mismunandi skynjara en hver þeirra er næmur fyrir ákveðnum efnum þannig að svörunin myndar munstur sem er einkennandi fyrir hvert sýni. Í þessum tækjum eru síðan úrvinnsluforrit sem nauðsynlegt er að „þjálfa“ til að bera kennsl á lyktina. Það felur í sér að nauðsynlegt er að þekkja vel svörunarmunstur fyrir viðkomandi sýni og til þess að tækið komi að notum, t.d. til að meta gæði matvæla, þarf að bera niðurstöðurnar saman við þekktar aðferðir sem notaðar eru við gæðamat.

Ýmsar tegundir skynjara hafa verið notaðar í rafnef og ör þróun hefur verið í ýmsum yfirborðsvirkum efnum sem talin eru gagnleg til að skynja lyktarefni. Algengt er að nota hálfleiðara sem gerðir eru úr málmoxíðum (MOS, metaloxide sensors) og eru tinoxíðnemar dæmi um slíkt. Yfirborðshiti þessara skynjara er gjarnan 400-600 °C og hafa þeir reynst vel til að skynja kolefniskeðjur en þeir eru ekki eins gagnlegir fyrir efni sem innihalda brennistein og köfnunarefni. Helsta tækið, sem sett hefur verið á markað og byggist á þessari tækni, er Alpha M.O.S. frá Frakklandi. Í Svíþjóð hefur fyrirtækið Nordic Sensor sett á markað rafnef sem byggist á transistorum og málmoxíðum (MOSFET: metaloxide semiconductor field effect transistors) en einnig inniheldur tækið CO₂-skynjara sem byggjast á IR-tækni (infra red).

Önnur tæki, sem komin eru á markað, eru e-Nose frá Neotronics og AromaScanner frá Aroma Scan en bæði fyrirtækin eru bresk. Þessi tæki hafa skynjara sem byggjast á fjölliðum eins og polypyrrole og polyaniline en rafleiðni þeirra breytist við að vera nálægt ákveðnum efnum eða lykt. Þessir skynjarar eru notaðir við stofuhita. Fleiri tæki eru í þróun sem byggjast á svipuðum skynjurum með fjölliðum, t.d. Cyrano í Kaliforníu og Bloodhound sem þróað er í Leeds í Bretlandi en í því tæki eru DLC-skynjarar (discotic liquid crystals) sem hafa þá sérstöðu að sýna mjög litla svörun við raka. Rf hefur verið í samstarfi við Bloodhound í Evrópuverkefni þar sem þessi tækni var prófuð fyrir fisk.

Þjóðverjar eru framarlega í þróun á þessu sviði og eru komnir með tæki á markað. Rafnefið MOSES II (Lennartz Electronics) inniheldur QMB-skynjara (quartz microbalance) ásamt MOS-skynjurum og SamSelect-rafnefið (Daimler-Benz Aerospace) byggist á SAW-skynjurum (surface acoustic wave) ásamt QMB- og MOS-skynjurum. Einnig hafa Þjóðverjar notað rafefnanema sem ætlaðir eru til að skynja einfaldar gastegundir en samhliða hafa þeir notað hitaðan málmvír til að brjóta niður lengri, flóknari efni og fjölga þannig rokgjörnum efnum sem nemarnir geta skynjað (Schweiser-Berberich, 1995).

Hewlett Packard hefur þróað tæki sem líkir eftir rafnefshugmyndinni. Þar eru notaðir sömu skynjarar og notaðir eru í massageina (quadrupole mass sensors) en ekki eru notaðir gasgreinar samhliða til að aðgreina efnin áður en þau berast í massageininn. Smartnose-nefið frá Sviss virkar á mjög svipaðan hátt.

Mikil þróun er á sviði skynjaratækni og framleiðsla á ýmsum tegundum skynjara er komin úr rannsóknastofum í fjöldaframleiðslu. Helsta vandamálið við flesta þessa skynjara er að þeir eru ekki nógu stöðugir og breytast með tímanum og þurfa oft langan tíma til að jafna sig eftir mælingu. Einnig hefur framleiðsla þeirra ekki verið nógu stöðug þannig að þegar nýir skynjarar eru keyptir eru þeir ekki endilega með nákvæmlega sömu svörunareiginleika og fyrri skynjarar. Nauðsynlegt er því að kvarða nýja skynjara og fylgjast vel með einkennandi svörun þeirra meðan þeir eru í notkun. Nánari upplýsingar um rafnef, sem eru komin á markað eða eru í þróun, eru á heimasíðu um Evrópuverkefnið Network of Excellence: NOSE - Network on artificial Olfactory Sensing (<http://nose.uia.ac.be/>).

Boðvaki (áður Element-Skynjaratækni á Sauðárkróki) og Rf ásamt Háskóla Íslands hafa undanfarin ár unnið að rannsóknum og þróun á rafnefi með styrk frá RANNÍS (Ólafsson o.fl. 1992; Ólafsdóttir o.fl. 1995; Ólafsdóttir o.fl. 1998a). Verkefnið „Notkun lyktarnema við mat á gæðum hráefnis fyrir fiskimjöl“ var unnið í samstarfi Rf, Element-Skynjaratækni, SR-mjöls og fiskimjölsverksmiðja í Vestmannaeyjum þar sem þróað var rafnefið FreshSense. Markmið verkefnisins var tvíþætt: annars vegar að þróa mælibúnað til að mæla rokgjörn niðurbrotsefni í loðnu á fljótvirkan hátt og hins vegar að auka þekkingu á niðurbrotsefnum sem myndast við geymslu á loðnu.

Rafnefið inniheldur rafefnanema (electrochemical sensors) sem eru notaðir til að skynja einfaldar gastegundir eins og kolmónoxíð (CO) og vetnissúlfíð (H₂S). Jafnframt geta þessir skynjarar greint önnur efni ef þau eru nógu rokgjörn og hafa

svipaða raffræðilega eiginleika og þau efni sem skynjararnir eru hannaðir fyrir. Þróað var mæli- og úrvinnsluforritið Rudolf fyrir rafnefið og gerðar voru umfangsmiklar geymslutilraunir á loðnu. Niðurstöður mælinga á rokgjörnum efnum með FreshSense-tækinu sýna mjög góða fylgni við TVN-mælingar (heildarmagn reikulla basa) sem er sú aðferð sem notuð er í fiskimjölsiðnaðinum til að meta hráefnið (Ólafsdóttir o.fl. 1997a,b). Svörun einstakra skynjara er mismunandi á skemmdarferli loðnu og hægt er að nýta hana við úrvinnslu til að spá fyrir um aldur eða ástand hráefnisins (Ólafsdóttir o.fl. 2000).

FreshSense-tækið hefur einnig verið notað til að meta rækju (Martinsdóttir o.fl. 1998), ýsu og þorsk (Ólafsdóttir o.fl. 1995; Martinsdóttir o.fl. 1999), sykursöltuð hrogn og fiskimjöl (Ólafsdóttir o.fl. 1998a) með góðum árangri. Tækið hefur þá kosti að vera einfalt og fljótlegt í notkun, sérstaklega þar sem sýnaundirbúningur er lítil sem enginn. Jafnframt er tækið hannað með það fyrir augum að það þoli aðstæður í iðnaði; það er ekki mjög viðkvæmt og krefst ekki sérþekkingar. Önnur rafnef, sem sett hafa verið á markað, eru frekar stór og dýr og eru þróuð sem rannsóknartæki sem krefjast sýnaundirbúnings og svipar meira til flókinna gasgreina en einfaldra tækja sem nota má í iðnaði. Helsti ókostur tækisins er hugsanlegt rek nemanna með tíma en það er vandamál sem háir flestum tækjum af þessum toga (Holmberg o.fl. 1996; Tomic og Haugen 1998).

Eins og fram hefur komið hér að ofan hefur FreshSense-rafnefið verið notað í rannsóknum undanfarin ár á Rf og niðurstöður benda til þess að tækið geti gagnast vel í fiskiðnaði sem fljótvirk mæliaðferð til að meta ferskleika hráefnis. Til þess að hægt sé að markaðssetja tækið fyrir þessa notkun er nauðsynlegt að safna gögnum um svörun tækisins við ýmsum efnum sem myndast við skemmd og þekkja skemmdarferla mismunandi fisktegunda. Jafnframt þarf að gera sýnatöku- og mæliaðferðir eins góðar og kostur er og þróa kvörðunaraðferðir fyrir tækið til að tryggja áreiðanleika mælinga.

Við notkun á tækinu í rannsóknum á Rf hefur verið mælt í 20 mínútur, auk þess sem biðtími er milli mælinga á meðan nemarnir jafna sig. Til að rafnefsmæling teljist fljótvirk aðferð þyrfti að stytta mælitímann. Hægt er að nota fjölþátta úrvinnsluaðferðir (PLS-greiningu) til að kanna hvort stytta megi mælitímann.

Nemarnir eru upphaflega hannaðir til að meta einfaldar gastegundir (CO, H₂S, NO, SO₂, NH₃) og svörun þeirra gagnvart öðrum efnum og efnablöndum er lítið þekkt. Undanfarið ár hafa verið gerðar mælingar á ýmsum efnastöðlum í vatnslausn,

sem vitað er að eru í matvælum, til að safna frekari upplýsingum um svörun nemanna. Fiskur er um 70-80% vatn og má líkja eftir uppleystum efnum í fiski með því að nota vatnslausnir. Styrkur efna í gasfasa yfir lausninni er háður leysni efnanna í vatni og uppgufunarhraða þeirra og það skal tekið fram að ekki er hægt að líkja eftir hinum flóknu áhrifum sem verða við raunverulegar aðstæður í fiski, heldur er hér um nálgun að ræða. Eingöngu er verið að skoða hlutfallslega svörun efna við þessar aðstæður en ekki raunverulegan styrk efnanna í gasfasa. Í fiski er um að ræða blöndu fjölda efna og því er einnig mikilvægt að mæla blöndur af efnastöðlum, auk hreinna staðla, til að skoða einkennandi svörun nemanna.

1.2 Sýnatökuaðferðir við rafnefsmælingar á niðurbrotsefnum í fiski

Sýnataka og mæling á lyktarefnum er vandkvæðum bundin vegna þess hversu rokgjörn efnin eru og nauðsynlegt er að nota lokað sýnatökurými við mælingu á slíkum efnum. Lyktarefni í fiski eru fjölmörg, hafa ólíka eiginleika og eru í mismunandi magni. Með því að nota gasgreini hefur verið sýnt fram á hvaða efni valda helstu einkennandi lyktareinkennum í fiski og hægt er að fylgjast með ástandi fisksins með því að skoða breytingu á styrk þessara efna (Josephson o.fl. 1986; Ólafsdóttir o.fl. 1995; Ólafsdóttir og Fleurence 1998). Þau efni, sem valda ferskri fisklykt, eru yfirleitt í mjög litlu magni og erfitt er að mæla þau en áhrif þeirra á heildarlyktina eru þó veruleg þar sem lyktarþröskuldur þeirra er svo lágur, þ.e. lítið magn þarf af þeim til að lykt finnist. Ekki er líklegt að hægt sé að greina slík efni með rafnefi nema notaðar séu tímafrekar sýnatökuáferðir eins og þær sem gjarnan eru notaðar í gasgreinirannsóknum. Þá er loftsynum safnað með „dýnamískum“ aðferðum, þ.e.a.s. lofti dælt og safnað á gildru (purge and trap) og þannig safnað mælanlegu magni af efnum sem annars eru í mjög litlu magni í lofti. Slíkum aðferðum þarf að beita til að greina efni sem valda t.d. ferskri fisklykt en þau eru gjarnan miðlungsrokgjörn með keðjulengd C6-C9.

Hins vegar er auðveldara að greina skemmdarefni í fiski með rafnefi þar sem mun meira magn af þeim er í loftinu yfir fiskinum. Skemmdarefnin eru mjög rokgjörn niðurbrotsefni og styrkur þeirra eykst eftir því sem fiskurinn skemmist meira. Gerðar hafa verið fjölmargar rannsóknir á efnum sem valda skemmdarlykt í fiski (Lindsay o.fl. 1986; Herbert o.fl. 1975; Ahmed og Matches 1983; Strachan og Nicholson 1992; Kamiya og Ose 1984) en þau myndast við geymslu vegna örveruþróðurs, oxunar og ensímháðra breytinga. Í töflu 1 í viðauka er samantekt á

helstu efnaflokkum og dæmi um efni sem valda ferskri fisklykt annars vegar og efni sem myndast við skemmd og vinnslu á fiski hins vegar (Ólafsdóttir og Fleurence 1998). Þau efni, sem eru í mestu magni í loftfasa við skemmd í fiski, myndast vegna örveruniðurbrots, t.d. ammoníak og trimetylamín (TMA), efni sem innihalda brennistein (vetnissúlfíð, metylmerkaptan, dímetýl dísfúlfíð og dímetýl trísúlfíð), stuttar alkóhólkeðjur (etanól, própánól, bútanól, 3-metyl-1-bútanól), ketónar (acetón, bútanón) og aldehyð (formaldehyð, acetaldehyð). Þessi skemmdarefni eru í mestu magni í fiski við geymslu (Lindsay o.fl. 1986) og hægt er að greina þau með fljótverkum rafnefsmælingum þar sem notaðar eru „statískar“ sýnatökuaðferðir. Dæmi um „statískar“ aðferðir er þegar sýni er látið ná jafnvægi í lokuðu sýnatökurými, t.d. skál, eða þegar loftsýni er dælt í poka og sýni tekið úr honum með sprautu. Með því að nota „statískar“ sýnatökuaðferðir má gera ráð fyrir að einungis styrkur allra rokgyörnustu efnanna sé nægjanlegur til að hægt sé að mæla þau. Gott yfirlit yfir aðferðir til að greina rokgyörn efni er í grein eftir Jensen o.fl. (1998).

Upphaflega FreshSense-tækið byggist á „statískum“ sýnatökuaðferðum þar sem sýni er sett í skál með loki á og loftið yfir sýninu látið ná jafnvægi. FreshSense-tækið er hægt að laga að „dýnamískum“ aðferðum þar sem notuð er dæla til þess að flýta fyrir flutningi efna að skynjurunum. Sýnatökurýmið er þá útbúið með tveimur opum og loftinu dælt í gegnum rýmið meðan á mælingu stendur og flutt í lítið mælirými þar sem skynjararnir eru (Ólafsdóttir og Högnadóttir 1999). Með FreshSense-rafnefinu er einungis hægt að greina mjög rokgyörn efni eins og ammoníak (NH₃) og vetnissúlfíð (H₂S) ásamt alkóhólum og aldehyðum með eitt til sex kolefnisatóm (C1-C6).

Hiti hefur mikil áhrif á rokgyrni efna og þess vegna er nauðsynlegt að geta stjórnað hitastigi eða fylgst vel með hitastigi sýna meðan á mælingu stendur og hugsanlega þarf að leiðrétta svörun með tilliti til hitastigs. Einnig hefur magn sýnis og yfirborðsflatarmál þess mikil áhrif á svörun. Þegar mælingar, sem bera á saman, eru framkvæmdar er best að hitastig og magn sýnis sé alltaf hið sama (Högnadóttir 1999). Upphitun sýna getur tekið langan tíma, sérstaklega ef um mikið magn er að ræða og það samræmist því ekki kröfum um fljótvirka aðferð.

Hafa verður í huga að sýnatökubúnaður og umhverfi má ekki gefa frá sér rokgyörn efni og trufla þannig svörun skynjaranna. Þannig geta t.d. olíur, sem notaðar eru í dælur, mengað en einnig geta gúmmíslöngur verið varhugaverðar, svo og

lyktsterk lím og þéttiefni eins og sílíkon. Best er að nota teflonefni í þéttingar og slöngur og mun betra er að nota sýnatökuskálar úr gleri en plastefni.

1.3 Úrvinnsla gagna

Til að hægt sé að nýta niðurstöður mælinga rafnefsins við ferskleikamat á fiski er nauðsynlegt að samhliða rafnefsmælingum séu gerðar hefðbundnar mælingar sem notaðar eru í fiskiðnaðinum við gæðamat. Aðferðir eins og ákvörðun á TVN í hráefni fyrir fiskimjöl og skynmat eru meðal annarra notaðar samhliða rafnefsmælingum til að skilgreina og kvarða þær (Ólafsdóttir o.fl. 1997b, 2000).

Við úrvinnslu gagna úr rafnefi er oft beitt fjölþátta úrvinnsluaðferðum (chemometrics - multivariate analysis) eða taugagreiningu (neural networks) sem byggist á því að aðgreina gögn (discriminant analysis) eða flokka þau (classification) (Bartlett et o.fl. 1997). Hægt er að nota taugagreiningu fyrir ólínuleg gögn og byggist úrvinnslan þá á „supervised learning“ sem miðar að því að safna gögnum í gagnagrunn og bera síðan munstrin, sem myndast fyrir hvert sýni, saman við þekktar niðurstöður í gagnagrunninum.

Línulegar aðferðir (nonparametric linear techniques) eins og höfuðþáttagreining (PCA - principal component analysis) eru mikið notaðar til að flokka og greina á milli gagna. Einnig er algengt að nota PLS (partial least squares) sem er háð þekktum líkum á dreifingu breytna; það er mikið notað sem spámódel við úrvinnslu gagna. PCA byggist á því að finna nokkra meginþætti í gögnunum og raða þeim eftir því hversu mikinn breytileika gagnanna þeir skýra. Teiknað er graf af sýnunum, svokallað „scores-plot“, þar sem ásarnir eru höfuðþættirnir. Samsvarandi graf, „loadings-plot“, sýnir hvernig breytturnar raðast á höfuðþættina. Þannig hafa sýni með háa hleðslu á ákveðnum höfuðþætti einmitt háa svörun í breytum sem hafa háa hleðslu á sama þætti. Með öðrum orðum eru sýni, sem lenda nálægt hvert öðru á grafinu, lík og hafa háa svörun breytna sem eru nálægt þeim en lága svörun breytna sem eru hinum megin á grafinu. Eins eru sýni, sem eru fjarlæg, ólík hvert öðru. PLS-greining byggist á þessum atriðum og virkar sem nokkurs konar spámódel fyrir gögn. Þannig er hægt að nota t.d. tilraunamælingar sem X-breytur til að spá fyrir þekktum mælingum, Y-breytum. Graf af raunverulegum gildum á móti spágildum (predicted vs. measured plot) getur þá gefið hugmyndir um hversu vel er hægt að spá fyrir Y-breytum með X-breytum.

Á Rf hefur verið notað fjölþátta úrvinnsluforrit, The Unscrambler (CAMO A.S., Noregi), sem byggist á höfuðþáttagreiningu og er það notað hér til að sýna fram á að rafnefið getur greint á milli mismunandi sýna með góðum árangri.

Markmið þessa verkefnis er að skoða svörun og endurtekningarhæfni og aðgreiningarhæfni rafnefsins við mælingar á ýmsum efnum og blöndum. Endurteknar mælingar á mismunandi styrk af stöðlum eru notaðar til að fylgjast með reki nemanna. Gögn í gagnagrunni rafnefsins eru notuð til að kanna hvort unnt sé að stytta mælitíma tækisins.

2. FRAMKVÆMD

2.1 Rafnef - Sýnatökubúnaður og mæliaðferðir

Nokkur mismunandi FreshSense-tæki voru notuð við þessar mælingar og er þeim lýst nánar í skýrslu um loftmengun í fiskimjölsiðnaði (Ólafsdóttir og Högnadóttir 1999). Tæki B og tæki 2 voru notuð á Rf, tæki 1 hjá Element og tæki 3 og 4 í Krossanesi og SR-Mjöli.

Tæki B í eigu Rf samanstendur af sýnatökurými, sem er lokað með plastloki, álboxi með nemum, sem fest er við lokið, og PC-tölvu sem keyrir mæliforritið Rudolf. Nemaboxið inniheldur níu mismunandi rafefnanema (Dräger, Þýskalandi: CO, H₂S, NO, NO₂ og SO₂; City Technology, Bretlandi: SO₂, H₂S, NH₃A7AM og NH₃) og hitanema. Vifta er í flátinu til að tryggja loftblöndun í sýnatökurýminu. Auðvelt er að breyta um sýnatökuflát sem hér er glerskál (5,2 l) og nota í staðinn annars konar minni eða stærri flát, t.d. flakabakka, sbr. RF RIT 42 (Ólafsdóttir o.fl. 1995).

Tæki 2 í eigu Rf er uppbyggt á líkan hátt og er notað með lokaðri sýnatökuskál en einnig er mögulegt að nota sértilbúinn sýnatökubúnað fyrir loftsfýni sem er box með tveimur götum og slöngu og er loftsfýni dælt í gegnum sýnatökurýmið. Tækið inniheldur efirfarandi nema frá Dräger: CO, H₂S, NO, SO₂, og frá City Technology: NH₃A7AM. Tækið er notað með Rudolf-mæli- og úrvinnsluforriti en hefur auk þess Medistor-búnað þannig að hægt er að nota það til gagnasöfnunar án tölvu.

Tæki 1 hjá Element er samsvarandi tæki 2 en hefur CO- og SO₂-nema frá Dräger, NH₃A7AM frá City Technology og NH₃-nema frá Sensoric í Þýskalandi.

Tvö tæki lík tækjum 1 og 2 eru í eigu Krossanes (tæki 3) og SR-Mjöls (tæki 4). Í þeim hefur verið komið fyrir sýnatökurými sem lofti er dælt í gegnum. Í þessum

tækjum eru þrjú skynjarar, tveir frá Dräger: CO og SO₂, og einn NH₃A7AM-skynjari frá City Technology.

2.2 Mælingar á stöðlum

Til að kvarða tækin og fylgjast með svörun þeirra var notað gas af ákveðnum styrkleika og ákveðið magn af vökvasýni með þekktan styrk af staðalefni í lokuðu mælirými.

2.2.1 Mælingar á gasstöðlum

Gasstaðlar með þekktum styrk voru notaðir til að fylgjast með einkennandi svörun nemanna. Eftirfarandi staðlað gas var notað: CO 200 ppm, SO₂ 70 ppm, NH₃ 100 ppm og H₂S 25 ±5 ppm frá EURO-GAS (England).

Útbúin var skál (u.þ.b. 300 ml) með slöngu, sem hægt var að setja yfir nemana meðan á mælingu stóð, og gasinu dælt inn nokkrum sinnum þar til hámarksútslagi var náð. Nauðsynlegt er að alltaf sé mælt á sama hátt og reynslan hjá Element sýndi að ágætlega gafst að dæla gasi samfelld í kvörðunarskálina í u.þ.b. 2 mínútur og skrá það gildi sem þá fékkst (CO og SO₂ dælt í 1,5 mínútur og NH₃ dælt í 2,5 mínútur). Á Rf var staðið öðruvísi að mælingum þar sem dælt var þremur litlum gasskömmtum, síðan beðið þangað til svörun náði hámarki og þá dælt aftur stuttlega nokkrum sinnum og beðið á milli þar til sýnt þótti að hámarksútslagi var náð og tók það oft fremur langan tíma.

2.2.2 Mælingar á stöðlum í vatnslausn

Til að fylgjast með svörun nemanna og kanna næmni þeirra gagnvart mismunandi efnum voru valin efni úr þremur efnaflokkum sem mikilvægir eru við skemmd í fiski en það eru alkóhól, amín og súlfíð. Útbúnar voru staðallausnir í vatni af dímetýldísúlfíði, DMDS (5-50 ppm), 45% trímetylamíni, TMA, í vatnslausn (100-500 ppm) og etanóli (20-200 ppm) frá Merck og þynnt í nokkrum mismunandi styrkleikahlutföllum. Einnig var mældur þrenns konar styrkur í vatnslausn af eftirfarandi efnum frá Merck: 1-própanól, 2-própanól, 1-bútanól, 2-bútanól, ísobútanól, 1-pentanól, isoamylalkóhól og etyl acetat. 25 ml skammtar voru settir í plastskál (petriskál þvermál 8,8 cm) sem komið var fyrir í sýnatökuskálinni (5,2 l) og mæling framkvæmd. Blöndur þriggja staðla með mismunandi styrk, sem var nógu mikill til að gefa mælanlega svörun, voru útbúnar (DMDS: 5 ppm; Etanól: 20 ppm;

TMA: 200 ppm) og mældar þrisvar. Einnig voru hreinir staðlar af sama styrk í vatnslausn mældir sama dag. Þessar mælingar voru notaðar til að meta hæfni tækisins til að aðgreina mismunandi efni og blöndur og til að fylgjast með endurtekningarhæfni tækisins. Til að fá hugmynd um rek nemanna voru gerðar endurteknar mælingar á etanóli, TMA og DMDS frá apríl 1997 til apríl 1998. Etanól var mælt 11 sinnum á þessu tímabili, DMDS átta sinnum en einungis voru gerðar tvær mælingar á TMA.

2.3 Úrvinnsla gagna

Rudolf-mæliforritið (tæki B, tæki 2) skráir straumgildi (nA) á 10 sekúndna fresti. Mælt er í 20 mínútur í lokaðri skál og niðurstaðan er meðaltal síðustu þriggja mælinga að frádregnu meðaltali allra mæligilda í 3 mínútur áður en mæling hófst (grunnigildi). Sum gagnanna voru meðhöndluð með forritinu The Unscrambler (CAMO A/S). Notuð var höfuðþáttgreining, PCA (principal component analysis), til að greina á milli staðla og staðlablandna.

PLS-greining var notuð til að sýna að stytting mælitíma væri réttlæt看leg fyrir margar gerðir af sýnum. Þar sem Rudolf-mæliforritið skráir 6 mæligildi á mínútu eru öll mæligildi frá -3 mínútum í 20 mínútur til fyrir margs konar mælingar. Notuð voru mæligögn úr gagnagrunni tækis B sem safnað hafði verið markvisst síðustu tvö ár. Um er að ræða mælingar á etanóli, metanóli, bútanóli, isoamylalkóhóli, etyl acetati, dímetylamíni, dímetýlsúlfíði, TMA, DMDS, þorski, rækju og loðnu (nokkrar sýnatökur úr geymsluþolstilraunum). Alls voru þetta 140 „sýni“ sem voru skoðuð með PLS-greiningu til að stytta mælitímamann. Sem X-breytur voru notuð 3 síðustu gildi fyrir þá mínútu sem átti að vera síðasta mínúta mælingar (þ.e. fyrir 10 mínútur var notað 9,67, 9,83 og 10,00 mínútur) og sem Y-breytur voru alltaf 3 síðustu gildin fyrir 20 mínúturnar.

3. NIÐURSTÖÐUR

3.1 Mælingar á gasstöðlum

Tafla 1 sýnir niðurstöður mælinga á gasstöðlum í tækjum Rf og næmni skynjaranna eins og hún er gefin upp af framleiðanda þeirra. Þessar niðurstöður sýna að nokkur breytileiki er í svöruninni, einkum fyrir CO-nemann en hér er um fáar

mælingar að ræða. Fyrsta mæling í tæki 2 er framkvæmd þegar nemarnir eru nýir og má því sjá að uppgefin næmni samkvæmt framleiðanda næst ekki því NH₃-neminn hefur töluvert minni næmni. Spurningin er því hvort aðferðin við kvörðunina sé nógu góð eða hvort næmnibilið, sem framleiðandinn gefur upp, sé ónákvæmt.

Uppgefin næmni samkvæmt framleiðanda er á nokkuð breiðu bili og í ljós hefur komið að grunnsvörun er breytileg milli nema þannig að vandamál geta skapast þegar skipt er um nema í tækjunum. Hentug aðferð til leiðréttingar á gögnum, sem safnað er á mismunandi tímum, er því nauðsynleg.

Tafla 1. Einkennandi svörun (nA/ppm) einstakra nema í FreshSense-tæki B og tæki 2 (Rf) gagnvart gasstöðlum og upplýsingar um næmni einstakra nema frá framleiðanda

		Einkennandi svörun (nA/ppm)				skv. framleiðanda
		Tæki B	Tæki 2	Tæki 2	Tæki 2	
Kvörðunargas Nemar		30/1/98	30/1/98	6/3/98	13/5/98	
CO 200ppm	CO Dräger	94	180	40	41	90-170
SO ₂ 70ppm	SO ₂ City	205				
SO ₂ 70ppm	SO ₂ Dräger	45	75	75		60-120
H ₂ S 25ppm	H ₂ S City	136				
H ₂ S 25ppm	H ₂ S Dräger	23		60		
NH ₃ 100ppm	NH ₃ A7AM	12	18	18	17	40-70

Tafla 2. Einkennandi svörun (nA/ppm) einstakra nema í tæki 1 (Element), tæki 3 (Krossanes) og tæki 4 (SR-Mjöl) við endurteknar mælingar á gasstöðlum

		Næmni (nA/ppm)						
		Tæki 1				Tæki 3		Tæki 4
		Element				Krossanes		SR-Mjöl
Kvörðunargas Nemar		23/3/98	26/5/98	7/7/98	27/1/99	1/6/98	6/10/98	2/7/98
CO 200ppm	CO Dräger	140	77	122	121	117	60	114
SO ₂ 70ppm	SO ₂ Dräger	30	28	19	16	111	94	108
NH ₃ 100ppm	NH ₃ A7AM	40	15	20	18	33	33	58
NH ₃ 100ppm	NH ₃ Sensoric	36	35	39	37			

Tafla 2 sýnir niðurstöður endurtekinna mælinga á gasstöðlum í tæki 1 og fyrstu mælingar á gasstöðlum í tækjum 3 og 4. Um talsverðan breytileika er að ræða í

endurteknum mælingum í tæki 1 eins og í tæki 2, einkum fyrir CO-skynjarann, en SO₂- og NH₃-skynjararnir virðast vera stöðugri.

Notkun gasstaðla við kvörðun á skynjurunum er handhæg þar sem um er að ræða tilbúna gasblöndu og undirbúnings er ekki þörf. Element hefur eingöngu notað gasstaðla til kvörðunar á tæki 1 og hentar það ágætlega til að athuga hvort skynjararnir séu virkir.

3.2 Mælingar á stöðlum í vatnslausn

Gerðar voru tilraunir með vatnsstaðla á Rf til að kanna einkennandi svörun tækisins við efnum sem myndast í miklu magni við skemmd á fiski. Markmið þessara mælinga er að finna hentugan staðal til að nota við kvörðun tækisins. Best er að allir nemarnir svari einum staðli þannig að hægt sé að kvarða tækið á einfaldan hátt en slíkur staðall er vandfundinn. Valdir voru þrír mismunandi staðlar sem eru einkennandi fyrir þá efnaflokkum sem gjarnan myndast í fiski við skemmd. Nemarnir eru ekki sérhæfðir fyrir eitt ákveðið efni heldur frekar efnaflokkum og þess vegna gefa niðurstöður mælinga á óþekktu sýni einungis upplýsingar um að ákveðin efni séu fyrir hendi í svipuðum styrkleika og staðallinn en ekki nákvæmlega um hvaða efni er að ræða.

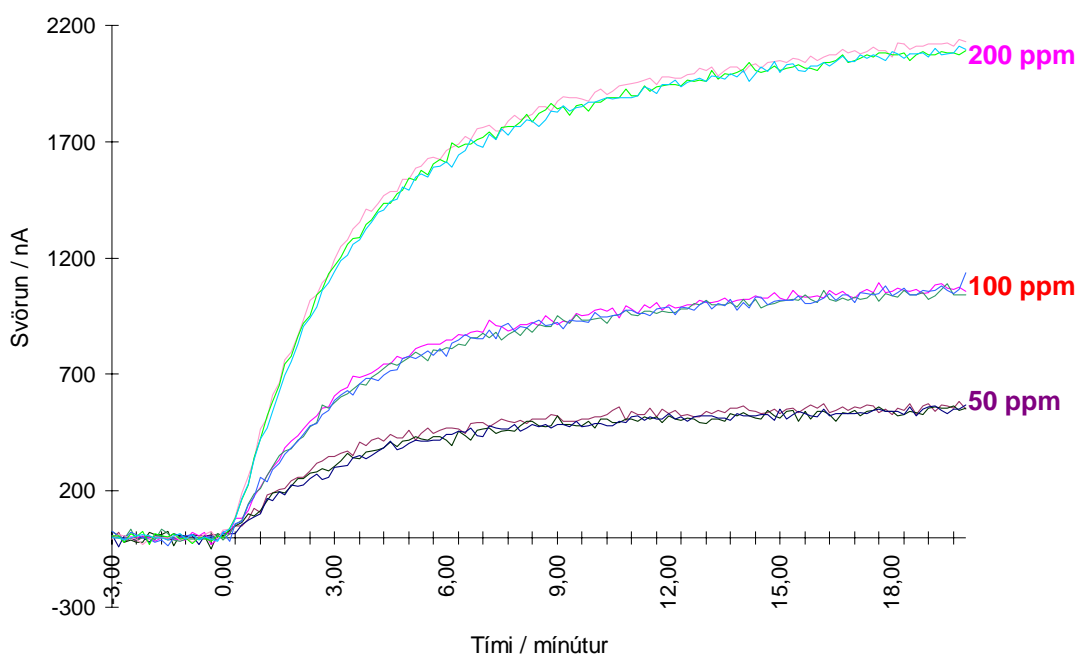
Jafnframt er markmið þessara mælinga að kanna einkennandi svörun og endurtekningargæfni nemanna. Það er nauðsynlegt að þekkja svörunarferla nemanna gagnvart mismunandi efnum til að ákvarða heppilegustu úrvinnsluaðferðir. Einnig var könnuð næmni nemanna gagnvart mismunandi efnum sem myndast við skemmd í fiski, langtímarek þeirra metið og hæfni til að greina á milli efna í efnablöndum var skoðuð.

3.2.1 Einkennandi svörun rafefnanema og endurtekningargæfni

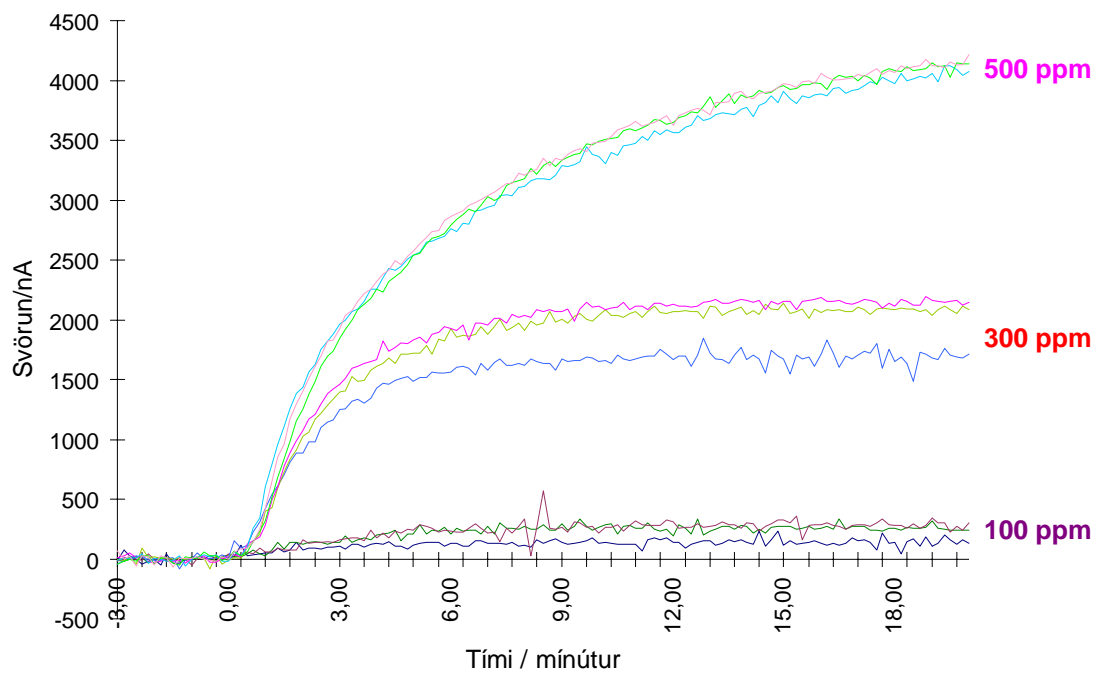
Myndir 1-5 sýna svörunarferla nokkurra nema í tæki B við endurteknar mælingar á mismunandi efnastöðlum í vatnslausn. Þrenns konar styrkur var mældur og þrjár endurtekningar af hverjum styrkleika. Glögg sést að endurtekningargæfnin er góð, ferlarnir falla saman við allar styrkleikablöndur og staðalfrávikið er innan við 10% af meðaltali þriggja mælinga. Ekki gefa allir nemar svörun við öllum efnum. CO-neminn er sá eini sem svarar alkóhólum og etyl acetati. NH₃-nemarnir svara einir TMA en allir nemar hafa einhverja svörun við DMDS, þó mismikla (sjá 3.2.3). Svörunarferlarnir, sem koma fram, eru svipaðir fyrir flesta skynjarana og mörg efni

sem mæld hafa verið og sjá má að hámarkssvörun hefur næstum því náðst eftir um 10 mínútna mælitíma (sjá 3.3). Etyl acetat ferillinn er þó ólíkur hinum eins og sést á mynd 4. Greinilegt er að eftir 20 mínútur var hámarkssvörun ekki enn náð. Mynd 5 sýnir ferla fyrir blöndu etanóls og etyl acetats ásamt mælingum á efnunum stökum. Athyglisvert er að blandan fylgir fyrst svörun etanóls en þegar hámarkssvörun er að nást heldur svörun blöndunnar áfram að aukast og líkist meira etyl acetat kúrfunni. Með því að skoða svona tilfelli má fá betri hugmynd um hvað liggur að baki ólíkri svörun í nemum þegar matvæli eru mæld.

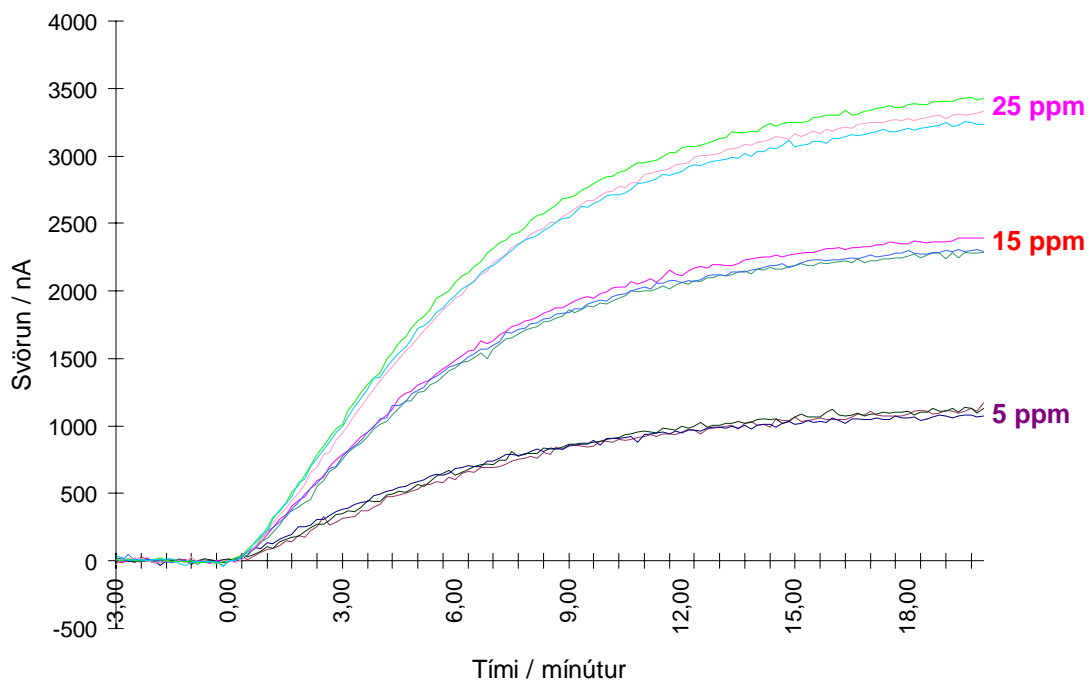
Eins og lýst er í 2.3 er lokagildi mælingarinnar að frádregnu grunngildi notað sem niðurstaða. Ef ferlarnir eru skoðaðir má sjá að einnig er hægt að nota hallatölu hvers ferils áður en hámarksgildi er náð eða heilda svæðið undir ferlinum. Þessar möguleikar eru nýttir í ýmsum erlendum rafnefjum og notandinn hefur þá möguleika á mismunandi úrvinnsluaðferðum. Í FreshSense-tækinu hefur verið valin sú leið að nota einfalda úrvinnslu og miða við lokagildið. Ekki er útilokað að bæta við öðrum möguleikum síðar.



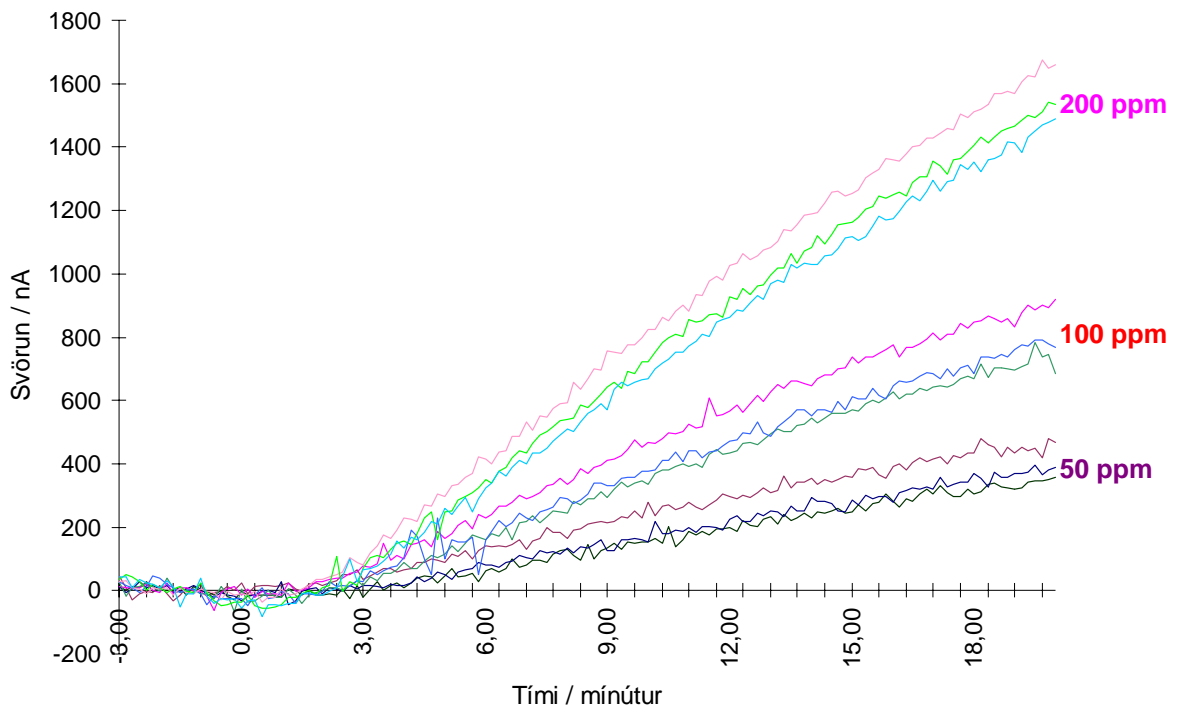
Mynd 1. Einkennandi svörun CO-nemans við endurteknar mælingar á þrenns konar styrk etanóls



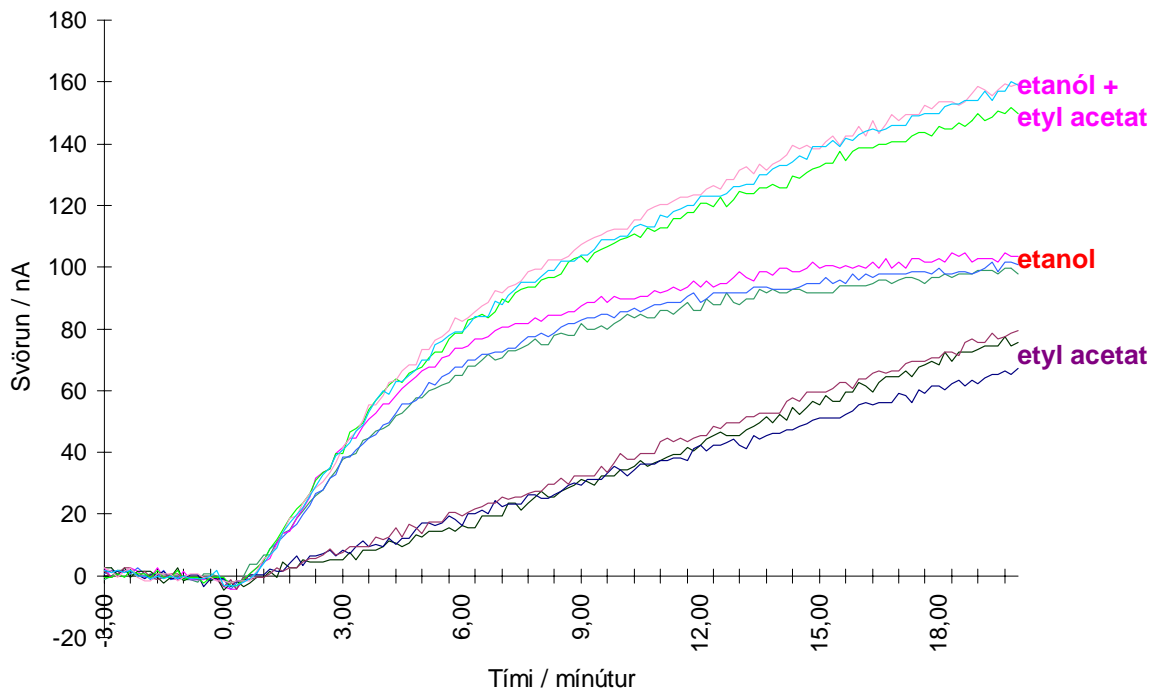
Mynd 2. Einkennandi svörun NH₃-nemans við endurtekna mælingar á þrenns konar styrktMA



Mynd 3. Einkennandi svörun SO₂-nemans við endurtekna mælingar á þrenns konar styrk DMDS



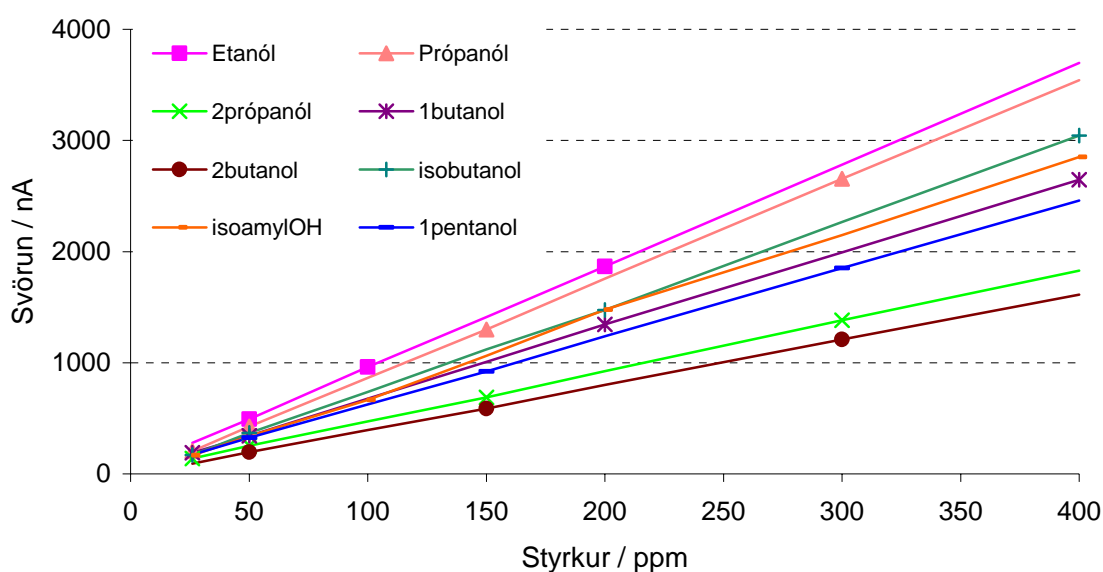
Mynd 4. Einkennandi svörun CO-nemans við endurteknar mælingar á þrenns konar styrk etyl acetats



Mynd 5. Einkennandi svörun CO-nemans við endurteknar mælingar á etanóli, etyl acetati og blöndu þeirra (100ppm styrkur)

3.2.2 Næmni gagnvart mismunandi efnum

Á mynd 6 er sýnd svörun CO-nemans í tæki 2 gagnvart átta mismunandi alkóhólum. Greinilegt er að svörun er mest gagnvart stystu alkóhólunum og svörun þar sem keðjan er greinótt (isobútanól, isoamylalkóhól) er hærra en hjá beinni keðju með sama mólmassa. Annars stigs alkóhól (2-própanól, 2-bútanól) hafa aftur á móti lægri svörun en fyrsta stigs alkóhól. Eitt þriðja stigs alkóhól var mælt, tert-bútanól, og var engin svörun við því. Hér er það fyrst og fremst leysni efnanna í vatni og gufuþrýstingur þeirra, eða rokgirni, sem skiptir máli. Gufuþrýstingur efna yfir vatnslausn er í beinu hlutfalli við suðumark efnisins ef vatnsleysni er sú sama. Í töflu 3 kemur fram suðumark alkóhólanna og vatnsleysni. Eftir því sem suðumark er lægra og vatnsleysni minni er gufuþrýstingur yfir vatnslausninni hærra og svörun þar með meiri. Ljóst er af myndinni að vatnsleysni er meira ráðandi þar sem annars stigs alkóhólin (sem eru mun leysanlegri en fyrsta stigs alkóhól) hafa lægri svörun en öll hin alkóhólin.



Mynd 6. Svörun CO-nema í tæki 2 við alkóhólum af mismunandi styrk í vatnslausn

Enn fremur sést á mynd 6 að svörunin hefur línulega fylgni við vaxandi styrk og að hún er mismikil og halli lína mismikill eftir alkóhólum. Í töflu 3 er þetta sýnt betur þar sem halli, skurðpunktur og fylgni bestu línu í gegnum mælipunkta hvers efnis er sýnd. Jafnframt koma þessir þættir fram fyrir TMA, DMDS og etyl acetat í töflunni.

Í töflu 3 sést að staðalfrávikin fyrir hallatölur allra efnanna er mjög lágt en staðalfrávik skurðpunktanna er nokkuð hátt. Það er vegna þess að engin svörun mælist við 0 ppm styrk og gefur óvissa skurðpunktsins í raun til kynna flöktið í grunnildi nemanna. NH₃-neminn sker sig nokkuð frá hinum en hann hefur yfirleitt neikvæða svörun við lágan styrk eins og sjá má af lágum skurðpunkti. Skurðpunktur á ferli SO₂-nemans við DMDS-mælingar sker sig einnig úr en það er líklega vegna hliðrunar á ferlinum vegna óvissu í raunverulegum styrk DMDS í vatnslausninni (sjá 3.2.3).

Tafla 3. Suðumark og vatnsleysni efna ásamt stuðlum bestu línu í gegnum þrjá mælipunkta á ýmsum efnum sem mæld voru í tæki 2. Staðalfrávik hallatölu og skurðpunkts er gefið upp

Efni - nemi	Suðumark* °C	Vatns- leysni*	Hallatala (nA/ppm)	Skurðpunktur (nA)	Fylgni
Metanól - CO	64,7	+++	23,7 ± 0,1	-4,5 ± 9	0,999
Etanól - CO	78,4	+++	9,1 ± 0,1	40,4 ± 8	0,999
1-Própanól - CO	97,8	+++	8,9 ± 0,1	-27,5 ± 14	0,999
2-própanól - CO	82,5	+++	4,5 ± 0,1	19,9 ± 15	0,999
1-bútanól - CO	117,5	+	6,6 ± 0,1	19,6 ± 11	0,999
2-bútanól - CO	99,5	++	4,1 ± 0,1	-13,4 ± 17	0,999
Isobútanól - CO	108,0	+	7,7 ± 0,1	-29,2 ± 28	0,999
Isoamylalkóhól - CO	130,6	+	7,2 ± 0,1	-21,9 ± 39	0,999
1-pentanól - CO	137,8	+	6,1 ± 0,2	13,9 ± 41	0,999
Etyl acetat	77,06	+	4,3 ± 0,5	70,4 ± 64	0,996
TMA - NH ₃	2,87	++	8,1 ± 0,4	-612,9 ± 136	0,999
DMDS - SO ₂	109,7	0	90,5 ± 9	651,5 ± 156	0,997

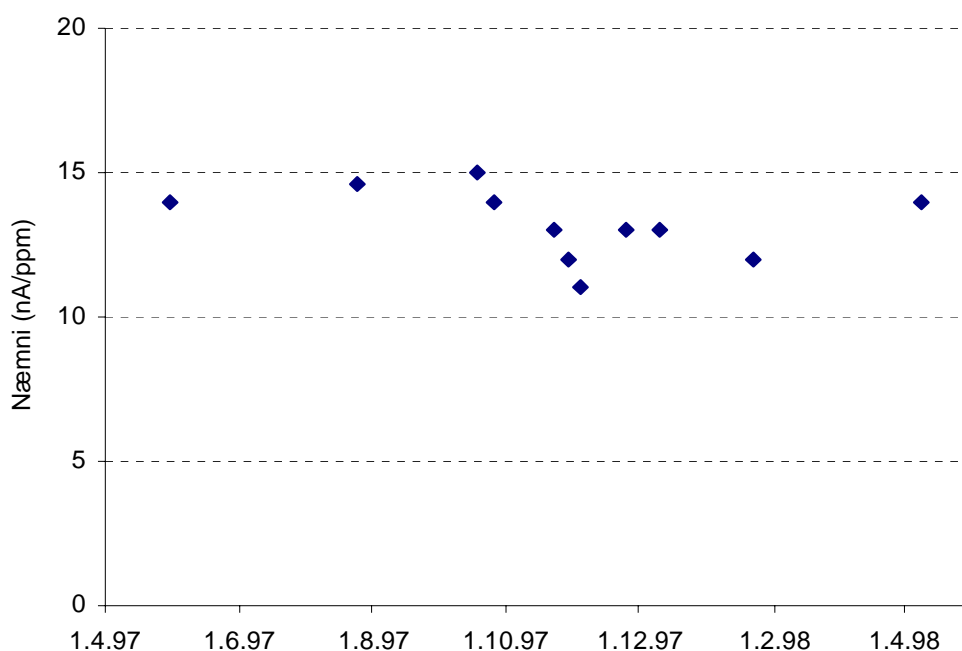
0 engin, + nokkur, ++ töluverð, +++ mikil, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1978

Minnsta mælanlegt magn efna, sem nemarnir geta skynjað, er mismunandi eftir nemum og efnum. Niðurstöður sýna að CO-neminn skynjar etanól við um 10 ppm og flestir nemar skynja DMDS við minna en 1 ppm. Styrkur 45% TMA þarf að vera um 150 ppm til að NH₃-neminn skynji efnið. Til þess að áætla minnsta mælanlega magn nemanna gagnvart mismunandi efnum þarf að mæla nokkrar lágar styrkleikablöndur í vatnslausn.

3.2.3 Mælingar á etanóli, DMDS og TMA í vatnslausn til að meta langtímarek

Mynd 7 sýnir niðurstöður endurtekinna mælinga með tæki B á vatnsstöðlum af etanóli á tímabilinu apríl 1997–apríl 1998. Þar kemur fram næmni CO-nemans gagnvart etanóli í endurteknum mælingum á vatnslausnum. Næmnin er reiknuð sem

hallatala línu sem fæst þegar útslag skynjaranna (nA) er skoðað sem fall af mismunandi styrk efnastaðla í vatni (ppm). Meðaltal næmni CO-skynjarans er $13,2 \pm 1,2$ nA/ppm etanól. Á tímabilinu frá september til nóvember var talið að um væri að ræða rek í svörun CO-nemans og að hann væri að verða lélegur. Hærri svörun seinni hluta nóvember og í desember breytti þeirri afstöðu og hugsanleg skýring á því hvers vegna næmnin er að minnka á tímabilinu sept.–nóv. er sú að á þessum tíma var mikil notkun á tækinu þar sem verið var að mæla staðla í háum styrk og ýmis sýni. Greinilegt er að erfitt er að meta hvort um rek er að ræða í svörun eða eðlilegt flökt í næmni nemanna. Hins vegar hefur reynslan sýnt að alveg er ljóst hvenær nemi er orðinn óvirkur því þá er engin svörun. Nauðsynlegt er að mæla staðla reglulega ef bera á saman mælingar yfir löng tímabil.

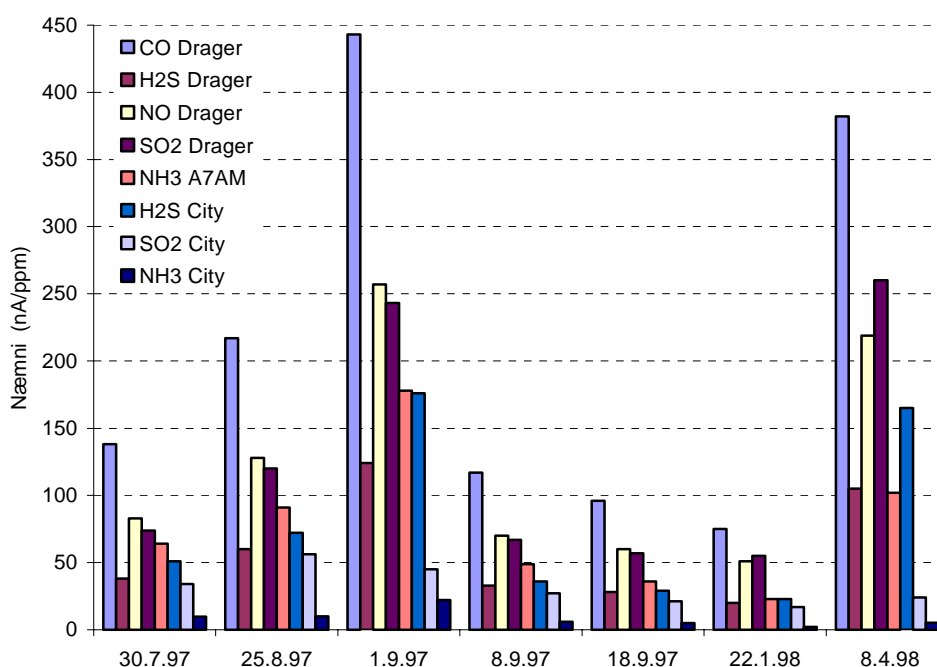


Mynd 7. Næmni (nA/ppm) CO-nemans við endurteknar mælingar á etanóli í vatnlausn í tæki B

Tvær mælingar á TMA voru gerðar í júlí 1997 og í apríl 1998 og meðaltalsnæmni NH_3 A7AM-nemans fyrir TMA var $13,7 \pm 0,72$ nA/ppmTMA.

Mynd 8 sýnir næmni allra nema við endurteknar mælingar á DMDS frá júlí 1997 til ágúst 1998. Allir nemarnir sýna svörun við DMDS en það er mikilvægur kostur vegna þess að nemarnir eru almennt sértækir gagnvart ákveðnum efnahópum. Efni, sem allir nemar svara, er því vandfundið og vonir stóðu til að hægt væri að nota

DMDS til að kvarða alla nemana í einu. Það kom hins vegar í ljós að töluverður munur er á næmni nemanna, eins og sést á myndinni, þótt stuttur tími sé milli mælinga. Helsta ástæðan fyrir þessu er að DMDS er torleysanlegt í vatni og því erfitt að endurtaka þynningar á því og fá sama styrk. Mælingar á því verða því ekki áreiðanlegar. Finna þarf heppilegan leysi fyrir DMDS sem það leysist vel í og nemarnir eru ónæmir fyrir. DMDS í vatnslausn er ekki hægt að nota til kvörðunar en það getur verið heppilegt til að sjá með einni mælingu hvort allir nemar séu virkir.



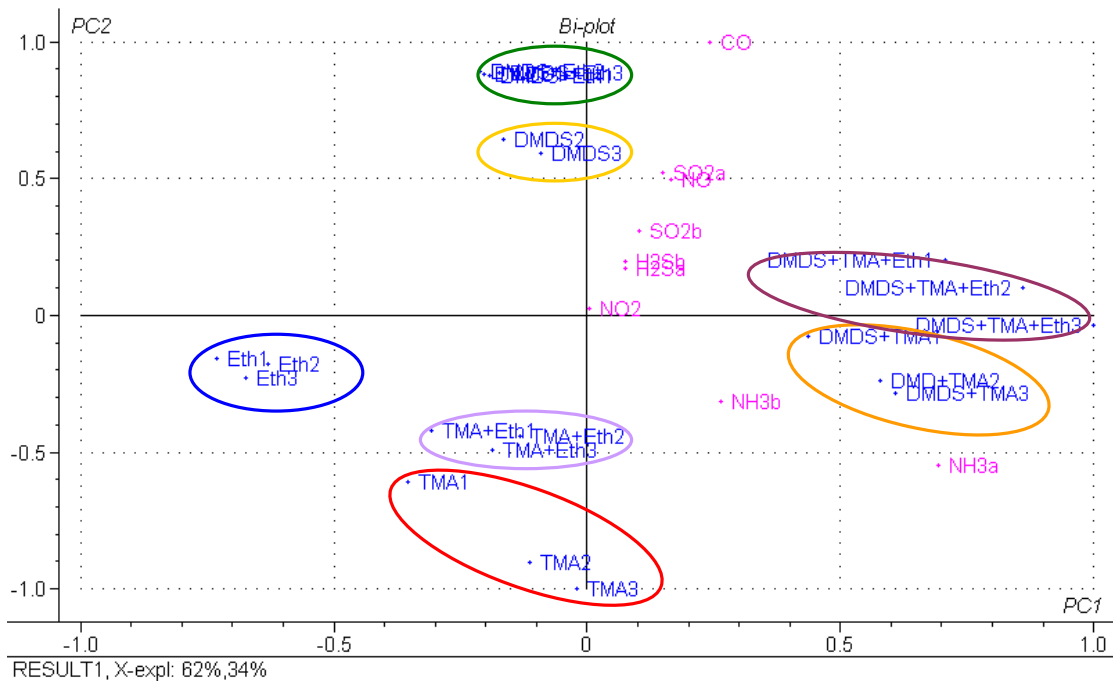
Mynd 8. Næmni (nA/ppm) allra nema í tæki B við endurteknar mælingar á DMDS í vatnslausn

3.2.4 Staðlablöndur

Til þess að sýna fram á hæfni tækisins til að greina á milli mismunandi efna er gagnlegt að nota höfuðþáttgreiningu (principal component analysis - PCA). Mynd 9 sýnir PCA-graf fyrir endurteknar mælingar með tæki B á etanóli, TMA og DMDS og blöndum af efnunum í vatnslausn. Greinilegt er að tækið getur auðveldlega greint á milli efnanna þriggja eins og sést vel þar sem öll etanól-sýnin hópast saman, DMDS-sýnin lenda saman og TMA-sýnin eru nálægt hvert öðru. Einnig greinir tækið á milli blanda af efnunum og fyrstu tveir höfuðþættirnir skýra 96% af módelinu.

Framlag nemanna níu kemur einnig fram á grafinu og einna helst er áberandi að NH₃-nemarnir hafa háa hleðslu lárétt og CO-neminn hefur háa hleðslu lóðrétt. SO₂

og H₂S-nemarnir hafa einnig nokkra lóðréttu hleðslu enda er DMDS með háa svörun þessara nema ofarlega á myndinni.



Mynd 9. PCA-graf af mælingu á einstökum stöðlum og blöndum af stöðlum í vatni. X-ásinn er PC1, 62% breytileika skýrð og Y-ás er PC2, 34% breytileika skýrð. „Scores“ sýna eru hópuð saman eftir efni eða blöndu og „loadings“ breytna sýnd fyrir einstaka nema

Enn fremur má sjá af myndinni hvaða efni hefur mest heildaráhrif á svörun í blöndu. Greinilegt er að etanól hefur lítil áhrif miðað við DMDS því blanda efnanna lendir nálægt DMDS einu. Sama má segja um TMA og etanól. DMDS- og TMA-blanda lendir aftur á móti á milli efnanna stakra og lengra til hægri sem gefur til kynna hærri svörun og að bæði efnin hafi áhrif á svörunina í blöndunni. Blanda allra efnanna lendir nálægt blöndu DMDS og TMA, aftur hefur etanól hér lítil áhrif. Etanól í blöndu togar þó alltaf svörunina aðeins upp á við enda er framlag CO-nemans ofarlega á myndinni og hann er sá eini sem hefur svörun við etanóli.

Upplýsingar sem þessar gefa vísbendingu um hegðun efna í blöndum en þannig er að sjálfsögðu ástandið í fiski. Með því að skoða blöndur efna má því fá betri mynd af svörun eins og hún er í fiski.

3.3 Stytting mælitíma

Til þess að sýna fram á að stytta megi mælitímamann var notaður fjöldi mæligagna sem til var í gagnagrunni FreshSense og PLS-greining framkvæmd með mismunandi mælitíma sem X-breytur til þess að meta áhrif tímastyttingar á spámódelið sem fæst. Í töflu 4 eru niðurstöður PLS-greiningar. Nokkur sýni voru fjarlægð þar sem þau voru einfatar (outliers). Einn höfuðþáttur er notaður og í töflunni er gefinn upp tíminn sem notaður var, hversu mikið af breytileikanum í X (tíminn) og Y (20 mín.) er skýrt, halli og fylgni línu sem dregin er gegnum sýnin á grafi yfir spágildi og raunveruleg mæligildi (predicted vs. measured) og RMSEP (root mean square error of prediction), sem er meðalskekkja spámódelisins, gefin upp í nA. Svörun sýnanna í nA var á bilinu 600 til 11.000 og meðalsvörun um 2.000.

Tafla 4. Niðurstöður PLS-greiningar á mæligögnum frá efnastöðlum og fiski til að stytta mælitíma rafnefsins

Tími (mín.)	X-expl (%)	Y-expl (%)	halli	fylgni	RMSEP (nA)
15	100	100	1,000	0,998	92,5
10	100	99	0,999	0,993	163,4
9	100	98	0,996	0,992	170,6
8	100	98	0,997	0,992	171,4
7	100	97	1,007	0,985	250,5
6	100	97	1,007	0,984	253,7
5	100	96	1,005	0,977	314,2
4	100	94	1,004	0,971	349,8
3	99	81	0,981	0,957	429,4

Eins og sést á tölunum liggur meginmunurinn í RMSEP-gildinu og er það notað til að ákvarða viðunandi mælitíma. Óhætt er að stytta flestar mælingar niður í 8-10 mínútur án þess að hafa mikil áhrif því ef RMSEP er minna en 200 er það innan við 10% af meðalsvörun. Eftir það er RMSEP orðið hærra og þá þarf að ákveða í hverju tilfelli hvort meira máli skipti nákvæmni eða hraði. Einnig er ljóst að fyrir sum sýni nægja 4-5 mínútur þar sem hámarkssvörun, eða því sem næst, fæst fljótt en fyrir önnur eru 10 mínútur lágmark þar sem langan tíma tekur fyrir svörunina að ná hámarki. Ef

ætlunin er að stytta mælitíma í minna en 10 mínútur þarf að ákvarða hentugasta tímann fyrir viðkomandi sýni.

3.4 Kvörðun tækis

Eins og komið hefur fram er erfitt að finna hentuga aðferð til að kvarða tækið en mikilvæg skref hafa þó verið stigin í þá átt. Gasstaðlar eru hentugir til að fylgjast með því hvort nemarnir séu virkir. Þegar aðeins er notaður einn styrkur af tilbúnu gasi, eins og lýst er hér, fást þó ekki áreiðanlegar upplýsingar um nákvæmni aðferðarinnar þar sem hún er einnig háð sýnatökuaðstæðum.

Kostir þess að nota vatnsstaðla eru aðallega þeir að þeir eru ódýrir og um er að ræða notkun á sömu efnum og myndast í matvælum. Við mælingu á vatnsstöðlum eru notaðar sömu sýnatökuaðferðir og notaðar eru við mælingu á fisksýnum, þ.e. ákveðnu magni af vökvásýni er komið fyrir í lokaðri sýnatökuskál og mæld eru þau rokgjörnun efni sem gufa upp af sýninu (headspace). Þannig gefa mælingar á vatnsstöðlum ákveðnar upplýsingar um aðstæður við sýnatöku. Hins vegar er ókostur að þurfa að framkvæma þynningar á stöðlum sem er tímafrekt og krefst aðstöðu á rannsóknastofu.

Þar sem svörun CO-nemans við etanóli er mjög stöðug er lagt til að etanól verði notað til að kvarða þá svörun. Gera þarf staðlamælingar með jöfnu millibili, til dæmis aðra hverja viku. Lagt er til að þrenns konar styrkur etanóls (50, 100 og 200 ppm) í vatnslausn sé mældur og hver mæling látin ganga í 10 mínútur. Til þess að fá vissu um að aðrir nemar séu virkir er mældur þrenns konar styrkur af DMDS (5, 10 og 15 ppm). Samanburð á niðurstöðum etanól-mælingar og DMDS-mælingar er hægt að nota til að leiðrétta gróflega svörun annarra nema en CO. Enn fremur er lagt til að haldið verði áfram að þróa kvörðunaraðferðir og að prófaðir verði aðrir leysar fyrir DMDS.

Í Nordic Sensor rafnefinu er vatn notað til að kvarða svörunina (Tomic og Haugen, 1998) en það gengur ekki fyrir FreshSense-tækið þar sem svörun nemanna við vatni er lítil sem engin.

4. LOKAORÐ

Staðlar af gastegundum og efnastaðlar í vatnslausn voru mældir í FreshSense-rafnefinu til að kanna svörun skynjaranna við ólíkum efnum og finna hentuga leið til að kvarða þá. Mæling á stöðlum í vatnslausn líkir eftir raunverulegu fisksýni og

gefur vísbendingu um svörun tækisins gagnvart efnum í fiski. Enn fremur er ódýrara að mæla mismunandi efni í vatnslausn heldur en að eiga þau á þrýstikútum. Hentugt efni til að kvarða alla skynjarana í einu er vandfundið. Etanól er gagnlegt til að fylgjast með svörun CO-nemans og hægt er að nota DMDS til að fylgjast með hlutfallslegri svörun nemanna. Hugsanlega er hægt að nota þessi efni saman til að kvarða tækið og verður það reynt í áframhaldandi verkefnum. Finna þarf hentugan leysi fyrir DMDS, sem nemarnir svara ekki, og endurtaka mælingar í þeim leysi til að kanna betur möguleikana á notkun DMDS einu sér sem kvörðunarefni.

FreshSense-rafnefið lofar góðu við mælingar á fiski og fiskafurðum, sérstaklega þegar verið er að mæla rokgjörn efni eins og þau sem myndast við skemmd. Það er þó ekki enn tilbúið sem söluhæft tæki, töluverðra breytinga er þörf á hugbúnaði og útfærsla tækisins þarf að vera notendavænni. Jafnframt þarf kaupendum og væntanlegum notendum tækisins að vera ljóst að hver notandi þarf að gera tilraunamælingar í sínu tæki og ítarlegar notkunarleiðbeiningar þurfa að fylgja með tækinu.

ÞAKKARORÐ

RANNÍS er þakkaður fjárstuðningur við verkefnið „Loftmengun í fiskimjölsiðnaði – samband ástands hráefnis og niðurbrotsefna í útblæstri“ (styrknúmer: 970940097). Mælingar með rafnefni voru unnar í tengslum við verkefnið og þessi skýrsla var hluti af mastersnámi Áslaugar Högnadóttur við matvælafræðiskor í HÍ. Þátttakendur verkefnisins um loftmengun í fiskimjölsiðnaði voru auk Rf og Boðvaka (Element Skynjaratækni ehf., Sauðárkróki) fyrirtækin Krossanes hf. á Akureyri og SR-Mjöl hf. á Siglufirði.

HEIMILDIR

Ahmed, J., R. Matches. 1983. Alcohol production by fish spoilage bacteria. *J. Food Prot.*, 46, 1055-1059.

Áslaug Högnadóttir. 1999. Application of an electronic nose in the fish industry. Meistararitgerð í matvælafræði. Matvælafræðiskor Háskóla Íslands.

Bartlett, P.N., J.M. Elliott, J.W. Gardner. 1997. Electronic noses and their application in the food industry. *Food Technology*, 51 (12), 44-48.

Emilía Martinsdóttir, Áslaug Högnadóttir, Guðrún Ólafsdóttir. 1999. Storage studies on cod and haddock. Progress report to EU, Development and implementation of a computerised sensory system (QIM) for fish freshness, CRAFT FAIR FA-S2-9063.

Emilía Martinsdóttir, Áslaug Högnadóttir, Guðrún Ólafsdóttir. 1998. Tölvuvætt skynmat og rafnef í rækjuvinnslu. Rf Verkefnaskýrsla til Rannsóknarráðs Íslands 1-98, 22 s.

Guðrún Ólafsdóttir, Áslaug Högnadóttir, Emilía Martinsdóttir, Helga Jónsdóttir. 2000. Application of an Electronic Nose to Predict Total Volatile Bases in Capelin (*Mallotus villosus*) for Fishmeal Production. *J. Agric. Food Chem.* 48 (6), 2353-2359.

Guðrún Ólafsdóttir, Áslaug Högnadóttir, Emilía Martinsdóttir. 1998a. Application of gas sensors to evaluate freshness and spoilage of various seafoods. Í: Methods to Determine the Freshness of Fish in Research and Industry, Proceedings of the Final meeting of the Concerted Action "Evaluation of Fish Freshness" AIR3 CT94 2283. Nantes Nov 12-14, 1997. International Institute of Refrigeration, Paris, 100-109.

Guðrún Ólafsdóttir, Áslaug Högnadóttir. 1999. Loftmengun í fiskimjölsíðnaði. Rf skýrsla 1, 1999. 38 s.

Guðrún Ólafsdóttir, Emilía Martinsdóttir, Oehlenschläger, J., P. Dalgaard, B. Jensen, I. Undeland, I.M. Mackie, G. Henehan, J. Nielsen, H. Nilsen. 1997c. Methods to evaluate fish freshness in research and industry. *Trends Food Sci. Technol.*, 8, 258-265.

Guðrún Ólafsdóttir, Emilía Martinsdóttir, Einar Helgi Jónsson, Rögnvaldur Ólafsson. 1995. Þróun nema sem greina ferskleika fisks. Hluti 1. Rokgjörn efni og lykt sem myndast í fiski og mæling rokgjarna efna með nemum - Yfirlit. Hluti 2. Þróun mælibúnaðar og mælingar á rokgjörnum efnum í þorski með rafefnanemum. Rf rit 42, 17 s.

Guðrún Ólafsdóttir, Emilía Martinsdóttir, Einar Helgi Jónsson. 1997a. Gas sensor and GC measurements of volatile compounds in capelin (*Mallotus villosus*). Í: Seafood from Producer to Consumer, Integrated Approach to Quality. Luten, J.B., T. Børresen, and J. Oehlenschläger (Eds). Elsevier, Amsterdam, 507-520.

Guðrún Ólafsdóttir, Emilía Martinsdóttir, Einar Helgi Jónsson. 1997b. Rapid gas sensor measurements to predict the freshness of capelin (*mallotus villosus*). J. Agric. Food Chem. 45 (7), 2654-2659.

Guðrún Ólafsdóttir, Fleurence, J. 1998b. Evaluation of fish freshness using volatile compounds - Classification of volatile compounds in fish. Í: Methods to Determine the Freshness of Fish in Research and Industry, Proceedings of the Final meeting of the Concerted Action "Evaluation of Fish Freshness" AIR3 CT94 2283. Nantes, Nov. 12-14, 1997. International Institute of Refrigeration, Paris, 55-69.

Herbert, A., J.R. Ellis, J.M. Shewan. 1975. Isolation and identification of the volatile sulphides produced during chill-storage of North Sea Cod (*Gadus morhua*). J. Sci. Food Agric. 26, 1195-1202.

Holmberg, M., F. Winquist, I. Lundström, F. Davide, C. DiNatale, A. D'Amico. 1996. Drift counteraction for an electronic nose. Sensors and Actuators B, 35-36, 528-535.

Jensen, B., H.H.F. Refsgaard, Guðrún Ólafsdóttir. 1998. Headspace and extraction methods for analysis of volatile and semivolatile compounds in fish Chemical and sensory assessment of lipid-derived volatiles. Í: Methods to Determine the Freshness of Fish in Research and Industry, Proceedings of the Final meeting of the Concerted Action "Evaluation of Fish Freshness" AIR3 CT94 2283. Nantes Nov 12-14, 1997. International Institute of Refrigeration, Paris, 70-91.

Josephson, D.B., R.C. Lindsay, Guðrún Ólafsdóttir. 1986. Measurement of Volatile Aroma Constituents as a Means for Following Sensory Deterioration of Fresh Fish and Fishery Products. Í: Proceedings of an International Symposium, University of Alaska Sea Grant Program, Anchorage, Alaska, U.S.A., Kramer and Liston (Eds.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 27-47.

Kamiya, Y. Ose. 1984. Study of the odourous compounds produced by putrefaction of foods. V. Fatty acids, sulphur compounds and amines. J. Chromat. 292, 383-391.

Lindsay, R.C., D.B. Josephson, G. Ólafsdóttir. 1986. Chemical and biochemical indices for assessing the quality of fish packaged in controlled atmospheres. Í: Proceedings of an International Symposium, University of Alaska Sea Grant Program, Anchorage, Alaska, U.S.A., Kramer and Liston (Eds.). Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 221-234.

Rögnvaldur Ólafsson, Emilía Martinsdóttir, Guðrún Ólafsdóttir, Þorsteinn Ingi Sigfússon, J.W Gardner,. 1992. Monitoring of fish freshness using tin oxide sensors. Í: Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose, J.W. Gardner and P.N. Bartlett (Ed.), Kluwer Academic Publ. 257-272.

Schaefer, J. 1977. Sampling, characterisation and analysis of malodours. Agriculture and Environment, 3, 121-127.

Schweizer-Berberich, P.M., S. Vaihinger, W. Göpel. 1994. Characterisation of Food Freshness with Sensor Arrays, Sens. Actuators B, 18-19, 282-290.

Strachan, C., Nicholson, F.J. 1992. Gill air analysis as an indicator of cod freshness and spoilage. *Int. J. Food Sci. Technol.* 27, 261-269.

Tomic, O., J. Haugen. 1998. Methods to handle drift of gas sensors. Í: Proceedings from "Electronic Noses in The Food Industry" sponsored by SIK and MATFORSK, Stockholm, Sweden, 16. - 17. November, 83-88.

Weast, R.C. 1978. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press Inc., Florida.

FreshSenserafnef - nákvæmni mælinga og svörunareiginleikar

Viðauki 1

Efnaflokkar og dæmi um efni sem myndast við geymslu eða vinnslu á fiski

Tafla Viðauki 1: Efnaflokkar og dæmi um efni sem myndast við geymslu eða vinnslu á fiski

LYKTAR-FLOKKUR	EFNA-FLOKKAR	Dæmi um efni	LÝSING Á LYKT	LYKTAR-ÞRÖSKULDUR Í VATNI	
FERSK FISKLYKT	C6-C9 alkóhól og karbonyléfni	Hexanal / t-2-hexenal, 1-octen-3-ol, /1-octen-3-one 1,5-octadiene-3-ol 1,5-octadiene-3-one 2,6-nonadienal 3,6-nonadienol	grænn gróður, graslykt sveppir sterk moldar- og sveppalykt geraniumblóm agúrka agúrka, melóna	4,5 ppb / 17 ppb 10 ppb / 0,009 ppb 10 ppb 0,001 ppb 0,001 ppb 10 ppb	
	Brómófenól	2,6-dibromophenol 2,4,6-tribromophenol 2-bromophenol	joð- og rækjulykt sjávarfiskur, saltþekill sjór, sjávarkeimur	0,0005 ppb 0,6 ppb	
	N-hringja-sambönd	Pyrrolidine piperidine	jarðvegslykt, moldarlykt		
SKEMMDAR-LYKT VEGNA ÖRVERU-NIÐURBROTS	Alkóhól stuttar keðjur	ethanol, propanol, butanol, 3-methyl-1-butanol	leysalykt, sæt	1-100 ppm	
	Aldehýð og ketónar stuttar keðjur	acetone, butanone ethanal, propanal 3-methylbutanal 2-methylbutanal	leysalykt maltlykt maltlykt	0,06 ppm 0,04 ppm	
	Amín	ammonia TMA DMA histamine, putrecine, cadaverine	ammóníak fisklykt, ammóníak úldið, rotið	110 ppm 30 ppm 0,6 ppm	
	Brennisteinsefni	hydrogen sulphide methylmercaptan methyl sulphide dimethyl disulphide dimethyl trisulphide bis-methylthio methane thioesters	brennisteinslykt, soðin egg úldið, kál kál úldið, lauklykt úldið, kál, laukur	5-40 ppb 0,05 ppb 0,9 ppb 12 ppb 0,01 ppb 0,3 ppb	
	Arómátísk efni	phenethyl alcohol phenol, p-cresol indole skatole	lykt af gömlum rósum fenólylykt, svínastía, hrossatað mólkúlylykt skítafýla	2 ppm 300 ppb	
	N-hringja-sambönd				
	Sýrur	acetic acid, butyric acid isobutyric acid	súr, úldin, táfýla	34,2 ppm 32,8 ppm	
	PRÁALYKT	Ómettuð aldehyð	hexanal c4-heptenal 2,4-heptadienal, 2,4,7-decatrienal,	grænn gróður, graslykt pappalykt, líkt kartöflu fisklykt, þrái viðbrennt, fisklykt, þorskalýsi	4,5 ppb 0,04 ppb
	LYKT VEGNA VERKUNAR		2,4-heptadienal og 3,5-octadien-2-one methional 2-methyl-3-furanthiol	verkaðar ansjósur soðnar kartöflur kjötlykt í niðursoðnum túnfiski	
	LYKT VEGNA UMHVERFISÁHRIFA		methyl sulphide geosmin 2-methyl-iso-borneol	olíulykt jarðvegs- eða moldarlykt	

*ppb = parts per billion, ppm = parts per million
(Ólafsdóttir og Fleurence, 1998)