Kalan pilaantumisasteen tunnistaminen sensoriteknologiaa hyödyntäen

Euroopan unionin osarahoittama

Eija Kulju Turku AMK

TURUN YLIOPISTO

TURKU AMK

Tutkimuskysymys:

Voiko kalan pilaantumisastetta seurata *reaaliaikaisesti* sensoriteknologiaa hyödyntävää neuroverkkopohjaista menetelmää käyttäen?

TURUN YLIOPISTO

TURKU AMK

Tutkimuksen menetelmät

- Silakan pilaantumisasteen määrittäminen Bosch BME688- sensorilla sekä kalasta sen pilaantuessa haihtuvien orgaanisten yhdisteiden tunnistaminen koulutetun neuroverkon avulla
- Sensorimittauksia suoritettiin eri mittausparametrien vaikutuksia tutkien, mutta silakan pilaantumisen mittaamiseen keskittyen.
- Tulosten tueksi silakasta tehtiin mikrobiviljelyt ja haihtuvien orgaanisten yhdisteiden analyysit GC-MS -menetelmällä.
- Työ suoritettiin osana Turun ammattikorkeakoulun ja Turun yliopiston I smell fish -hanketta, joka kuuluu Blue Products 3.0 kehittämisohjelmaan

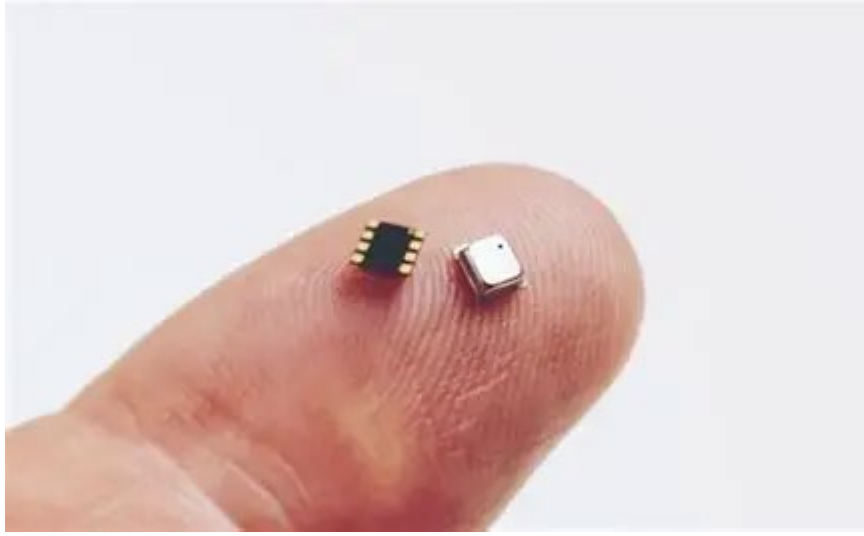
Euroopan unionin osarahoittama

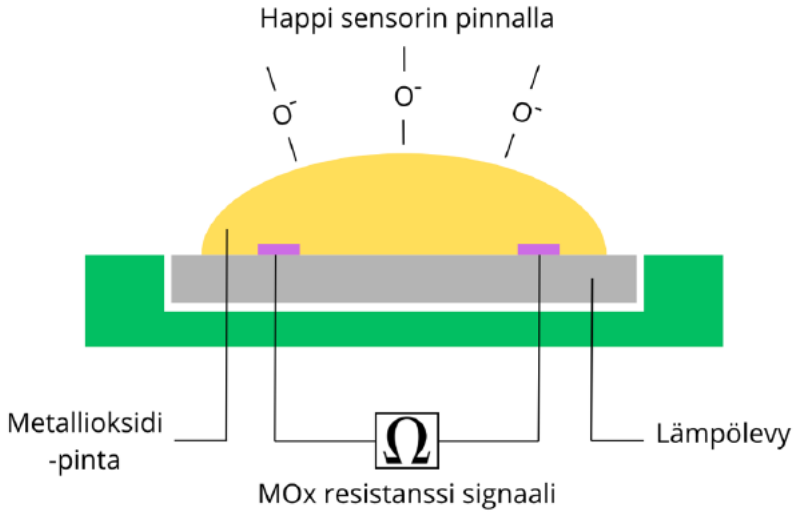
TURKU AMK

TURUN YLIOPISTO

Bosch BME688 sensori

- Bosch BME688 on MOx-sensori, jonka toiminta perustuu sensorin neljään anturiin: lämpötila, paine, suhteellinen kosteus ja kaasun resistanssi.
- Lämpölevy lämmittää sensorin halutun lämpötilaprofiilin mukaisesti, metallioksidipohjainen levy vastaanottaa tutkittavan aineen molekyylin aikaansaaden resistanssin muutoksen ajan funktiona.



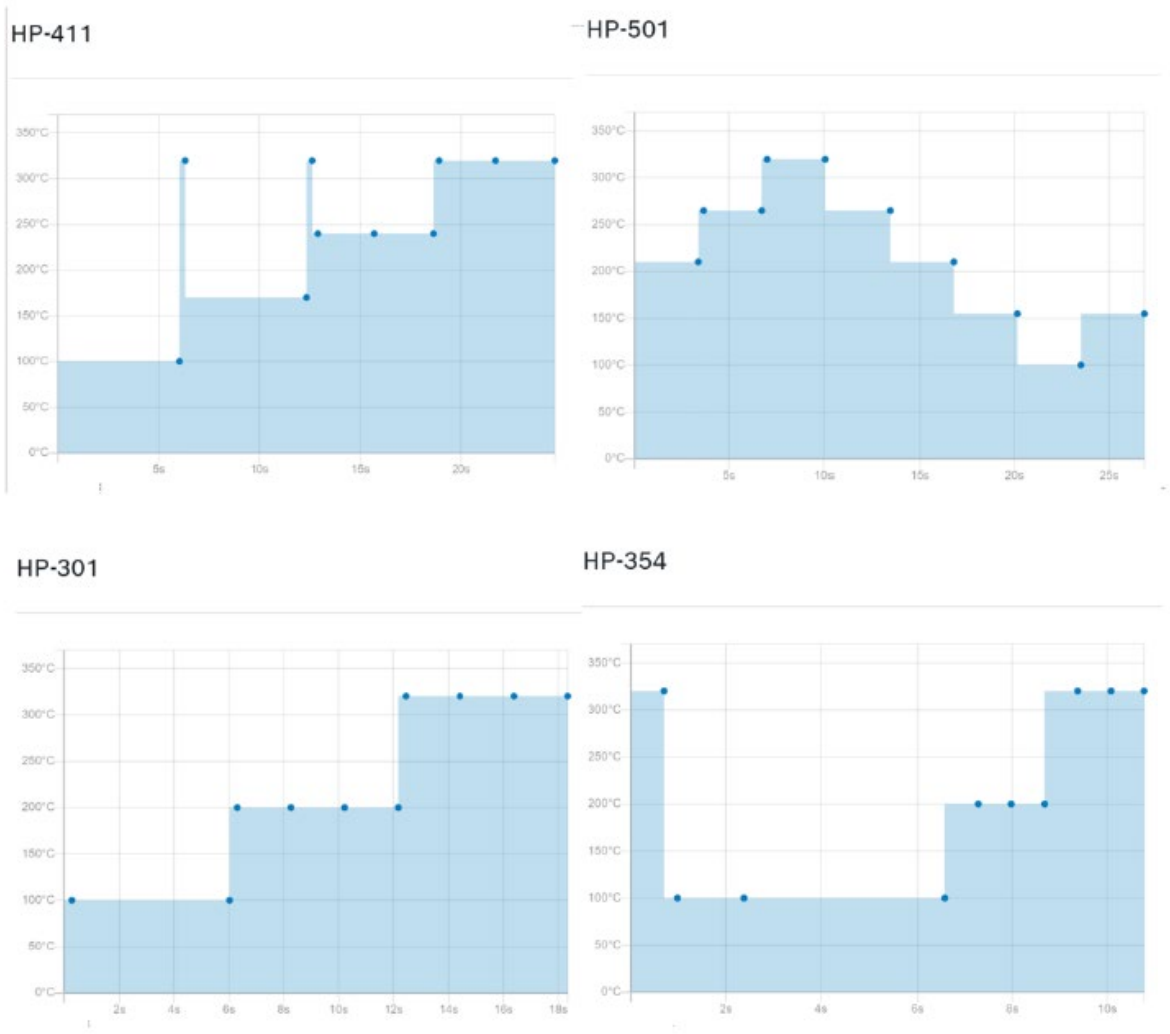


Kuva 2. MOx-sensorin toimintaperiaate.

Euroopan unionin
osarahoittama

Lämpötilaprofiili

- Profiilin tarkoituksena on optimoida sensorin herkkyys kullekin tutkittavalle aineelle siten, että mittauksesta saadaan mahdollisimman hyvä vaste (Bosch, I. Configure Board).
- Jokaiseen sensoriin asetetaan oma lämpötilaprofiili, minkä ansiosta saadaan mahdollisimman laajat tulokset

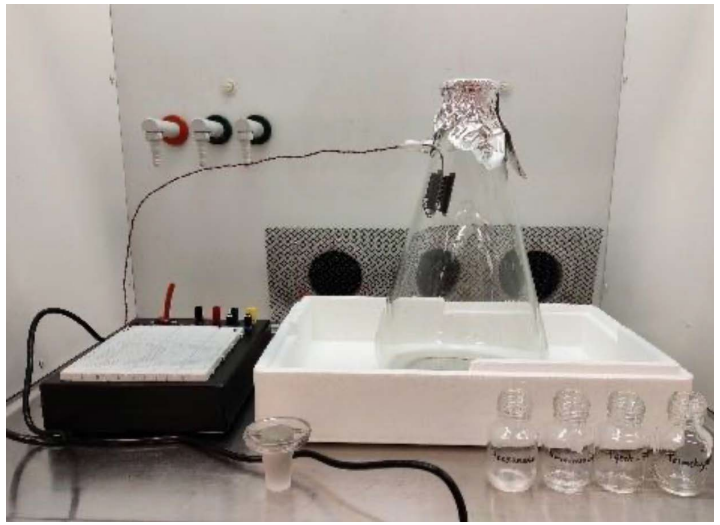


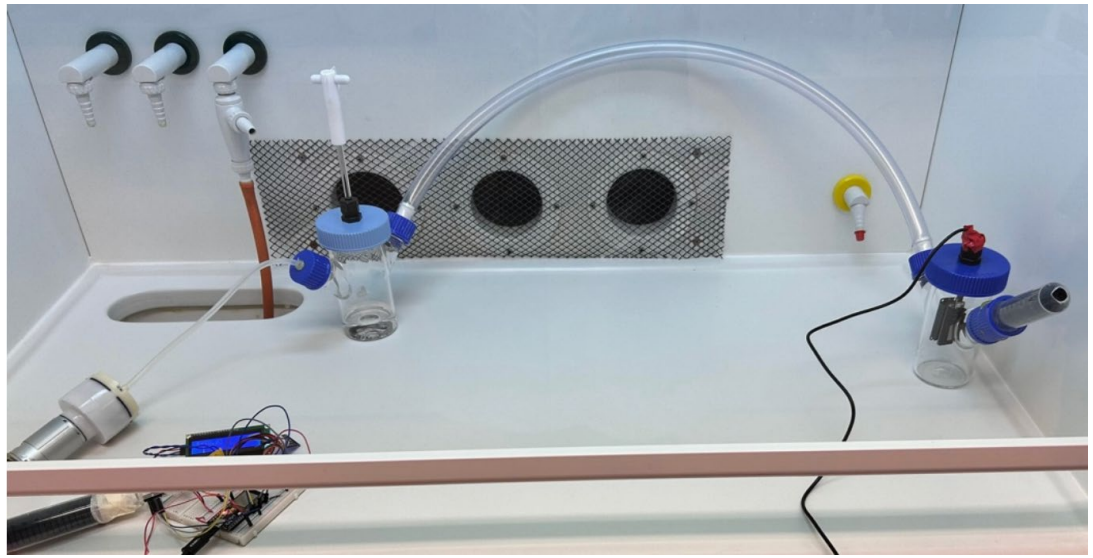
Kuva 13. Käytetyt lämpötilaprofiilit (Bosch BME Ai Studio)

Euroopan unionin osarahoittama

Mittausproton rakentaminen

- Mitta-asetelman toimivuus on avainasemassa mittausten onnistumisen kannalta.
- Tästä syystä mitta-asetelmaa on paranneltu hankkeen aikana mittausten edetessä siten, että uusimmalla mitta-asetelmalla mittaustulokset olisivat mahdollisimman luotettavia





Euroopan unionin osarahoittama

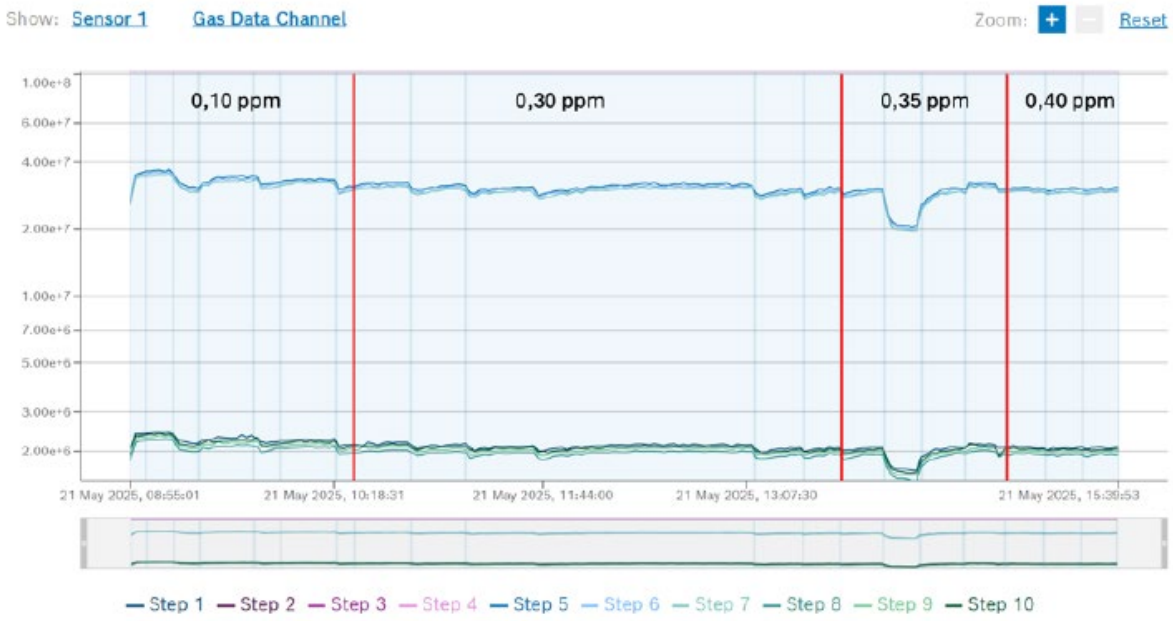
Mittausten suorittaminen

- Näyteliuoksilla tehtyjen mittausten tavoitteena oli kouluttaa neuroverkko tunnistamaan pitoisuuksia, joita kalasta haihtuu luontaisesti sen pilaantuessa.
- Kalamittausten tavoitteena oli kouluttaa neuroverkko tunnistamaan kalan pilaantumisaste hyödyntäen näyteliuoksilla tehtyjen mittausten dataa.

Euroopan unionin osarahoittama

Mittausten suorittaminen

- Sekä Boschin BME AI-studioon, että omakehitteiseen ohjelmistoon tallentuvaa dataa ja ympäristöolosuhteita pystyy tarkastelemaan reaaliaikaisesti mittauksen aikana.
- Mittaustulokset ovat tarkasteltavissa myös mittausten jälkeen, jolloin sensoreiden lukemat näkyvät resistanssin arvoina ajan funktiona.
- Suurin analyysikierrosten määrä vaihteli suoritetun analyysin mukaan, mutta suurin sallittu kierrosten määrä oli 1024.
- Mittausdatasta 70 % käytettiin neuroverkon koulutukseen ja 30 % neuroverkon analyysin suorittamiseen, eli validointiin.
- Lisäksi analyyseissä huomioitiin ilmankosteus, -paine, sekä lämpötila.

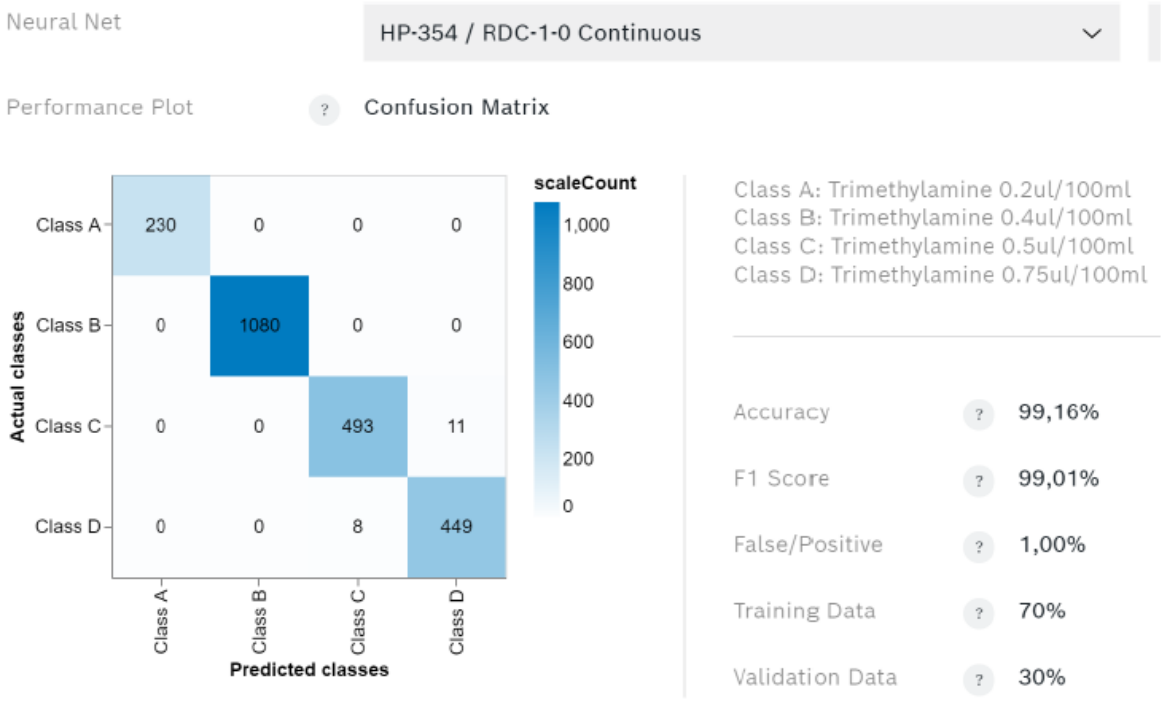


Kuva 16. 1-Penten-3-oli -mittaukset

Euroopan unionin osarahoittama

Neuroverkon toiminta

- Kaikista mittauksista syntyy samanlainen kuvaaja, jossa resistanssi muuttuu ajan funktiona.
- Kyseinen data syötetään neuroverkon analysoitavaksi Bosch BME AI Studioon.
- Neuroverkon analysoimasta datasta muodostuu kuvassa 18 näkyvä tulos



Kuva 18. Trimetyyliamiinimittauksen neuroverkon analyysin tulos

Euroopan unionin osarahoittama

Sensorimittaukset yhdisteillä

- Kustakin tutkittavasta yhdisteestä valmistettiin keväällä 2025 kirjallisuusarvojen mukaiset pitoisuudet, joita kalassa voisi luontaisesti esiintyä.
- Näytteitä käytettiin neuroverkon koulutuksessa havainnollistamaan kalasta haihtuvia yhdisteitä.

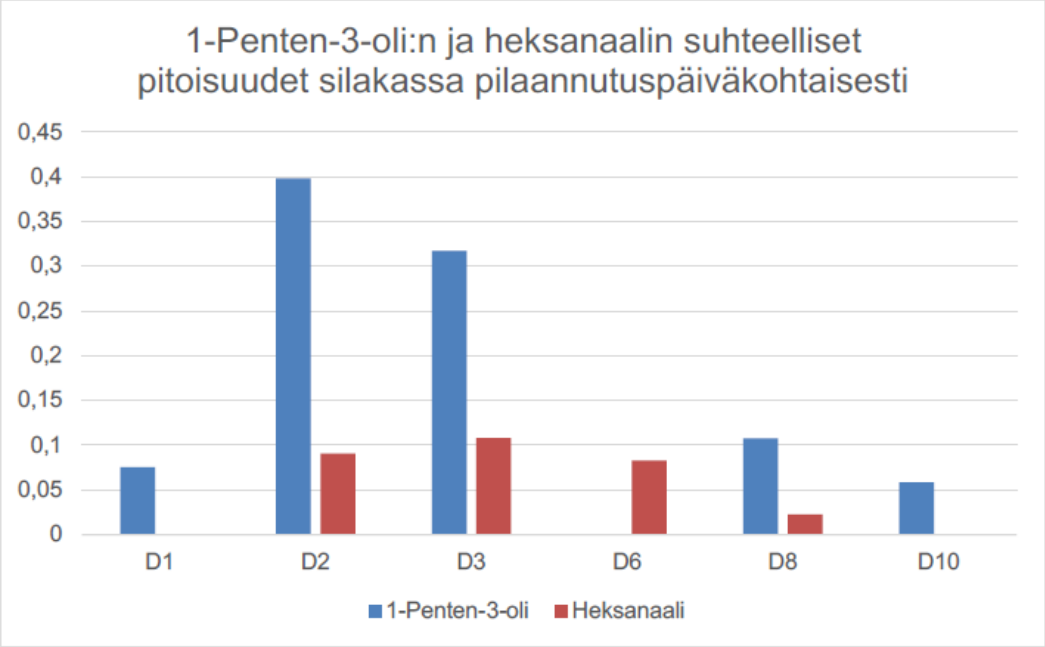
Taulukko 2. Mitattujen yhdisteiden näyteliuosten pitoisuudet

Näyte	Yhdisteen pitoisuus (µl/100 ml)		
	Trimetyyliamiini	Heksanaali	1-Penten-3-oli
1	0,05	0,0006	0,1
2	0,2	0,0018	0,15
3	0,4	0,003	0,2
4	0,5	0,0042	0,25
5	0,75	0,0054	0,3
6	0,9	0,006	0,35
7	–	–	0,4

Euroopan unionin osarahoittama

Vertailumenetelmä GC-MS

- GC-MS -analyysit suoritettiin Turun yliopiston elintarviketieteiden yksikössä HSSPME- GC-MS -laitteistolla.
- Näytteinä analyysissä toimi 2 g silakkanäytteet, jotka punnittiin näytevialeihin.
- Näytteistä otettiin sekä kemialliset, että biologiset rinnakkaiset siten, että kemialliset rinnakkaiset otettiin eri fileistä ja biologiset rinnakkaiset samasta fileestä.



Kuvio 2. 1-Penten-3-oli:n ja heksanaalin suhteelliset pitoisuudet silakassa pilaannutuspistekohtaisesti

Euroopan unionin osarahoittama

Näytteiden käsittely

- Sensorimittauksia varten silakkafileet pakattiin 100 g näytepusseihin.
- Näytteitä pilaannutettiin jääkaapissa siten, että jokaista pilaannutuspistettä kohden otettiin neljä rinnakkaista näytettä.
- Mikrobiologisia näytteitä varten näytteet pakattiin 10 g pusseihin. Näytteitä pilaannutettiin 1, 2, 3, 5, 8, 9, 10, 11 ja 12 päivän ajan.

Kuva 15. Tuore silakkanäyte mittauksen alussa

Euroopan unionin
osarahoittama

Sensorimittaukset kalalla

- Kalan mittausten pitkän keston vuoksi jokaisesta pilaannutuspisteestä mitattiin yksi näyte.
- Näytteet olivat otettu pakastimesta noin 1 h ennen mittausten aloittamista huoneenlämpöön sulamaan
- Yksi kalamittaus suoritettiin tuoreesta, kaksi päivää aiemmin pyydetystä silakasta
- Kalamittauksia tehtiin sekä huoneenlämmössä (20°C) että jääkaapissa 0–2°C lämpötilassa

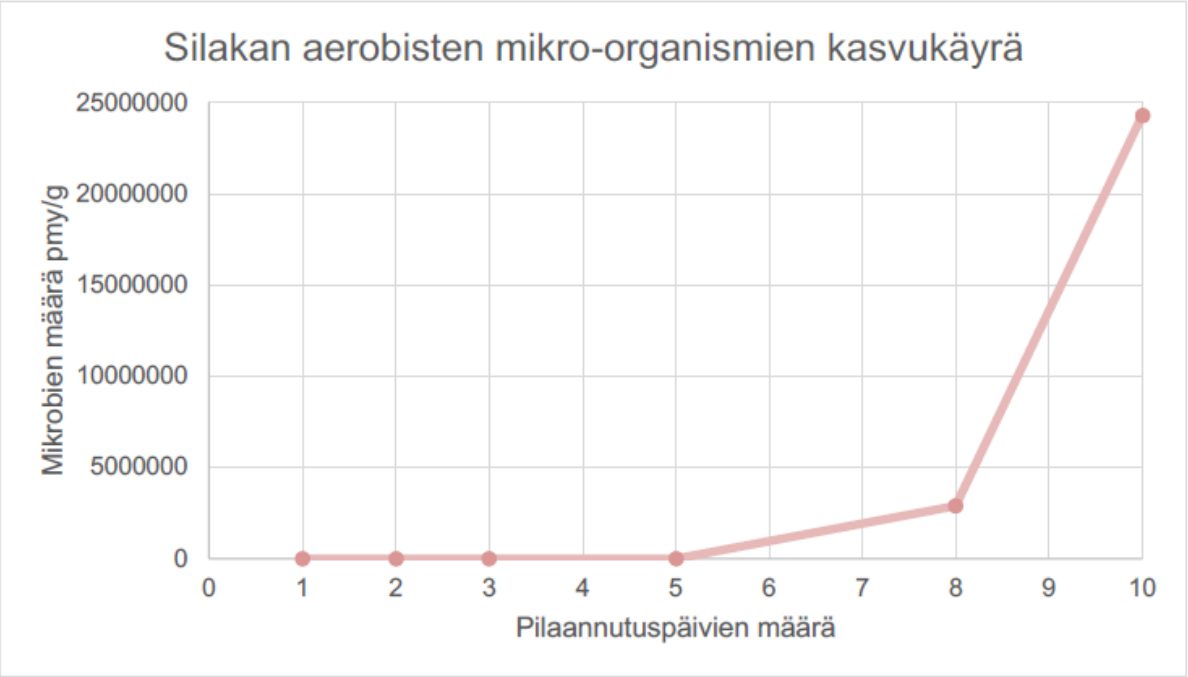
Taulukko 3. Mittausparametrien arvot ja vaihteluvälit

Parametri:	Arvo/vaihteluväli:
Näytekoko	100 g
Virtausnopeus	10 l/min
Pumpun nopeus	50 %
Mittausaika	20–24 h
Lämpötilaprofiilit (Boschin omat)	HP-301, HP-354, HP-411, HP-501
Lämpötila	19,8–21,9°C
Ilmanpaine	98598–101188 hPa
Kosteus	35,3–52,7 %

Euroopan unionin osarahoittama

Vertailumenetelmä mikrobiologinen analyysi

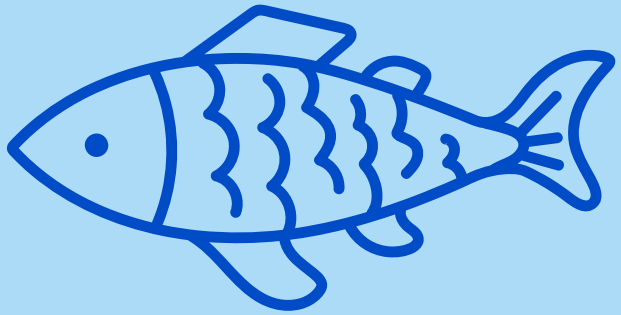
Kuva 25. Pesäkkeet maljalla



Kuvio 3. Silakan aerobisten mikro-organismien kasvukäyrä

Euroopan unionin osarahoittama

Tulokset (data-analyysi kesken)



Neuroverkon tulokset yhdisteillä

- Trimetyyliamiinin suhteen sensori on erittäin herkkä.
- Heksanaalin sekä 1-penten-3-olin suhteen vaaditaan lisätutkimuksia eri lämpötilaprofiileilla
- Tuloksiin voi vaikuttaa MOx-sensorin rajallinen selektiivisyys, sillä aldehydien tai alkoholien erottelu ei onnistu sensorilla yhtä hyvin kuin amiinien.

Taulukko 8. Neuroverkon analyysin tarkkuusprosentit lämpötila- ja ainekohtaisesti

Yhdiste	Lämpötilaprofiili	Tarkkuus (%)
1-Penten-3-oli (0,1, 0,3, 0,35, ja 0,4 ppm)	HP-354	17,92
	HP-301	16,04
	HP-501	19,25
	HP-411	18,87
Trimetyyliamiini (0,2, 0,4, 0,5, 0,75 µl/100 ml)	HP-354	99,16
	HP-301	99,18
	HP-501	98,90
	HP-411	98,69
Heksanaali (0,0006, 0,0018, 0,0042, 0,0054 µl/100 ml)	HP-354	20,20
	HP-301	21,21
	HP-501	21,09
	HP-411	22,43

Euroopan unionin osarahoittama

Tulokset kalamittauksista

- Lämpötilaprofiilin valinnalla merkittävä vaikutus tulosten tarkkuuteen.

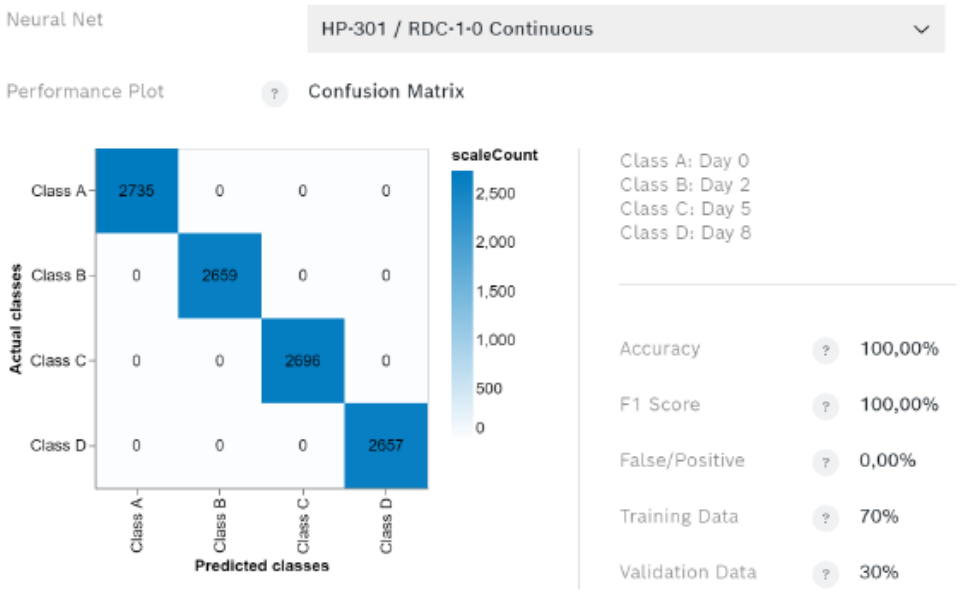
Taulukko 11. 0, 3, 5 ja 8 päivää pilaannutettujen kalojen analyysin tarkkuusprosentit lämpötilaprofiilikohtaisesti (huoneenlämmössä)

Tutkittavat näytteet	Lämpötilaprofiili	Tarkkuus (%)
0, 3, 5 ja 8 päivää pilannutetut silakat	HP-354	12,93
	HP-301	28,27
	HP-411	100,00
	HP-501	100,00

Euroopan unionin osarahoittama

Tulokset kalamittauksista

- Neuroverkko on tunnistanut kaikki pilaantumisasteet (0–3, 8–10 ja 0–8 päivää pilaannutetut näytteet) ainoastaan lämpötilaprofiililla HP-411.
- Jääkaappilämpötilassa suoritettujen mittausten datan analyyseistä voidaan havaita tarkkuusprosenttien olevan 100,00 % käyttäessä HP-354 lämpötilaprofiilia



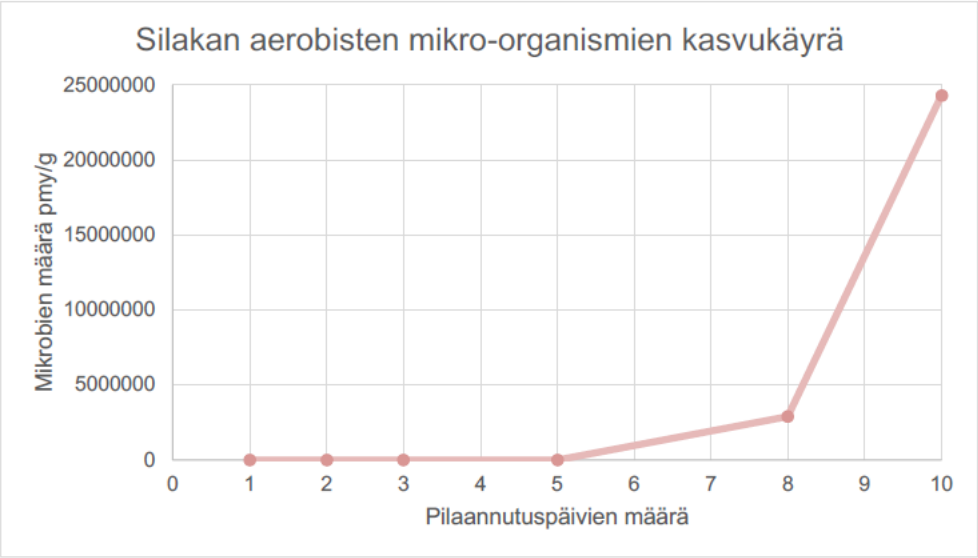
Kuva 20. 0, 2, 5 ja 8 päivää pilaannutettujen silakoiden mittausdatan analyysi (jääkaappilämpötila)

Euroopan unionin osarahoittama

Tulokset kalamittauksista

- Mikrobiviljelyiden tuloksista ja sensorin analyyseistä löytyi selvä yhteys:

  Kun mikrobimäärät lähtivät nousemaan viidennen päivän jälkeen, niin myös sensori havaitsi pilaantumisasteen muutokset paremmin

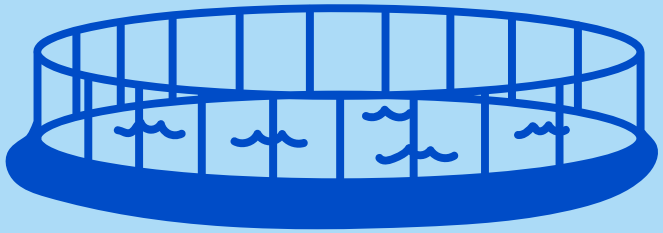


Kuvio 3. Silakan aerobisten mikro-organismien kasvukäyrä

Euroopan unionin osarahoittama

TURKU AMK

Johtopäätökset



Tämän hetkisten tulosten pohjalta:

Bosch BME688 erottaa kalan pilaantumisasteet luotettavasti, kun mittaukset tehdään viileässä (0–2 °C).

Mittaustarkkuuteen vaikuttavat olennaisesti myös näyteastian tilavuus ja virtausnopeus.

Sensori tunnistaa parhaiten **trimetyyliamiinin**; **1-penten-3-oli** ja **heksanaali** (sekä aldehydit/alkoholit) tunnistuvat epävarmemmin ja niiden pitoisuudet näyttävät olevan silakassa pieniä.

Euroopan unionin osarahoittama

Mikrobimäärien kasvu (erityisesti 5. päivän jälkeen) korreloi sensorin parempaan kykyyn havaita pilaantumista; neuroverkko toimii varmemmin mitä pilaantuneempi näyte.

Tietyt VOC:t (1-penten-3-oli, heksanaali) eivät kuitenkaan kasva suoraviivaisesti mikrobimäärien mukana.

Euroopan unionin osarahoittama

Jatkotoimenpiteet

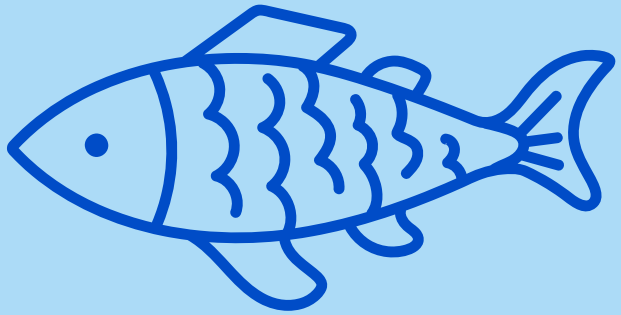
- Keskitetään mittauksia ensisijaisesti **jääkaappilämpötilaan** ja optimoidaan lämpötilaprofiilit tutkittaville yhdisteille.
- Testataan sensorin selektiivisyys eri **1-penten-3-oli- ja heksanaalipitoisuuksilla** sekä varmistetaan virtausnopeuden ja näyteastian vaikutukset.
- Tehdään **sensorimittaukset ja GC/GC-MS** samasta näytteestä vertailukelpoisen datan saamiseksi.
- Laajennetaan tarvittaessa tutkittavia yhdisteitä ja kalalajeja; koulutetaan neuroverkkoa useammilla **pilaantumista indikoivilla yhdisteillä (patogeenien metaboliayhdisteet?)**

Euroopan unionin osarahoittama

Yhteenveto

MOx-sensoriteknologiaa ja neuroverkkoanalyysiä hyödyntävä VOC-profilointi on lupaava menetelmä kalan pilaantumisasteen arviointiin ja jatkokehityksellä mahdollistaa **reaaliaikaisen** seurannan.

Euroopan unionin osarahoittama

TURKU AMK

Kiitos!