

OTKA PosztDoktori Pályázat (D-45953)
Budapesti Corvinus Egyetem
Élelmiszertudományi kar

A munka címe:

**A minőség nyomonkövetése az élelmiszerlánc különböző
pontjaiban gyors fizikai módszerekkel**

(Zárójelentés)

Készítette: Dr. Seregély Zsolt

Fogadó kutató: Dr. Farkas József

2006. szeptember 30.

BEVEZETÉS

Az élelmiszerbiztonság, azaz az egészségre károsan nem ható, biztonságosan és kockázat nélkül fogyasztható élelmiszerek kérdése az utóbbi évtizedben kapott különleges hangsúlyt és jelentősége folyamatosan nő. Az emberek alapvető igénye és joga, hogy elegendő, jó minőségű, tápláló és veszélytelen élelmiszerhez juthassanak.

A már ismert, de gyakrabban előforduló megbetegedések mellett új típusú élelmiszerbiztonsági veszélyek is megjelentek. Az egész világot foglalkoztatja a szarvasmarhák "kergemarha kór" megbetegedésével kapcsolatba hozható új típusú emberi szivacsos agyvelősrövidítés esetek ügye, a genetikailag manipulált élelmiszerek, a táplálékláncba bekerülő idegen vegyi anyagok (pl. dioxinok, mikotoxinok) hosszú távú egészségi hatásai. Az élelmiszerminőség és biztonság a termelő/forgalmazó felelőssége, az élelmiszer láncot – „from farm to fork”, a szántóföldtől az asztalig - egységesen kell kezelni, - biztosítani kell a termék teljes nyomonkövethetőségét. Ennek megfelelően, a termék minőségéért és biztonságáért a teljes élelmiszerlánc felelős, beleértve az állategészségügyet, állat- és növényvédelmet is. A táplálékhálózaton (food-web, az élelmiszerlánc összefüggéseit talán jobban tükröző fogalom) belül bonyolult összefüggések vannak. A táplálékhálózat minden szálával a környezetbe kapcsolódik, annak szennyeződéseit magába építi. Ugyanakkor, ha a hálózat bármely pontján sérülés, szennyeződés következik be, ez sokoldalúan hat a hálózat többi elemére, folyamataira is. Ezek a szennyeződések a táplálékhálózat középpontjában, a fogyasztó szervezetében futnak össze és összegződnek.

Az élelmiszerek minőségi biztonsági jellemzőit meghatározó hagyományos kémiai-analitikai és a mikrobiológiai vizsgálatok rendszerint drágák, időigényesek, sok esetben a vizsgált minták roncsolásával járnak és vegyszert (reagenst) igényelnek. Az érzékszervi vizsgálatok ugyancsak költségesek és emellett szubjektívek. Ezért indítványoztuk az objektív, gyors, roncsolásmentes és vegyszert nem igénylő műszerek és módszerek bevezetését az élelmiszerlánc elemeinek minőségvizsgálatára. Az alkalmazás feltétele az összefüggések elméleti és gyakorlati tisztázása, ami alap kutatásokat igényel. Az alkalmazott műszeres analitikai berendezések jelválasza és a vizsgált termék minőségjellemzői közötti összefüggések feltárására modern matematikai statisztikai módszereket alkalmaztunk. A főkomponens analízis (PCA), kanonikus diszkriminancia analízis (CDA) módszerei mellett a hazai együttműködésben, a témavezető részvételével kidolgozott adatredukciós módszert is alkalmaztuk megfelelően módosított és továbbfejlesztett formában. A munka során, számos részfeladat kapcsán nagy hangsúly fektettünk a *különböző kiértékelési eljárások összehasonlító elemzésére*. Összefoglalóan pályázati munkánk kutatási tervének megfelelően zárójelentésünk tematikája az élelmiszerlánc különböző pontjain elhelyezkedő termékek, gyors nagyműszeres vizsgálatából, a műszerek által szolgáltatott multi-dimenzionális adatsorok módszer összehasonlító kiértékelő elemzéséből körvonalazódik, a saját fejlesztésű PQS módszer alkalmazási területeinek szélesítésével a hagyományos kvalitatív osztályozó módszerek eredményeivel párhuzamban.

CÉLKITŰZÉSEK, ELVÉGZETT FELADATOK

Napjaink minőségi előírásai az esetek többségében a kémiai adatok részletes és szigorú szabályozására korlátozódnak, az érzékszervi jellemzőkre nem állapítanak meg számszerű értékeket. A legszélesebbkörűen alkalmazott módszer az illat, íz, aroma és más hasonló jellemzők vizsgálatára a humán érzékszervi panel. Magas költségei, időigénye, valamint az elkerülhetetlen szubjektivitása és gyenge reprodukálhatósága miatt azonban nem minden esetben alkalmazzák, holott létezik számos olyan terület, ahol az érzékszervi tulajdonságok bármely más mérhető adatnál nagyobb jelentőséggel bírnak. Bár a gázkromatográfiás analízis (az illékony komponensek elkülönített mérése) folyamatosan fejlődik, egyelőre nem létezik gyors, objektív, reprodukálható és összehasonlítható mérési módszer a minták komplex érzékszervi értékelésére.

A *kémiai érzékelősor (chemosensor array)* az ún. „*elektronikus orr*” mint önálló méréstechnikai módszer a 80-as évektől található meg a szakirodalomban. Alkalmazási területei, így élelmiszeripari felhasználása is rohamosan bővült a kereskedelmi forgalomban is elérhetővé vált műszerek megjelenésével. Élelmiszeripari térhódítása nem meglepő, hiszen ez a legjelentősebb terület, ahol az érzékszervi tulajdonságok a termék minőségét, fogyasztói elfogadottságát alapvetően meghatározzák. A módszer gyors és roncsolásmentes mérést biztosít, vegyszert nem igényel. Alapját egy kémiai érzékelősor képezi, melynek egyedi érzékelői nagy érzékenyséűek, de kis specifitást mutatnak az egyes egyedi molekulákra, és az illékony komponensekre különböző jelválaszokat adnak, a gázkeverék ún. „ujjlenyomatát” hozzák létre. Elektronikus orr esetén nem az egyedi komponensek szelektív elemzése; hanem az aktuális mérés komplex jelválaszának és a korábban mért minták eltárolt jelválaszának összehasonlítása történik. Ahogy az embernek sincs szüksége arra, hogy tudatosan azonosítsa az illat minden összetevőjét, hogy az adott illatot felismerje, az elektronikus orr is a komplex jelválaszok alapján ismeri fel a mintát.

A minta és a közeli infravörös sugárzás kölcsönhatásán alapuló *közeli infravörös reflexió (NIR) és transzmissziós (NIT) technikának* is számos gyakorlati előnye van a hagyományos kémiai módszerekkel szemben. A spektrális adatok egyszeri, pár percet igénylő mérésével egyidejűleg több fizikai, kémiai, biológiai minőségi jellemző határozható meg. A módszer roncsolásmentes, nem igényel vegyszereket, így környezetkímélő és gazdaságos is, mert egyszeri beruházás után a későbbi vizsgálati költségek alacsonyak. A minta-előkészítés minimális, vagy egyáltalán nem szükséges. A mérések jól reprodukálhatóak, pontosságukat a kalibrációhoz használt kémiai analitikai meghatározások (referencia adat) pontossága szabja meg.

Olívaolaj minták értéktelenebb olajokkal való keverésének, hamisításának műszeres detektálása

Az emberekben szerte a világon egyre inkább tudatosodik, hogy a jó táplálkozás egészséges és jobb életstílust jelent, energiát ad az élet élvezetéhez. Az olívaolaj alapvető szerepet játszik a kiegyensúlyozott, egészséges táplálkozásban

Az étolajok olyan élelmiszerek, melyeket olajos-magvakból vagy olajtartalmú növényi részekből sajtolással és/vagy extrakcióval állítanak elő. Az így kinyert növényi olajat a legtöbb esetben finomítják, hogy hosszan eltartható, semleges ízű és illatú, világos színű, áttetsző, biztonságos élelmiszert állítsanak elő. Az ún. „szűz” és „hidegen sajtolt” étolajokat nem finomítják, az ilyen néven forgalmazott étolajoknak szigorú előállítási szabályaik vannak. Az étolajokat előállítási módjuk szerint három csoportba osztjuk.

A *szűz étolajat* növényi alapanyagból tisztítás, (hajalás) és aprítás után mechanikus úton, préseléssel állítják elő. Az olaj kinyerése érdekében hőkezelés megengedett. Az olaj kizárólag vizes mosással, üleptéssel, szűréssel és centrifugálással tisztítható. A *hidegen sajtolt étolajat* növényi alapanyagból tisztítás, (hajalás) és aprítás után mechanikus úton, préseléssel állítják elő, hőkezelés nélkül. Az olaj kizárólag vizes mosással, üleptéssel, centrifugálással tisztítható. A *finomított étolajat* növényi alapanyagból tisztítás, (hajalás) és aprítás után préseléssel és/vagy extrakcióval finomítva állítják elő.

Az olívaolaj értékes tulajdonságait és előnyös élettani hatásait a mogyorófélek olaja és az avokádóolaj közelíti meg, ezután következik a hidegen préselt napraforgóolaj, majd a többi olajfélek. A szigorú előállítási előírások betartása, a különböző minőségi követelmények teljesítése természetesen a termékek jelentős árkülönbözeteként is jelentkeznek, mely gazdasági előnyök magukkal vonják a hamisítók megjelenését.

Az élelmiszerek valódisága mindenki számára fontos, aki az élelmiszerek kereskedelmében érdekelt. Noha szigorú szabványok és előírások vannak a termékek definiálására, nem mindig

állnak gyakorlati eszközök rendelkezésre a valódiság megítélésére. A hamisítás egyre kifinomultabb gyakorlata az analitikus képességeit végsőkéig igénybe veszi egy állandóan változó helyzetben. Az élelmiszerek hamisításának gyorsan változó helyzetét lényegében piaci trendek határozzák meg. Az analitikai módszereket folyamatosan fejleszteni, módosítani és javítani szükséges, hogy ezzel lépést lehessen tartani. Amint egy megbízható módszer ismertté válik, a hamisítók is más hamisítási eljárásokhoz fordulnak, csakhogy visszatérjenek az eredeti hamisítási formákhoz, ha az analitikai ellenőrzés megszűnik.

A pályázati munka harmadik évi feladattervének első szakasza a zárójelentés „Anyagok és Módszerek” fejezetében ismertetett napraforgó étolajjal különböző arányban kevert és hígított extra szűz olívaolaj minták közeli infravörös spektroszkópiás, valamint elektronikus orral történő vizsgálatára és olyan osztályozó modellek megalkotására irányult, melyek célja a hamisítás felismerése és fokának meghatározása, a közeli infravörös spektrumoknak és az elektronikus orr komplex jelválaszának, matematikai statisztikai úton az olaj-összetétellel korreláló összefüggéseinek megállapítására.

Növényi olajok sütés során bekövetkező változásainak elektronikus orr és közeli infravörös spektroszkópiás vizsgálata

A növényi olajokban sült élelmiszerek rendkívül népszerűek világszerte, az olajban sütés az ételkészítés elterjedt módja, mely különböző termékek széles választékát foglalja magában. Bár a sütőolaj elsősorban hőközvetítő közegként játszik szerepet, sok esetben az olaj a végtermék jelentős százalékát teszi ki. A sütési folyamat közben fellépő magas hőmérséklet következtében a zsírok gyorsan degradálódnak. Felhasználása során a sütőolaj gyorsan változik a frisstől, az optimális fázison át az elbomlott állapotig. A sütés következményeként az olajban mind fizikai, mind kémiai változások mennek végbe. Ezek a változások többnyire az oxidáció, illetve az olaj, a víz és az élelmiszer-összetevők között végbenő kölcsönhatások eredményei. A fenti reakciók az olajban végbenő fizikai és kémiai változások sorát idézik elő, melyek közül számos változás (az olaj színének mélyülése, az olaj besűrűsödése, felhabzása, füstölése, stb.) látható. Változik továbbá mind az olaj, mind az olajban sült étel illata és aromája. Mindezek mellett számos nem látható változás is bekövetkezik, melyek következtében a látható változások, mint kizárólagos minőségi jellemzők nyomonkövetése nem javasolt.

Miközben az olajban sült élelmiszerek fogyasztása minden évben jelentősen emelkedik, az oxidatív terhelést sütőzsírokat és olajokat bizonyos egészségkárosító hatásokkal gyanúsítják, bizonyos a sütés során termelődő komponenseket, mint a transz-zsírsavakat, az erősen oxidált vagy polimerizált zsírsav- és akrilamid összetevőket az emberi egészségre ártalmasnak ítélik meg. Napjainkban az egészséges és fokozott érzékszervi tulajdonságokkal rendelkező élelmiszerek előállítására fontos szempont, melynek következtében az olajsütés nyomonkövetése és szabályozása rendkívüli jelentőséggel bír. Számos fizikai módszer - mint a sűrűség, a viszkozitás, szín, stb. - és kémiai vizsgálat - mint a szabad zsírsavak, szappanosítási érték, polimerizált trigliceridek, stb. - meghatározása létezik.

A hagyományos analitikai módszerek az olajok sütés közben bekövetkező degradációjának meghatározására rendkívül időigényesek és intenzív laboratóriumi munkát igényelnek. A vizsgálatok során felhasznált nagy mennyiségű oldószer környezetvédelmi problémákat vet fel. Számos fizikai (viszkozitás, dielektromos változások) és kémiai (szabad zsírsavak, oxidált és polár komponensek) tulajdonságon alapuló gyors teszttel (hordozható készülékek, vagy egyszerű színreakciós tesztsíkok) fejlesztettek ki.

A sütés dehidratáló eljárás. Az élelmiszerből sütés közben víz, illetve egyéb anyagok diffundálnak ki a környező olajba. A hidrolízis, mely az élelmiszer víztartalma és a sütőolaj közötti reakció, szabad zsírsavak kialakulásához vezet, melynek mértéke a sütőolajba kiengedett víz

menyiségétől és a sütés hőmérsékletétől függ. Az olaj víz és részecske tartalma bizonyos vizsgálati módszereknél további nehézségeket okoz. Gondot okoz továbbá, hogy a különböző panírtermékek a sütés során nagyon eltérően viselkednek. Ugyanazon gyártónak és forgalmazónak, az egyébként megfelelő sütési paraméterekkel rendelkező panírtermékeivel hasonló beltartalmi jellemzőkkel bíró termékei a sütés során megégnék tönkretéve ezáltal a teljes, az egyébként többször is felhasználható, sütőolaj mennyiségét.

A pályázati munka harmadik évi feladattervének második szakasza – sütőolajok és ízesített panírtermékek elektronikus orr és közeli infravörös spektroszkópiás elővizsgálatára és olyan osztályozó modellek megalkotására irányult, melyek célja a sütőolajok hőstabilitásának vizsgálata, az olaj hőterhelésekor, illetve a fenti panírtermékek sütése közben bekövetkező változások nyomonkövetése.

Különböző felépítésű és hullámhossztartományban üzemelő közeli infravörös spektrométerek összehasonlító vizsgálata

Közismert, hogy az elektromágneses sugárzás anyagot érve, azon részben áthatol, arról részben visszaverődik, részben pedig abban elnyelődik. Az elnyelődés (az abszorpció) az anyag és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatásának következménye és az anyag szerkezetétől és összetételétől függ. Az elnyelődés speciális hullámhosszaknál, az anyagot felépítő molekulák alaprezgéseinél, ezek felharmonikusainál és kombinációs rezgéseinél történik. Az elnyelések hullámhosszfüggését leíró spektrum így az anyag összetételére és genetikai tulajdonságaira vonatkozó gazdag információ hordozója.

A spektrométereket felépítésük alapján két fő csoportba sorolhatjuk aszerint, hogy a fényforrás polikromatikus sugárzása először a vizsgálandó anyagra jut, és csak azután következik a diszperzió (poszt-diszperzív megoldás), vagy a polikromatikus sugárzás először a diszperzív elemre kerül, és a vizsgálandó anyagra már csak monokromatikus (de folyamatosan változó hullámhosszúságú) sugárzás jut (pre-diszperzív megoldás). A poszt-diszperzív megoldás csak szóródást nem okozó anyagok (egyes folyadékok) esetén jöhet szóba, hiszen a szóródást okozó anyagok esetén az azokról szóródó, vagy az azokon áthatolt diffúz polikromatikus sugárzás többé optikailag nem kezelhető, nem kollimálható és nem fókuszálható. A pre-diszperzív megoldás további előnye, hogy az anyagra egyidejűleg a sugárzásnak csak csekély hányada jut és így nem melegíti a mintát.

Legújabban a félvezető érzékelők, érzékelő sorok és pixelekből felépített síkérzékelő mátrixok fejlődéséből adódó lehetőségeket kihasználva, olyan spektrométereket fejlesztettek ki, melyek nem-szférikus konkáv reflexiós rácsa a belépőrést képét sík felületre képezik le, fókuszálják. Erre a síkfelületre érzékelő sort (detektor array-t) helyezve az érzékelő sor elemei (pixel-jei) a különböző hullámhosszúságú sugárzás intenzitását, a spektrumot mérik. Hihetetlen előnye ennek a megoldásnak, hogy mozgó alkatrészt nem tartalmaz. A Si vagy InGaAs félvezető pixelekből felépített érzékelősor elemeinek időállandója ps és ns közötti; így egy spektrum felvétele a másodperc törtrésze alatt megtörténhet. Hátránya e megoldásnak a poszt-diszperzív megoldás, így csak szóródást nem okozó anyagok esetén használható. A rendelkezésünkre álló hazai műszer (*MetriNIR 10-17*) fejlesztői abból indultak ki, hogy ha létezik olyan rács, mely a belépő rést a hullámhossz változtatásával egy síkra képezik le (flat field grating), akkor a sugár irányát megváltoztatva az is igaz, hogy egy megfelelő LED-sort (világító diódasort) erre a síkra helyezve az eddigi belépőrést helyén – az éppen sugárzó LED helyzetétől függő, de a LED sugárzási sáv szélességénél lényegesen keskenyebb sávú – monokromatikus sugárzást kapunk. A flat field típusú rács fordított irányú igénybevételével a javasolt, szabadalmi oltalomban részesített eljárás egy forradalmian új megoldást jelent, mely ötvözi a diódasoros műszerek azon előnyét,

miszerint mozgó alkatrészt nem, vagy alig tartalmaz, a pre-diszperzív elrendezés előnyeivel lehetőséget biztosítva diszperzív (szóródást okozó) anyagok gyors minősítésére. Ismeretes, hogy a szerves anyagok a közeli infravörös (NIR) hullámhossz tartományban a legátlátszóbbak. Néhány centiméteres réteg átvilágítása után még jól mérhető transzmissziós spektrumot lehet kapni. Célszerű tehát a minőséget ebben a 7500-1700 nm-es hullámhossz tartományban (2 nm-es spektrális lépésközzel) mérni. Ebben a tartományban a szilícium, valamint az InGaAs detektorok érzékenysége is megfelelő.

Mérés közben a sugárforrás által kibocsátott sugárzás intenzitása is és spektrális eloszlása is a környezeti zavaró hatások következtében ingadozhat. Ezzel egyidőben a detektorok érzékenysége együtt és egymástól függetlenül is a zavaró hatások és az idő függvényében ugyancsak változhat. A MetriNIR készülékben megvalósított kétsugaras mérési elrendezés ezeket a mérési hibákat okozó hatásokat kívánja kiküszöbölni. A kilépő helyére erősített száloptikába belépő Φ_i fluxus α -szorosa továbbjut a száloptikán keresztül a vizsgálandó anyagra, míg egy lényegesen kisebb része, β -szorosa a referenciadetektorra jut, mely detektor I_r jele így a detektor ε_1 érzékenységgel, a β -val és a belépő Φ_i fluxussal arányos. A vizsgálandó mintán átjutott sugárzás a mérődetektorra jut, melynek I_t jele a vizsgált anyag τ abszorpciójával, a detektor ε_2 érzékenységgel, az α -val és a belépő Φ_i fluxussal arányos. Könnyű belátni, hogy a mérő detektor jelét a referenciadetektor jelével elosztva, a belépő Φ_i fluxustól független (de a detektorok érzékenységétől még függő) R_1 jelet kapunk. A sugárforrás ingadozásából származó hiba így már ki van küszöbölve. A mérést a vizsgálandó minta nélkül megismételve, és a két detektor jeleit elosztjuk az előzőhöz hasonlóan, Φ_i -től független R_2 jelet kapunk. Ezt követően a két jelet, R_1 és R_2 -t egymással is elosztva, már nem csak a sugárforrás ingadozásától független, de a detektorok érzékenységekülönbségéből és azok változásából adódó hibát is sikerül kiküszöbölni. Amennyiben reflexiós mérésről van szó, úgy az I. esetben a mérést a mintával, míg a II. esetben egy fehér etalonnal (pl. halonnal vagy kerámia lappal) végezzük, mely etalon reflexiós tényezője állandónak tekinthető. A hányadosok hányadosa jel, reflexiós mérések esetén is független a belépő fluxustól, annak változásától és a detektorok érzékenységétől.

A Tanszékünkön rendelkezésre álló régebbi konstrukciójú svájci spektrométer készülék (*Spectralyzer 10-25*) az előzővel összehasonlítva a hőmérsékletre sokkal érzékenyebb PbS detektorral üzemel, mely szélesebb, 1000-2500 nm (2 nm-es spektrális lépésközzel) hullámhossztartományban teszi lehetővé a mérések elvégzését. További jelentős különbség az egysugaras kivétel, illetve, hogy a monokromatikus megvilágító fénysugár előállítását monokromátor helyett hagyományos rácsos megoldással oldották meg. Mindkét mérőműszer pre-diszperzív mérési elrendezést valósít meg.

A pályázati munka harmadik évi feladattervének harmadik szakasza –ízesített panírtermékek közeli infravörös spektroszkópiás vizsgálatára és olyan osztályozó modellek megalkotására irányult, melyek célja a panírtermékek azonosítása, a tárolás során bekövetkező változások nyomkövetése, azzal a céllal, hogy a különböző vizsgált műszerek (eltérő felépítés, detektortípus, hullámhossztartomány, stb.) alkalmazhatóságát elemezve az adott célfeladat szempontjából optimális paraméterek és mérési elvek értékeire és módjaira javaslatot tegyünk.

Polimer minták közeli infravörös spektroszkópiás azonosíthatóságának vizsgálata

A csomagolás fontos segítség a mezőgazdasági és ipari termékek tárolásában, raktározásában és szállításában. Az élelmiszerek csomagolásának elsődleges célja, hogy védelmet nyújtson a szennyeződéstől, óvja az élelmiszert a tápérték és minőségcsökkentő hatásoktól. Egyúttal a csomagolóanyag hordozza a fogyasztó védelmét szolgáló, élelmiszerbiztonsági szempontból meghatározó fontosságú információkat, a fogyasztó számára fontos minőségi paramétereket, valamint a felhasználás módjára vonatkozó esetleges javaslatokat. A termékek

csomagolását Magyarországon az Élelmiszer törvény és az Élelmiszerkönyv előírásainak megfelelően kell kialakítani.

Tekintve, hogy az élelmiszeripari termékek előállítási költsége, illetve fogyasztói ára a csomagolás költségeit is magában foglalja, a megfelelő csomagolóanyag kiválasztása és a csomagolás megtervezése során a gazdaságossági szempontokat is figyelembe kell venni. Az élelmiszerek csomagolására használt hajlékony burkolóanyagok az élelmiszerekkel közvetlenül érintkeznek. Az élelmiszerek burkoló csomagolására szolgáló anyagok a fogyasztó tájékoztatásán kívül fontos védelmi funkciót is ellátnak. Ezért adott élelmiszer burkoló csomagolására csak olyan burkolóanyag használható, amelynek megvannak a védelmi funkció kielégítésére alkalmas tulajdonságai (fény-, gáz-, gőz-, porvédelem). Fontos követelmény továbbá, hogy a burkolóanyagok az élelmiszert ne szennyezzék, vagyis összetevőik ne legyenek mérgező vagy egészségkárosító hatásúak, illetve a csomagolt termékbe ne juthassanak át. Különösen a lágyítók és antioxidánsok hajlamosak átoldódásra zsírtartalmú élelmiszerek esetében. A szabványok előírják, hogy az élelmiszeripari célra felhasznált burkolóanyagok milyen komponenseket és milyen maximális mennyiségben tartalmazhatnak.

A burkolóanyag és az élelmiszer között alapvetően kétféle kölcsönhatás léphet fel. Az élelmiszerből aroma vagy egyéb komponensek oldódhatnak át a burkolóanyagba, miáltal jelentősen csökkenhet az élelmiszer minősége, élvezeti értéke, illetve a burkolóanyagból szennyező anyagok (pl. lágyító) oldódhatnak át az élelmiszerbe.

A burkolóanyagok élelmiszer-szennyező hatásának vizsgálatára leggyakrabban az oldási próbákat használják. A burkolóanyagot étterrel, benzollal vagy egyéb, az alapanyagot nem oldó apoláros oldószerrel, illetve vízzel, sóoldatokkal vagy alkohololdatokkal extrahálják, és az alkalmasságra a kioldódott anyagok mennyiségéből következtetnek. A kioldódott anyagok monomermaradványok, oligomerek, lágyítók, antioxidánsok vagy egyéb, feldolgozást elősegítő adalékanyagok lehetnek. Sok vegyület típus súlyos mérgezést okozhat, ezért élelmiszeripari burkolóanyagként való felhasználásuk tilos. A kioldási próbák során gyakran a kioldódott komponensek gravimetriás meghatározását végzik el, legtöbbször azonban szükséges lehet az egyes komponensek azonosítására és mennyiségük meghatározására is.

A pályázati munka harmadik évi feladattervének negyedik szakasza (kiterjesztve vizsgálatainkat a részben vegyipari, de a csomagolóanyagok és a tárolt élelmiszer esetleges kölcsönhatása révén, nem kívánt vegyületek élelmiszerláncba való bekerülésével a pályázat célkitűzéseiben megfogalmazott élelmiszerbiztonsági kérdéskörbe illő feladatokra) a zárójelentés „Anyagok és Módszerek” fejezetében ismertetett – polimer minták közeli infravörös spektroszkópiás vizsgálatára és olyan osztályozó modellek megalkotására irányult, melyek célja a vizsgált minták elkülönítése, a fenti anyagok közeli infravörös spektroszkópiás azonosíthatóságának ellenőrzése.

Különböző termőhelyen termett, különböző évjáratú pezsgő- és borminták elektronikus orr műszerrel történő azonosíthatóságának vizsgálata

A borászatban az aroma kifejezés a szőlő, a must és a bor élvezeti értékét döntően befolyásoló íz, illat és zamatanyagok összességét jelenti. A borok aromaanyagai, így köztük azok illat anyagai kulcsvegyületek a borok élvezeti értékének kialakításában. Az elmúlt 20-30 évben az analitikai módszerek fejlődése lehetővé tette a bor ezen, a minőséget alapvetően meghatározó összetevőinek mélyrehatóbb vizsgálatát.

A megfelelő szőlőfajta kiválasztása meghatározza a bor későbbi aromáját. Nem minden szőlőfajta fejlődik ugyanis egyformán jól a különböző területeken, annak ellenére, hogy a szőlő

bizonyos határok között alapvetően igénytelen és alkalmazkodó növénynek számít. Némelyik szőlőfajta jól tűri a hőséget, mások hűvösebb éghajlaton fejlődnek szépen. A borászat hosszú története során kialakultak a megfelelő tapasztalatok, ugyanakkor új fajták létrehozásával és klónozással is igazítják a szőlőfajtákat az adott környezethez. A borok többsége világszerte többféle szőlőfajta házasításával készül. Lévén, hogy ezekben a borokban a különböző szőlőfajták egyszerre, de más-más koncentrációban és mennyiségben vannak jelen, így kialakítva a bor jellegét, sokkal jobban kivédhetők az évszázadokból, illetve a szőlők érettségi fokából adódó eltérések, mint a tisztán egyféle szőlőből készülő borok esetében.

A szőlészet és a borászat tradicionális eljárások. Minden szőlőhegynek megvan a maga vegetációs története és rá jellemző terméshozama. Ezek a sokszor évszázadok során kialakult tapasztalatok képezik a bortermelés alapját, hiszen valamennyi szőlőfajta meghatározott talajviszonyok között érzi jól magát. A talaj összetétele nyomot hagy a boron, éppúgy, mint a szőlőfajta és az éghajlati jegyek. Főleg az ásványi ízek érezhetők, amelyek szintén meghatározzák a bor jellegét. A bor minőségét és jellegét azonban nem csak a talaj határozza meg. A talaj csak az egyik a sok tényező közül, amelyeket összefoglalva termőhelynek nevezünk. A termőhely a legmeghatározóbb a bor szempontjából, hiszen itt együtt hat a talajszerkezet, a terület lejtése és fekvése, az éghajlat, a kulturálisan és történelmileg hagyományos szőlőfajta. A termőhely ennek megfelelően mindezen tényezők évszázados hagyománya alapján a bor helyi jellegzetességét és a termelési módszereket jelenti.

Az éghajlat a másik legfontosabb tényező, amely közvetlenül hat a növényekre, így a szőlőérésére is. Mint a gyümölcsöknek általában, a szőlőnek is bizonyos mennyiségű napsütésre van szüksége, hogy megérjen. Némelyik szőlőfajta, mint például a rizling, hűvösebb vidékeken fejlődik jobban, míg más fajták meleg éghajlaton érnek csak be. Mikroklímáról beszélünk, amikor egy területen ingadoznak az éghajlati viszonyok és különbözőek az értékek. Már a legjelentéktelenebb éghajlati tényező is magyarázat lehet arra, hogy egyik vagy másik szőlőfajta miért éppen az adott területen „érzi jól magát”. Döntő, hogy az ültetvény fekvése mennyire napos, melegtároló-e a talaj és milyen a vízfelvevő képessége. Mindezek a tényezők befolyásolják, hogy a termés egészséges lesz-e és beérik-e, ami végső soron döntő az adott évszázad minősége szempontjából. A bortermelés ennek megfelelően már a szőlőhegyen elkezdődik. Fontos szempont a szőlőfajta és a talaj, illetve az éghajlat és a termőhely kölcsönhatása.

A pályázati munka harmadik évi feladattervének ötödik szakasza – különböző termőhelyen termett, különböző évszázadú pezsgő- és borminták elektronikus orr műszerrel végzett elővizsgálatára és olyan osztályozó modellek megalkotására irányult, melyek célja a vizsgált tételek elkülönítése, a szőlőfajták, a termőhely és az évszázadhatás a minták detektálható illékony komponenseinek összetételére gyakorolt hatásának kimutatása.

HHP (high hydrostatic pressure) kezelt nagy biológiai értékű boglyogyümölcs minták elektronikus orr jelválaszai statisztikai összehasonlítása az érzékszervi bírálati pontszámokkal

Epidemiológiai és laboratóriumi vizsgálatok egész sora igazolja azt az elképzelést, miszerint a zöldségek, gyümölcsök, fűszer- és gyógynövények céltudatosabb fogyasztásával az életminőséget javító, és betegségeket megelőző vegyületeket és vitaminokat juttatunk szervezetünkbe. Az ilyen módon összeállított étrenddel csökkenthető a jól ismert civilizációs betegségek egy részének előfordulása, például a különböző rákos és érrendszeri károsodások. A betegségek megelőzésében az élelmiszerekben kisebb-nagyobb mennyiségben található antioxidáns hatású vegyületek jelentős szerepet játszanak.

A szakemberek körében ma már közismert, hogy a fokozódó környezeti terhelések miatt egyre több káros hatású szabadgyök (szuperoxid, hidroxil, hidrogén-peroxid, szinglet oxigén stb.)

halmozódik fel szervezetünkben. Ezek eliminálásában fontos szerepet töltenek be a különböző, antioxidáns hatással rendelkező molekulák. A kis molekulájú antioxidánsok közé olyan vegyületek tartoznak, mint a C-, E- és A-vitamin, a karotinoidok, a flavonoidok, a fenolos vegyületek, néhány kéntartalmú aminosav, a redukált glutation stb.. A vegyületek túlnyomó része táplálkozás útján jut szervezetünkbe, ahol az antioxidánsok a normál fiziológiai működés fenntartásában, és sok esetben az oxigén szabadgyökök részvételével kialakuló betegségek elleni védelemben játszanak jelentős szerepet.

A szamóca az első tavaszi gyümölcsök egyike. Üdítő, fiatalító gyümölcse kitűnő csemege, és a benne lévő cukor a levulóz, amit cukorbeteg is fogyaszthatnak. Cukorral, mézzel együtt könnyen erjed, de ez a folyamat erjedésgátló fűszerekkel lassítható (vanília, fahéj). C-vitaminban, káliumban, kalciumban és foszforban, valamint cukorban, sókban (főleg mészben és vasban) gazdag. Gyümölcse szalicilsav-tartalmú, ezért kitűnő reuma és köszvény ellen. Azon kevés gyümölcsfajok közé tartozik, amelyekben természetes fájdalomcsillapító anyagok találhatóak, ezek a szerves szalicilátok. A szamócat akár a gyógynövények közé is lehetne sorolni erősítő, tisztító, enyhén puffadásgátló és vizelethajtó hatása miatt. Gyümölcslevének baktériumölő tulajdonsága van, amit jól mutat, hogy 1:19 hígításban elpusztítja a tífusz baktériumát.

A **nagy hidrosztatikai nyomás (HHP)** alkalmazásának vizsgálata élelmiszertartósító eljárásként a hagyományos módszerek kiegészítésére, illetve helyettesítésére széleskörű kutatás tárgyát képezi. A magas nyomás alkalmazása napjaink élelmiszeriparának egyik legígéretesebb új, nem termikus technológiája. A hagyományos élelmiszertartósító eljárások általában jelentős energiafelhasználással, illetve olyan nem kívánatos reakciókkal járnak, együtt, mint amilyen többek között a "főtt illat" kialakulása, vagy a vitamintartalom csökkenése. Az ultra magas nyomás alkalmazásakor az élelmiszert 50-800 MPa nyomás hatásának teszik ki. A magas nyomás megnöveli az élelmiszer eltarthatóságát (shelf life), inaktiválja a vegetatív mikroorganizmusokat és bizonyos enzimeket, elősegíti a baktérium spórák csírázását, így hő érzékeny sejtállapottá való átalakulását, miközben megőrzi a természetes vitaminokat és aromákat. Ezen új technológia az ún. "minimal processing" alapvetel valósítja meg, minimalizálva a minőségcsökkenést és az energiafelhasználást. Mindemellett az UHP technológia egyedülálló tulajdonsága, hogy alkalmazható különböző szövetek és gélek esetében is.

A pályázati munka harmadik évi feladattervének hetedik szakasza – fagyasztva tárolt, majd hőkezeléssel és nyomáskezeléssel tartósított nagy biológiai értékű bogyógyümölcs minták elektronikus orr műszerrel végzett elővizsgálatára és olyan kvantitatív modellek megalkotására irányult, melyek célja a minták detektálható illékony komponensei és érzékszervi bírálati pontszámai közötti összefüggések meghatározása, az érzékszervi bírálatok objektív műszeres kiegészítése, kiváltása.

Sertéshús szeletek bakteriális szennyezettségének közeli infravörös spektrometriás és elektronikus orr műszerrel történő azonosíthatóságának vizsgálata

A hús előállítása és feldolgozás során különféle anyagokkal érintkeznek, amelyek egyrészt a környezeti szennyeződésből, másrészt tudatos hozzáadásból származnak, és amelyeknek bizonyos szintnél nagyobb mennyisége káros hatással lehet az emberi egészségre. Bár az egészséges vágóállatok húsa gyakorlatilag csíramentesnek tekinthető, a hús a vágás során elkerülhetetlenül szennyeződik bizonyos mikroorganizmusokkal. Vágás után a sertés és marhahús jellemző mikroflóráját *Pseudomonas*, *Moraxella*, *Acetobacter*, *Lactobacillus*, *Brochotrix thermospacta* és enterobaktérium törzsek alkotják, de előfordulhatnak *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Vibrio*, *Aeromonas*, *Arthrotrabacter* törzsek, valamint penészek és élesztők is. Marhahús esetén az enterobaktériumok kevésbé dominálnak. Csirkehús felületén, belezés előtt a *pszeudomonaszok*, az élesztők és a *korinebaktériumok* a jellemzők, míg belezés után a *pszeudomonaszok* és az enterobaktériumok.

A hűtés természetesen nem gátolja minden baktérium szaporodását. Ha a hűtőtároló relatív páratartalma kicsi (ami ritkán fordul elő), akkor a húsok felülete kiszárad, és elsősorban a mikrokokkuszkok, sztreptokokkuszkok, laktobacillusok és penészek szaporodnak el. Nagy relatív páratartalom mellett elsősorban a felületi nyálkásodást okozó baktériumok jellemzőek: *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes* törzsek. Kísérőflóráként mikrokokkuszkok, laktobacillusok és enterobaktériumok fordulhatnak még elő. A húsok fagyasztásakor a hús szennyező mikroflórája általában kevésbé károsodik, erre inkább a hús fagyasztva tárolása alatt kerül sor. A Gram-pozitív baktériumok (*Corynebacterium*, *Brevibacterium*, *Microbacterium*) ellenállóbbak a fagyasztással szemben, mint a Gram-negatív baktériumok.

A téma szakirodalmát tanulmányozva megállapítható, hogy számos kutató igazolta, hogy az elektronikus orr alkalmas a mikroorganizmusok detektálására és osztályozásra az általuk kibocsátott illékony komponensek alapján. Sikeresen alkalmazták az elektronikus orr készüléket, mint méréstechnikai módszert halak frissességének monitorozására, szennyezettségük meghatározására, vagy éppen hústermékek eltarthatóságának nyomonkövetésére különböző csomagoló anyagokban, különböző tárolási körülmények között.

*Pályázati munkánkban döntő részben a minőséget kvalitatív módszerekkel írtuk le, mely vizsgálatok célja a rendelkezésre álló adatok (elektronikus orr komplex jelválaszok és közeli infravörös spektrumok) alapján a termékek, termékcsoportok, minőségi kategóriák, fajták stb. azonosítása, felismerése a minták osztályozása volt. A minták közeli infravörös spektrumai és elektronikus orr jelválaszai azonban mennyiségi (%-os összetételi) információk hordozói is. A pályázati munka harmadik évi feladattervének hatodik szakaszában - **különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták elektronikus orr jelválaszait és közeli infravörös spektrumait kvantitatív matematikai módszerekkel elemeztük azzal a céllal, hogy a minták detektálható illékony komponensei, illetve közeli infravörös spektrumai, valamint azok mikrobiológiai jellemzői (aerob összcsíraszám TAPC, total aerobic plate count, pseudomonas szám) között fennálló lineáris összefüggéseket elemezzük.***

ANYAGOK, MÓDSZEREK ÉS EREDMÉNYEK

Az alkalmazott műszerek

A kemoszensor-soros műszerek, mint újfajta, gyors, roncsolásmentes minősítő műszerek az utóbbi évek fejlesztéseinek eredményei. Méréseink során egy **kutatási célokat szolgáló elektronikus orrot (AS 3320, AppliedSensor AG, Svédország)** használtunk, melynek érzékelősora 23 elemből áll. Ellentétben a különböző célműszerekkel, melyek csak az alkalmazás-specifikus kémiai érzékelősort használják, e kutatóműszer két különböző alapelven működő többtagú érzékelősora lehetőséget biztosít az alapösszefüggések megállapítására, a mérési paraméterek optimalizálására és az adott alkalmazás szempontjából optimális érzékelőkből kialakított érzékelősorok kiválasztására. A MOS érzékelősor a fénoxid félvezetők azon tulajdonságát használja ki, hogy felületi megkötés esetén a félvezető kristály megváltoztatja fizikai tulajdonságait (pl. vezetőképességét, ellenállását). E típusú érzékelők érzékenységi spektruma a rétegvastagság és a szemcseszerkezet változtatásán kívül eltolható a kristályszerkezet különböző fémekkel történő szennyezésével, így elérhető az egyéni, az érzékelősor többi elemével részleges átfedést mutató érzékenységi tartomány. Végül a MOSFET érzékelősor elemei a fénoxid félvezetők felületén további katalitikus réteget tartalmaznak tovább növelve az egyedi szenzorok érzékenységét. Mintatartójában 12 egymástól elkülönítetten hőmérsékletszabályozott minta elhelyezésére van lehetőség, és mintánként több párhuzamos mérés programozása lehetséges. A minták és a párhuzamos mérések valamennyi paramétere, valamint a headspace autosampling időállandói előre beállíthatók, így a mérő és adatgyűjtő rendszer a mérés teljes időtartama alatt automatikusan működik.

A közeli infravörös spektroszkópia alkalmazáskutatása során a panír és sütőolaj vizsgálatainkhoz egy hazai gyártmányú **nagy felbontású NIR spektrométert, METRINIR 10-17 (Metrika Kft., Budapest)** használtunk. A műszer az 1000-1700 nm-es hullámhossztartományban, 2 nm-es spektrális lépésközzel működik. A környezeti zavaró hatások, a fényforrás és a detektorok ingadozásának kiküszöbölése érdekében kétsugaras kivitelű műszer a PbS detektorokhoz hasonlítva nagyobb stabilitású InGaAs detektorokkal működik. A kétsugaras elrendezésben a mintáról visszavert (NIR), vagy áteresztett (NIT) sugárzás intenzitását mérni hivatott érzékelők mellett a fényforrás sugárnyalábjának egy kicsatolt része egy referenciadetektorra kerül, mely hasonló zavaró hatásokkal terhelt, így a mérődetektor jele a referencia detektoréval korrigáltan kerül feldolgozásra.

A polimerminták minősítését célzó NIR vizsgálatainkhoz az együttműködő amerikai készülégyártó **SpectraStar** típusú közeli infravörös spektrométere szolgáltatta az adatsorokat a 1099-2224 hullámhossztartományban 3 nm-es spektrális lépésközzel.

Az olívaolaj minták minősítését célzó NIR vizsgálataink, a húsminták mikrobiológiai tulajdonságainak közeli infravörös spektrometriás nyomonkövetése, illetve műszer-összehasonlító vizsgálataink során az előkészített mintasor spektrumait a tanszékünkön rendelkezésre álló **Spectralyzer 10-25** típusú közeli infravörös spektrométer segítségével rögzítettük a 1000-2500 hullámhossztartományban 2 nm-es spektrális lépésközzel.

A különböző kezelések elvégzéséhez, a minták előkészítéséhez használt nem mérés technikai berendezéseket zárójelentésünk vonatkozó fejezeteiben részletezzük.

Ma már rutinszerűen alkalmazzák a NIR ill. NIT technikát olyan összetett biológiai rendszerek minőségi paramétereinek vizsgálatára, mint a búza, vagy az árpa fehérje, illetve nedvességtartalmának meghatározására. E mérések során a készüléket ismert összetételű mintákkal kalibrálva, meghatározott hullámhossz tartományban folyik az analízis. Munkánk során a NIR technikát nem kvantitatív, hanem kvalitatív meghatározásra kívántuk kifejleszteni, a minták spektrumaiból képzett minőségpontok összehasonlításával.

Alkalmazott kiértékelési módszerek

A közeli infravörös reflexiós spektrumok és a vizsgált termék minőségjellemzői közötti összefüggések feltárására modern matematikai statisztikai módszereket alkalmaztunk. **Kvalitatív kiértékeléseink** során az általánosan alkalmazott főkomponens analízis (PCA) és a kanonikus diszkriminancia analízis (CDA) módszerei mellett közeli infravörös spektrumok információ tartalmának kezelésére részben saját fejlesztésben kidolgozott adatredukciós módszert, a polár minősítő rendszert (PQS, polar qualification system) is használtuk megfelelően módosított és továbbfejlesztett formában. Ugyancsak indítványoztuk a PCA és CDA módszerek együttes használatát, amikor a diszkriminancia analízist az első néhány főkomponensen futtatjuk, azaz a főkomponens analízist a diszkriminancia analízist megelőzően kizárólag adatredukciós célokra alkalmazzuk. Ennek inkább a NIR spektrumok feldolgozásakor van jelentősége, ahol az adatredukció 350-750 adatot alakít át néhány, az összes variancia 90-99%-át leíró új látens adattá.

Az alkalmazott kvalitatív módszerek az alábbiak szerint oszthatók két jelentős csoportba:

Nem felügyelt (unsupervised) eljárások a teljes mintából kiindulva, a megfigyelt változók értékei alapján a minta egyedeit próbálja viszonylag homogén csoportokba rendezni. A nem felügyelt eljárás indulásánál tehát még nem rendelkezünk csoportokkal, az eljárás végére viszont csoportokhoz jutunk. A távolság-fogalom meghatározása, és megválasztásának jelentősége valamint változatai (eukleidészi, polár, stb). lásd PCA.

Felügyelt (supervised) eljárások (más néven osztályozás) egy csoportosított minta egyedeire kiszámítja a különböző csoportokhoz való tartozás valószínűségeit, így az adott mintatérben megítélhetjük a csoportosítás jóságát. A diszkriminancia elemzés a megfigyeléseket a mintatérből egy olyan diszkrimináló térbe viszi át, ahol a csoportok a lehető legjobban elkülönülnek, és kiválasztjuk azokat a változókat, amelyek a csoportok különbözőségét határozottan magyarázzák. A szeparáló eljárások azokat a hiperfelületeket keresik, amelyek elválasztják egymástól a minta osztályait feltételezve, hogy az azonos osztályokban szereplő elemek “közel”, a különböző osztályokban szereplők pedig távol helyezkednek el egymástól. A csoportosítást alakfelismerésnek nevezik, ha a mintahalmaz elemeit képek, görbék alkotják. Lásd DA, PQS, ANN.

A főkomponens analízis alkalmazásakor a módszer a változók által kijelölt sokdimenziós térben olyan irányokat keres, amelyek irányában a mérési eredmények varianciája a legnagyobb. Ezek az irányok az ún. főkomponensek (principal components, PC). A főkomponens irányok az eredeti változók lineáris kombinációjával állíthatók elő. Az első PC magyarázza meg a variancia legnagyobb részét. A második PC ortogonális az elsőre, vagyis független attól. Grafikusan ez annyit tesz, hogy a főkomponensek merőlegesek egymásra. A második főkomponens a megmaradt varianciából annyit magyaráz, amennyi csak lehetséges. Ez így folytatódik mindaddig, amíg az összes variancia el nem fogy.

A diszkriminancia analízis a következőképpen jár el: a két halmaz metszéspontjain át egyenest (I.) fektet, majd erre az origón átmenő merőleges egyenest (II.) illeszt. Ha a két dimenzióban ábrázolt pontokat a II. egyenesre vetítjük, akkor a két csoport egyváltozós (normális) eloszlása közötti átfedés kisebb lesz, mint bármilyen más egyenes esetén. A két egyenes metszéspontja – az X pont – segítségével osztható a minta két csoportba. A vonalkázott részbe eső pontok osztályozása eltér az eredeti besorolástól, mert jobban hasonlítanak a másik osztályba tartozó elemekhez. Így az eredetivel azonosan osztályozott pontok arányának megadásával minősíthetjük a szétválasztás jóságát.

Korábbi közeli infravörös spektroszkópiai munkáinkban a PQS terminológiája alapján definiáltuk a minták “minőségpontjait” a kétdimenziós “minőségsíkon” és a minőségi különbségek kifejezésére az ún. „polár távolságot” használtuk. A vizsgált anyag minőségpontját a polár koordináta rendszerben ábrázolt spektrumának középpontjaként határoztuk meg. A PQS módszert ismertető publikációinkban többször megjegyeztük, hogy néha előfordulhat, hogy a spektrumot a polár koordináta-rendszerben ábrázolva ugyanazon összetevő abszorpciós csúcsai 180°-ra kerülnek egymástól, gyengítve egymás, a minőségpontok elhelyezkedésére gyakorolt hatását. Ezt a problémát az ún. „hullámhossztartomány-optimalizálás” bevezetésével oldottuk meg. A hullámhossztartomány-optimalizálás célja azon hullámhossztartomány (spektrumrészlet) meghatározása, amely a két minta közötti legjobb elkülönülést biztosítja, a minták minőségpontjainak alapján. A legjobb elkülönítés meghatározására három kifejezést ismertettünk. Az optimum egy lehetséges feltétele az „abszolút távolság”, a „normalizált távolság”, vagy az „érzékenység” maximuma.

Az alkalmazott kiértékelési módszerek tárházát pályázati munkánk elmúlt elszámolási időszakában a bérelt készülék mérő-, adatgyűjtő-, működtető- és kiértékelő szoftverének részeként a készülékhez kapott - részben a Pályázó közreműködésével fejlesztett - SRT algoritmus felhasználásával egészíthettük ki. A pályázati munka során alkalmazott egyéb kiértékelő módszerek összehasonlításában e módszer előnyeként kell kiemelni, hogy a fenti lineáris kiértékelési technikákkal ellentétben a módszer által használt algoritmus nem lineáris, így az osztályozási és azonosítási feladatok egy új megközelítésére nyújt lehetőséget. A lognormális valószínűségi sűrűség eloszlás függvényekkel számoló módszer további előnye a fenti grafikus módszerekkel szemben, hogy eredményként az ismeretlen minta felismert osztályának nevét adja vissza, így a különböző score plot-ok tanulmányozását követően nem a felhasználó vizuális mérlegelésének függvénye a besorolás helyességének megállapítása.

Kvantitatív kiértékeléseink során lineáris módszereket alkalmaztunk. A lineáris regressziós számítás lényege az, hogy egy olyan vonalat húzunk, amely a mérési pontoktól a lehető legkisebb távolságban van, ezeket a legjobban megközelíti (best fit regression line). Matematikailag ez azt jelenti, hogy minden más vonal esetében a mérési pontok függőleges távolsága négyzeteinek összege nagyobb volna. A főkomponens regresszió (principal component regression, PCR) lényege az, hogy a multikollinearitást okozó, kis szöget bezáró X változókat új ortogonális változókká transzformáljuk és ezeket az új változókat használjuk a regresszióban. A főkomponens-regresszió felfogható úgy is, hogy a leíró változók (deskriptorok) főkomponens-elemzése után az új változókat tekintjük független változóknak és többváltozós regressziót végzünk a függő változó és közöttük. A régi változók (X vektorok) lineáris kombinációjával új változókat állítunk elő melyek korrelálatlanok (ortogonálisak) lesznek, és közülük keressük meg azokat amelyek korrelálnak a függő változóval, az y vektorral. Ezáltal olyan előrebecslést kapunk a függő változó értékére mely használja ugyan az összes leíró változóban meglévő információt, de a hibának csak egy részét, rendszerint a kisebb részét. Így az előrebecslés hibája kisebb lesz mintha az eredeti változókat használnánk, de csak annak az árán, hogy szisztematikusan hiba kerül a becslésbe. A PCR-t gyakran összehasonlítják a parciális legkisebb négyzetek (partial least squares, PLS) módszerével. Általában a PLS jobb eredményeket ad (kisebb hibát és jobb értelmezhetőséget is) de ez nem szükségszerű. A jobb eredmények oka, hogy a függő változóban (y) meglévő információt is felhasználjuk a becslés során. A spektrum és a referencia adatokat egyidejűleg modellezi, egyfajta iteratív úton: mindegyik lépésben az adatkészletből kivonja a spektrum és referencia adatok egy részét, maradékokat képezve. A modell a látens változók (vagy faktorok) számának növelésével egyre nagyobb mértékben írja le az adathalmaz változatosságát. A PLS ezekre a faktorokra – spektrumoknál az ún. loading-okra, a referencia adatoknál az ún. score-okra, - részleges kalibrációkat alkalmaz a variancia összegének modellezésére, amelyeket a művelet végén egy átfogó kalibrációs egyenletbe összegyűjt.

A munkák eredményeit összefoglaló és bemutató ábrákat, a modellek keresztvalidálási eredményeit összefoglaló táblázatokat pályamunkánk zárójelentésének mellékleteként csatoltuk. Zárójelentésünk „Anyagok, Módszerek és Eredmények” fejezetének valamennyi ábrahivatkozása a fentieknek megfelelően a „Mellékletek” fejezet számozás-rendszerében és arra vonatkozóan értendő. Modelljeink validálására minden esetben teljes keresztvalidációs eljárást (full cross validation, vagy leave-one out) alkalmaztunk. Keresztvalidáció általános alkalmazásakor az adatokat k (közel) azonos méretű részcsoportha osztjuk. Modellünket k alkalommal tréningezzük minden esetben egy részcsoporthat kihagyva a modellalkotásból, ezt a kihagyott részcsoporthat használva a modell érvényességvizsgálatára. Amennyiben k - így esetünkben is - k egyenlő a mintaszámmal teljes keresztvalidációt valósítunk meg. Ekkor tehát minden esetet (spektrumot) olyan modellel minősítünk, melyet az adott eset kivételével valamennyi rendelkezésre álló eset felhasználásával határoztunk meg.

A különböző simítási és deriválási eljárások általánosan használt előtranszformációk a közeli infravörös spektrumok elemzése során. A deriválás során a $\log 1/R$ spektrum második deriváltját állítjuk elő, mely a spektrumrészleteket jobban kiemeli, az abszorpciós csúcsokat szeparálja, jobban reagál az összetétel változásokra, valamint kiküszöböli a részecskeméret változás hatását. Előfeldolgozásaink során alkalmazott másik módszer az MSC (Multiplicative Scatter Correction), mely olyan transzformációs eljárás, amelyet a spektrum adataiban megjelenő összeadódó és/vagy megsokszorozó hatások ellensúlyozására, kiegyenlítésére alkalmaznak.

A vizsgált minták

Olívaolaj minták értéktelenebb olajokkal való hamisításának műszeres detektálása (I. MELLÉKLET)

Méréseinket megelőzően a különböző mértékben „szennyezett” olívaolaj mintasorozatot kereskedelmi forgalomban kapható extra szűz olívaolaj és napraforgó étolaj felhasználásával a növényolaj minták mesterséges keverésével állítottuk elő az alábbi táblázat szerint:

Kód	Olajkeverék összetétele
1.	100% napraforgó étolaj
2.	olívaolaj 2% napraforgó étolaj tartalommal
3.	olívaolaj 5% napraforgó étolaj tartalommal
4.	olívaolaj 10% napraforgó étolaj tartalommal
5.	olívaolaj 15% napraforgó étolaj tartalommal
6.	100% olívaolaj

Elektronikus orr méréseink során mintavételenként 3 üvegcsét töltöttünk meg, és mindegyik üvegcsében lévő mintát kétszer mértük meg, így mintacsoportonként hat minta állt rendelkezésünkre. AS-3320 elektronikus orr műszerünkben gázkromatográfias mérésekhez használt 30 ml-es üvegcsét, teflon bevonatú szeptát (záróelemet) és kupakot alkalmaztunk. Méréseinket a műszer adta lehetőségeket kihasználva két különböző hőmérsékleten 25 és 50 °C-on végeztük. Zárójelentésünk **I. Mellékletének I/1.-I/7. ábrái** elektronikus orr vizsgálataink eredményeit, az elektronikus orr módszer komplex jelválaszának matematikai statisztikai módszer-összehasonlító elemzését szemléltetik. Kiértékeléseink során a viszonylag kis mintaszám miatt hangsúlyt fektettünk különböző szenzorselektációs módszerek (loading plot, korrelációs tábla) alkalmazásával adatredukciós elveket szem előtt tartani és adott osztályozó feladat szempontjából legjelentősebb érzékelőket meghatározni.

Az **I/1. ábra** a vizsgált napraforgó étolajjal kevert olívaolaj minták főkomponens analízis score plot-ját mutatja be a PC1-PC5 által meghatározott vetítési síkon 25 °C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelválaszaik felhasználásával (23 jelválasz adat), míg a **I/2. ábrán** ugyanezen mintaszett, főkomponens analízis score plot-ja látható a PC1-PC4 által meghatározott vetítési síkon ugyanazon mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelválaszaikból szenzorselektációs módszerekkel meghatározott 6 érzékelő jelválaszának felhasználásával (6 jelválasz adat). Mint az a két ábra összehasonlítását követően megállapítható az olajkeverék minták elkülönítése szempontjából (bár az osztályozás hatékonysága a hat mintacsoport megbízható azonosítása szempontjából nem megfelelő) a szenzorselektáció során meghatározott 6 érzékelő az osztályozó információ jelentős részét magában hordozza (a két ábra a mintapontok közel azonos vetületét mutatja), így lehetőségünk van az adott alkalmazás szempontjából olcsóbb célműszer fejlesztésére javaslatot tenni.

I/3. és I/4. ábrák az előzőekben bemutatott felügyeletlen (unsupervised) főkomponens analízis összehasonlításában a felügyelt (supervised) diszkriminancia analízis score plot-okat mutatják be 25 °C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelválaszok (23 jelválasz adat, **I/3. ábra**), illetve főkomponens analízist, mint adatredukciós előfeldolgozást alkalmazva az összes variancia 98%-át leíró első 8 főkomponens felhasználásával (8 főkomponens adat, **I/4. ábra**). A két kvalitatív kiértékelő eljárást összehasonlítva jelentős különbség, hogy míg a főkomponens analízis alkalmazása esetén nincs osztályozó változó, így az algoritmus futtatásakor nincs csoportinformáció, addig a diszkriminancia analízis a vetítési síkok meghatározásakor a csoporton belüli szórások minimalizálására törekszik a csoportok közötti szórások összehasonlításában. Mint az a **I/3.-I/4. ábrákon** látható az adatredukció most sem csökkentette jelentős mértékben az

osztályozó modellek helyes besorolási hatékonyságát, mely értékek a keresztvalidációs mintákra, 25°C mérési hőmérsékleten, e módszer alkalmazásakor sem kielégítő eredménnyel 58,3, illetve 55,6%-ra adódtak.

A zárójelentés **I. Mellékletének I/5-I/7. ábrái** hasonló gondolatmentet követnek a mintasorozat 50°C-on rögzített elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával. Mint az az elektronikus orr kiértékelési eredményeket összegző első hét ábra alapján megállapítható a magasabb mérési hőmérséklet jelentősen növelte az osztályozó modellek felismerési hatékonyságát. Az **I/5. ábrán** - mely a vizsgált napraforgó étolajjal kevert olívaolaj minták főkomponens analízis score plot-ját mutatja be a PC1-PC3 által meghatározott vetítési síkon 50°C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelválaszaik felhasználásával (23 jelválasz adat) – jól látható, hogy a megemelt mérési hőmérséklet lehetőséget biztosít a tiszta olívaolaj mintapontok elkülönítésére is, kizárólag a keverékminták pontcsoportjai fedik egymást. Ugyanezen kiértékelő módszerrel 25°C mérési hőmérsékleten mindössze a napraforgó étolaj minták különültek el megbízhatóan a mintasorozat fennmaradó elemitől (**I/1. ábra**).

A 25°C vonatkozásában bemutatott gondolatsornak megfelelően az **I/6. és I/7. ábrák** 50°C mérési hőmérsékleten a diszkriminancia analízis score plot-tokat mutatják be a mintasorozat mérésekor rögzített elektronikus orr jelválaszok (23 jelválasz adat, **I/6. ábra**), illetve az összes variancia 98%-át leíró első 8 főkomponens felhasználásával (8 főkomponens adat, **I/7. ábra**). Az **I/6. ábra** alapján megállapítható, hogy magasabb mérési hőmérsékleten a 23 szenzoradat felhasználásával 100%-os helyes besorolási arány érhető el a modell keresztvalidáció során, mely eredményt jelentősen csökkentette a megelőző főkomponens analízis adatredukció alkalmazása (**I/7. ábra**).

Az olajminták spektrumait egy MetriNIR 10-17 PR típusú közeli infravörös spektrométer készülékkel 1, illetve 2 mm rétegvastagsággal, transzflexiós küvettában, 6 független betöltéssel rögzítettük a 750-1700 nm hullámhossz tartományban 2 nm-es spektrális lépésközzel. A transzflexiós mérések során a mintát alulról 90°-ban megvilágítva 2*45°-ban történik a detektálás, úgy, hogy a folyadékréteg túloldalán egy reflektáló felület található. A fénynyaláb áthalad a 1/2 mm-es rétegvastagságú, folyadékon, majd a reflektáló felületről visszaverődve, a mérendő anyagon újra áthaladva, effektív úthosszként az eredeti rétegvastagságot megkétszerezve történik a detektálás.

A **I/8 és I/11 ábrák** a mintasorozat 2. derivált közeli infravörös spektrumaival végzett főkomponens analízis eredményeit szemléltetik a két alkalmazott rétegvastagság esetében. Mint látható, az elektronikus orr mérésekhez hasonlóan a felügyeletlen főkomponens analízis az alkalmazott rétegvastagságtól függetlenül mindössze a napraforgó étolaj minták azonosításra alkalmas.

I/9. és I/12 ábrák a vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták diszkriminancia analízis score plot-jait mutatják be, 1, illetve 2 mm rétegvastagságot biztosító transzflexiós küvetták alkalmazásával rögzített második derivált (kapu: 11p) NIR spektrumaik felhasználásával. Hasonlóan a **I/10. és I/13 ábrák**on grafikusán bemutatott, ugyancsak a minták második derivált NIR spektrumaival végzett SRT eredményeket összesítő tévesztési mátrixokhoz diszkriminancia analízis is rétegvastagságtól függetlenül alkalmas a keverési sor valamennyi elemének megbízható azonosítására.

Növényi olajok sütés során bekövetkező változásainak vizsgálata (II. MELLÉKLET)

Vizsgálatainkhoz sütőzsiradékként repce-, illetve napraforgó olajt használtunk fel. A repceolajjal több napos olajhevítési kísérletet végeztünk a sütőolaj hőstabilitásának ellenőrzésére, míg az olaj-panír együttes viselkedését a napraforgóolaj alkalmazásával

vizsgáltuk. A panírok vizsgálatához három különböző ízesítésű nedvespanírt (paprikás, natúr és fokhagymás) és egy szárazpanírt (borsos) használtunk. A fokhagymás ízesítésű termékből két különböző tételt is megvizsgáltunk. Így a következő panírtételek álltak rendelkezésre:

Kód	Panír típusa	Ízesítés
1.	nedvespanír	paprikás
2.	nedvespanír	natúr
3.	szárazpanír	borsos
4.	nedvespanír	fokhagymás
5.	nedvespanír	fokhagymás

Nedves panírok elkészítésékor 40g száraz panírporthoz 60 ml desztillált vizet adtunk, és üvegbottal simára kevertük.

A natúr és panírral „szennyezett” sütőolaj mintákat az általunk összeállított hőkezelő rendszerben állítottuk elő. A nyitott, szigetetlen fémedényben elhelyezett sütőolaj (2 liter) hőmérsékletét merülőforralóval emeltük 190 °C-ra, illetve tartottuk ezen a hőmérsékleten. Ez az összeállítás jól modellezi a gyakorlati életben előforduló közvetlen hőátadásos olajsütő berendezéseket. Az olaj hőmérsékletét Thermocont szabályozóegységhez csatlakoztatott platina elektródával mértük. A merülőforraló a szabályozóegységtől kapta az áramot az olaj hőmérsékletétől függően. A megfelelő szabályozási állandók beállítását követően a rendszer $\pm 1^\circ\text{C}$ ingadozással volt a alkalmas kívánt hőmérsékletet szintentartani. Az egyenletes hőeloszlás érdekében a sütőolajat folyamatosan kevertettük. A keverő fordulatszámát úgy állítottuk be, hogy örvénymentes, lamináris áramlás alakuljon ki. Ezzel a homogén hőmérséklet-eloszlás mellett a lebegő részecskék kiülepedéshez (pl. a merülőforraló felszínén) is megteremtődtek a feltételek.

A sütőolaj hőstabilitásának vizsgálata

Ehhez a kísérlethez a repceolaj mintát használtuk fel. Két liter olajmintát 4 napig hevítettük 190°C-on szakaszos üzemmódban. Naponta legalább 10 órán keresztül tartottuk az olajmintát ezen a hőmérsékleten. Minden ciklus leteltével a forró olajon elvégeztük a tesztcsík ellenőrzést, majd másnap reggel a kihűlt olajból mintát vettünk a műszeres vizsgálatokhoz.

Vizsgálati napok	Napi kezelés hossza (óra)	Összes kezelés (óra)
1. nap	14	14
2.nap	13,5	27,5
3. nap	10,5	38
4.nap	10,5	48,5

Sütőolajok vizsgálata panírokkal

A panírok sütőolajra gyakorolt hatását napraforgóolaj alkalmazásával vizsgáltuk. A kívánt 190 °C elérését követően 50g nedves illetve 50g száraz panírt tettünk a forró olajba. Ezt követően óránként vettünk mintát a vizsgálatokhoz az olajból illetve óránként tesztcsík ellenőrzést végeztünk. A kezelési idő paníronként 8 óra volt. Az összehasonlíthatóság érdekében napraforgóolajjal is elvégeztük a 8 órás hevítést. Valamennyi olajmintát a mintavétel után hűtőszekrényben tartottuk a műszeres vizsgálatokig.

Panírok vizsgálata kezelés nélkül

A különböző panírok összehasonlításához az elkészített nedves- és a száraz panír mintákat kezelés nélkül megvizsgáltuk az elektronikus orr műszerrel. Méréseink során mintavételenként 3 üvegcsét töltöttünk meg, és mindegyik üvegcsében lévő mintát - az előzőekben leírt módon - háromszor mértük meg. A panírokat por állapotban NIR mérésnek vetettük alá. A NIR méréseket végeztünk a repceolaj 0-4 napos mintáin, a 4-es és 5-ös kóddal ellátott fokhagymás panírral égetett napraforgó olajak 0-8 órás mintáin, és valamennyi panírtételen por formájában.

A tesztszík (LRSM, WRIN: 02574-006, 3M Hungária Kft.) a sütőzsiradék szabad zsírsav koncentrációját méri. A tesztszíkot az üzemi hőfokon lévő zsiradékból vett mintába kell belemártani úgy, hogy mind a 4 kék színű sáv elmerüljön benne. 1-2 másodperc múlva kivehető a tesztszík. A tesztszíkon lévő sárga sávokat összeszámolva az eredmény 15-30 másodperc elteltével leolvasható. Tesztszikkal valamennyi olajmintát ellenőriztük.

Repceolaj hőstabilitásának vizsgálata

A repceolaj 4 napos hevítése alatt a tesztszíkok nem mutattak olajfáradást, ugyanakkor az olaj színe szemmel láthatóan folyamatosan változott.

Elektronikus orr mérés eredményei

Zárójelentésünk **II. Mellékletének II/1. ábráján** látható, hogy az elektronikus orr 23 érzékelője között található olyan érzékelőcsoport, amely az égetés nélküli mintánál ad nagyobb jelet (1-10 érzékelő), míg a többi esetben a hevített minták jelválaszai az erősebbek. Az **II/1. ábra** és az ábrán bemutatott adatsorokból készített főkomponens analízis (**II/2. ábra**) azt mutatja, hogy a kezeletlen minta és a 4. napi minta jól elkülöníthető, míg az 1-3 napi minták jelválasza igen hasonló. Ebből arra következtethetünk, hogy a repceolaj illata a 4. napra (48 órás kezelés) változik meg markánsan, addig stabilnak tekinthető. Tehát, ha a panírok nem rontanának az olaj minőségén, 38 óráig lehetne érzékszervi változás nélkül használni az olajat.

Ha a felügyeletlen („unsupervised”) főkomponens analízis helyett a felügyelt („supervised”) típusú diszkriminancia analízist használjuk, közel hasonló eredményt kapunk (**II/3. ábra**). A számításához felhasznált adatok helyes megválasztásával befolyásolható a szétválasztás hatékonysága. Így, ha nem közvetlenül az elektronikus orr műszer jelválaszából alkotjuk meg a diszkriminancia analízis modellt, hanem a főkomponens analízis outputjaiból (a PCA skorok-ból), akkor sok esetben a csoportok jobban szétválaszthatók (**II/4. ábra**). Az újrabesorolási és keresztvalidációs adatokból látható, hogy a szétválasztást nem segíti, ha a diszkriminancia analízis előtt főkomponens analízissel csökkentjük a változók számát.

Amennyiben a modellalkotást a 0. és a 4. napi adatok elhagyásával végezzük, akkor ahogy az a **II/5. ábrán** látható, az 1-3 napok mintái elkülöníthetők egymástól. Ugyanakkor a keresztvalidáció csekély sikere (mindössze 59%) azt mutatja, hogy a változás elhanyagolható, illetve a minta-elemszám túl kevés a biztos modellalkotáshoz.

A lineáris eljárások mellett (PCA, CDA) lehetőségünk volt nemlineáris eljárás használatára a különböző minták megkülönböztetésére (SRT). A 0-4. napos repceolaj minták elektronikus orr jelválaszait az SRT módszerrel is megvizsgáltuk. A valamennyi adattal alkotott modell osztályozási eredménye és a keresztvalidáció sikeressége a **II/6. ábrán** látható. Itt is az figyelhető meg, hogy az 1-3 napok adatai nem egyértelműen különböztethetők meg egymástól.

NIR vizsgálat eredményei

A NIR spektrumok kiértékeléséhez szintén többfajta módszer állt rendelkezésre. Már a legkevésbé hatékony módszer, a PCA is nagyszerűen el tudta különíteni egymástól a vizsgált mintacsoportokat (**II/7. ábra**). Ezek után nem meglepő, hogy a PCA-nál hatékonyabb szeparáló módszerek is (SRT, PQS) is 100%-os szétválasztást értek el (**II/8-II/9. ábra**)

Összegzésül megállapítható, hogy valamennyi műszeres módszer sikeresen tett különbséget a repceolaj különböző napokon vett mintái között. A kezeletlen olaj és az első mintavételi időpontban vett minta között jelentős a különbség, de ezt követően a 3. nap végéig (38. óra) nem volt lényeges a változás. A 4. nap végére (48. óra) azonban ismételtelen eltérnek a paraméterek. Feltehetőleg ekkorra már az olaj fáradása beindul. Viszont a szabadzsírsav mérésen alapuló tesztsík még ekkor sem jelez semmilyen elváltozást.

Sütőolajok vizsgálata panírokkal

Napraforgóolaj vizsgálata

A napraforgóolaj 8 órás hevítése alatt a tesztsíkok nem mutattak olajfáradást, és az olaj színében érzékszervileg sem volt változás tapasztalható.

Elektronikus orr mérés eredményei

A repceolaj vizsgálatnál megállapítottakkal összhangban a különböző olajminták elektronikus orr jelválaszainak feldolgozását diszkriminancia analízissel végezzük. A modellalkotáshoz az eredeti mérési adatokat használtuk fel. Látható, hogy a minták illata a kezelési idő előrehaladtával folyamatosan változik. Az időben egymást követő minták között a legnagyobb különbség a kezeletlen és az 1 órán át 190°C-on hevített minta illata között van. A kezelt minták illatai két csoportba sorolhatók. Az 1-4 óra és az 5-8 óra mintái alkotnak 1-1 csoportot.

A modellalkotás jónak ítéhető, a valamennyi adat felhasználásával készített modell az adatok 98.8%-t sorolta vissza helyesen. A keresztvalidációs eredmény is jónak tekinthető. Ha egy adatot kihagyunk a modellalkotásból, és azt a többi adatból képzett modellbe illesztjük, akkor az esetek 82.7%-ában soroltuk a kihagyott adatot helyes csoportba.

A napraforgóolaj 0-8 órás 190°C-os hevítése során vett minták elektronikus orr eredményeit a panírral együtt hevített minták összehasonlításához használtuk fel a későbbiekben.

Paprikás nedves panír vizsgálata

A paprikás nedves panírral hevített napraforgóolaj 8 órás kezelése alatt a tesztsíkok nem mutattak olajfáradást, és az olaj színében sem volt érzékszervileg jelentős változás tapasztalható.

Elektronikus orr mérés eredményei

A **III/11. ábrán** látható, hogy a paprikás nedves panírral hevített napraforgóolaj illatában az első órában történt a legnagyobb változás, akárcsak a panír nélkül hevített napraforgóolajnál. Két egymást követő hevített olajminta illata között a különbség csekély, de az illat karaktere a panírra jellemző irányban változik, mely jól láthatóan elkülönül a panír nélkül hevített napraforgóolajminta illatától.

Natúr nedves panír vizsgálata

A natúr nedves panírral hevített napraforgóolaj 8 órás kezelése alatt a tesztsíkok nem mutattak olajfáradást, és az olaj színében sem volt érzékszervileg változás tapasztalható.

Elektronikus orr mérés eredményei

A natúr nedves panírral hevített napraforgóolaj esetében is igazak a paprikás nedves panírral hevített napraforgóolaj elektronikus orr vizsgálatánál elmondottak. A panírral és panír nélkül hevített minták jól elkülönülnek egymástól. Az időben egymást követő minták átfedik egymást, de az időben távolabb lévő minták az időbeli különbség függvényében egyre

könnyebben különíthető el egymástól. A **II/12. ábrával** összehasonlítva elmondható, hogy a natúr nedves panírral hevített napraforgóolaj minták közelebb vannak a panír nélkül hevített napraforgóolaj mintákhoz, mint a paprikás nedves panírral hevített napraforgóolaj minták.

Borsos száraz panír vizsgálata

A borsos száraz panírt csak 4 órán át tudtuk 190°C-on hevíteni, mert intenzíven füstölt, és igen erős, szúrós, égett szagot bocsátott ki. Szemmel láthatóan jelentős változás mutatkozott a minták színében is. Ez volt az egyetlen sorozat, ahol az olajfáradás a tesztcsíkkal kimutatható volt.

Elektronikus orr mérés eredményei

A panírokkal kezelt napraforgóolaj minták illatában a borsos száraz panír okozta a legnagyobb változást. Az elektronikus orr vizsgálatnál jelentős különbségek mutathatók ki az egyes minták között (**II/13. ábra**). A 0, 1, 2 minták jól elkülöníthetőek egymástól és a 3.-4. órában vett mintáktól, ami azt mutatja, hogy a száraz panír égése 3 óráig folyamatosan változtatta a napraforgóolaj illatát, de ezt követően az illat szempontjából lényegtelennek tekinthető, hogy az olaj 3 vagy 4 órája van hevítve. Látható, hogy a panír nélkül hevített napraforgóolajhoz képest, mely szinte egy halmazt alkot, a száraz panírral történő hevítés drasztikusan rontja az olaj minőségét. A 2. és 3. óra között lévő jelentős különbség azzal magyarázható, hogy ebben az időintervallumban ülepedett le a panír, a nedves panírral ellentétben, a merülőforraló felszínén.

Fokhagymás nedves panírok vizsgálata

A paprikás és natúr olajokhoz hasonlóan egyik fokhagymás panírral hevített napraforgóolaj minta színében sem lehetett jelentős különbséget látni. A tesztcsík egyik minta esetében sem mutatott ki változást.

Elektronikus orr mérés eredményei

A fokhagymás nedves panírral hevített napraforgóolaj minták illatváltozásait két módon értékelhetjük. Összehasonlíthatjuk a két mintasorozatot a panír nélkül hevített napraforgóolaj mintákkal (**II/14. ábra**), illetve a két mintasorozatot egymással (**II/15. ábra**)

Ha panír nélkül hevített napraforgó olajat is bevesszük a diszkriminancia analízisbe, azt tapasztaljuk, hogy a két minta a panír nélkül hevített mintasorozattól markánsan eltér, ugyanakkor egymástól nem. Viszont, ha a panír nélkül hevített napraforgó olajokról szerzett információkat nem tesszük be a modellbe, a két mintasorozat jól elkülöníthető egymástól. Valamennyi diszkriminancia analízises összehasonlítás közül itt volt a leghatékonyabb a szétválasztás. Az összes mérési pontból alkotott modell 100%-ban képes volt elkülöníteni a csoportokat egymástól, s a keresztvalidáció is 92,4%-os volt (**II/15. ábra**).

A két fokhagymás tétel között a legnagyobb különbség az első órában mutatkozott, majd e különbség folyamatosan csökkent. A két tétel látszólag másként változtatta meg a napraforgóolaj illatát, majd a panírszemcsék égésének előrehaladtával ez a különbség mérséklődött.

NIR vizsgálat eredményei

A NIR vizsgálat megfelelő statisztikai kiértékeléssel együtt hatékonyan bizonyult a két fokhagymás nedves panírral hevített napraforgóolaj tétel egymástól való elkülönítésére. Ugyanilyen pontosan különböztette meg a különböző időpillanatokban vett mintákat egymástól (**II/16. ábra**).

Panírok vizsgálata kezelés nélkül

Elektronikus orr mérés eredményei

A magukra a panírokra irányuló elektronikus orr vizsgálat eredménye az **II/17. ábrán** látható. A borsos száraz panír teljesen elkülönül a nedves paníroktól. A két fokhagymás tétel mintái egymással átfednek. A paprikás és a natúr panírok illata nagyon hasonló egymáshoz.

NIR vizsgálat eredményei

A NIR vizsgálathoz a panírokat por állapotban vizsgálatuk. Az **II/18. ábrán** láthatók a panírporok NIR spektrumai, míg a **II/19. ábra** a NIR spektrumokból elvégzett főkomponens analízis eredményét mutatja be. A minták jól elkülönülnek, kivéve a két fokhagymás tételt (a két egymást átfedő halmaz a bal oldalon). Viszont megfelelő statisztikai módszert alkalmazva a két fokhagymás tétel is 100%-os pontossággal különíthető el egymástól (**II/20. ábra**).

Különböző felépítésű és hullámhossztartományban üzemelő közeli infravörös spektrométerek összehasonlító vizsgálata (III. MELLÉKLET)

Közeli infravörös spektrométerekből, részben a pályázat korábbi elszámolási időszakában finanszírozott bérlet, később a Fogadó Intézmény szisztematikus beszerzéseinek köszönhetően különböző felépítésű (rácsos, monokromátoros), különböző detektorral szerelt, különböző hullámhossztartományban üzemelő és különböző mérőfeltétellel felszerelt (pormérő, egymagmérő, reflexiós, transzmissziós és transzflexiós) géppark állt rendelkezésünkre, lehetőséget biztosítva számunkra a pályázati feladattervben megfogalmazottaknak megfelelően az alapösszefüggések feltárásán túl, összehasonlító mérések lévén konstrukciós javaslatok kidolgozására.

Vizsgálatainkat az ipari partnertől kapott panír tételekkel végeztük. Az **azonosítási feladathoz** 6 különböző kóddal ellátott panírtétel állt rendelkezésre, melyeket kiértékelésünk során 1-6 sorszámmal jelöltük. A panírtételeket beérkezésüket követően közeli infravörös spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk meg. A rögzített spektrumok kiértékelése során próbáltunk választ keresni arra, hogy az alkalmazott mérési módszerrel kimutatható-e különbségek a gyártási tételek között; vagyis a NIR módszer alkalmazható-e beszállítói minőség ellenőrzésére. A **tárolási vizsgálatokhoz** a panírazonosítási vizsgálataink során 5 kódszámmal jelölt nagyobb mennyisége (25 kg) állt rendelkezésre. A panírpor tárolása során bekövetkezett változások megfigyeléséhez a panírport normál légtérben, szobahőmérsékleten tároltuk 10 héten keresztül. A vizsgálatokhoz kéthetenként vettünk mintát.

A panírminták spektrumait két, más-más hullámhossztartományban mérő közeli infravörös spektrométer készülékkel vettük fel.

	MetriNIR 10-17-PR	Spectralyzer 10-25
Hullámhossz tartomány	750-1700 nm	1000-2500 nm
Spektrális lépésköz	2 nm	2 nm
Fényfelbontó egység	monokromátor	rács
Detektor	Indium-Gallium-Arzenit (InGaAs)	Ólom-szulfid (PbS)

A vizsgálatra átadott panírpor mintákat minden egyéb minta-előkészítés nélkül standard reflexiós porküvetékben 5 független betöltéssel 3 forgatással mértük, így mintánként 15 spektrum

képezte a kiértékelő módszerek bemenetét. A reflexiós mérések során a mintát alulról 90°-ban megvilágítva 2*45° –ban történik a detektálás.

Panírazonosítás

A felvett közeli infravörös spektrumok alapján megállapítható (**III/1. ábrán**), hogy mindkét műszernél szemmel láthatóan 2 csoportra bontható a vizsgált 6 panírpor minta. Az egyik csoport az 1-2-3 kóddal ellátott panírpor mintákat foglalja magába a másik a 4-5-6 kóddal jelölt mintákat tartalmazza. Lévén, hogy a csoportok közötti különbségek adódhatnak pl. eltérő szemcseméretből, illetve egyéb fizikai paraméterek különbségéből, illetve, hogy ezek a hatások jórészt kiküszöbölhetők spektrumtranszformációk elvégzésével, a spektrumok 2. deriváltjai állítottuk elő az elemzéseket megelőzően (**III/2. ábra**). A spektrumkülönbségek is szemmel jól megfigyelhetők, és ezek már összetételbeli különbségekre hívják fel a figyelmet. A többváltozós matematikai-statisztikai értékelések a 2. derivált spektrumok képezték. Elsőként főkomponens-analízist végeztük (**III/3. ábra**). Már ez az „unsupervised” módszer is tökéletesen kétfelé választotta az 1. főkomponens mentén a csoportokat: elkülönítette egymástól az 1-2-3 és a 4-5-6 tételeket, és mindkét NIR műszerrel kimutathatók a különbségek. A PCA modellek validációs érvényességét a **III/4. ábra** szemlélteti. Mindkét műszernél már az első főkomponens a varianciák több mint 95%-t írta le. Jól látható továbbá, hogy a pirossal jelölt modellalkotási görbe és a késsel jelölt validáló görbe együtt fut, tehát a modell teljesítménye nem romlik, amennyiben a keresztvalidáció során 1-1 spektrum elhagyásával alkotunk modellt.

Az első lépésben szeparált két alcsoport újabb főkomponens-vetítési síkon tovább bonthatók (**III/5. és III/6. ábra**). A panírfajták gyártási tételei elkülöníthetők egymástól, bár eltérő hatékonysággal. Míg az 1-2-3 csoportok egymás közelében helyezkednek el, néhol össze is érnek (**III/5. ábra**), addig a 4-5-6 csoportok jól elkülönülnek egymástól (**III/6. ábra**).

Más, „supervised”, nem lineáris statisztikai módszert választva, az SRT technikával is értékeltük a panírtételek spektrumainak 2. deriváltját. A nemgrafikus módszer által közölt csoportalkotás eredménye a **III/7. ábrán** látható. A tévesztési mátrix főátlójában található a helyesen besorolt elemek. Megfigyelhető, hogy mindét műszer alkalmazásakor e nem lineáris módszer 100%-ban meg tudta különböztetni egymástól nemcsak a kétfajta panírtípust, hanem azok különböző gyártási tételeit is. A módszer lehetőséget nyújt az egyes csoportok közötti hasonlóság komplexebb elemzéséhez is. Ehhez az alkalmazott szoftver táblázatos formában közöl mérőszámokat (egyfajta csoportbirtokozási valószínűségeket), amelyekkel összehasonlíthatóvá válnak az egyes csoportok, illetve az, hogy 1-1 elem besorolása 1-1 osztályba milyen megbízhatósággal történt (**III/8. ábra**). A táblázat alsó felében láthatók a vizsgált osztályok átlagai (mean) és szórásai (deviation). A táblázat felső részét tekintve a szétválasztás akkor hatékony, ha a nem késsel jelölt csoportok mérőszámai a késsel jelölt csoportszórással terhelt átlagán kívül helyezkedik el. Látható, hogy mindkét műszer esetében határozott az elkülönülés. Még a panírfajtán belül is több esetben nagyságrendnyi a különbség a vizsgált csoportok között. A legjelentősebb különbség a két panírfajta, az 1-2-3 és a 4-5-6 között figyelhető meg. Tanulmányozható továbbá az egyes hullámhosszok szétválasztó képessége az SRT módszer alkalmazásakor 1-1 kiválasztott osztály között is (**III/9. ábra**). Ezeken az ábrákon az látható, hogy milyen hatékonyan lehetne a két kiválasztott osztályt egymástól elválasztani, amennyiben kizárólag azt az 1 hullámhosszat vennénk figyelembe. Mint látható, amennyiben a két legmesszebb lévő csoportot – két panírfajtát (1-6) – különítjük el egymástól, szinte valamennyi hullámhossz önállóan szétválaszt. Kevesebb 100%-ban szétválasztó hullámhossz figyelhető meg a 4-6 csoportok között, és még kevesebb az 1-3 között. Ez is alátámasztja a korábban megállapításainkat, miszerint a 4-5-6 tételek könnyebben elkülöníthetők egymástól. A **III/9. ábra** alapján a mérőműszerekre alkalmazhatóságára is tehetünk megállapításokat. Páronként

összehasonlítva a két műszer által szolgáltatott eredményeket látható, hogy a modernebb MetriNIR műszer spektrumai alapján hatékonyabban lehet a csoportokat elkülöníteni egymástól.

Egy másik kiértékelési elv alapján az egyes hullámhossz tartományokat önállóan vizsgáltuk. A **III/10. ábrán** a MetriNIR spektrumrészletek diszkriminancia analízis eredményei láthatók, míg a **III/11/a és III/11/b ábrákon** a Spectralyzer műszer spektrumainak értékelését mutatjuk be. A MetriNIR műszeradatok alapján megállapítható, hogy bármelyik szegmenst kiválasztva tökéletesen elkülöníthető a 2 panírfajta, illetve a 4-5-6 csoport tagjai egymástól. A legjobb szétválasztást a 900-1500 nm nyújtotta, amely alapján megállapítható, hogy az adott alkalmazás szempontjából van létjogosultsága a látható fényhez közelebbi tartományban mérő NIR készülékek használatának. A Spectralyzer műszer használatával szintén jól elkülöníthetők a panírfajták egymástól. Itt is jobban elkülönülnek a 4-5-6 tételek egymástól, mint az 1-2-3 tételek. Ez esetben is a MetriNIR-nél említett tartományhoz közelebb eső 1000-1600 nm szegmens választott szét leghatékonyabban. Az is látható, hogy 1500 nm felett, illetve attól egyre inkább távolodva a keresztvalidáció értékei egyre romlanak.

PQS módszerrel a hullámhossztartomány-szelekció automatikusan elvégezhető. A módszer lényege az, hogy a **III/12. ábrán** látható módon, a 2. derivált spektrumokat polár koordináta-rendszerben ábrázolva meghatározzuk az egyes polár spektrumok súlypontjait, és azok elhelyezkedéséből következtetünk a változásokra. A **III/13. ábrán** hullámhossz szelekció nélkül, a teljes spektrumot felhasználva jól elkülöníthető az 1-2-3 és a 4-5-6 csoportok egymástól. A hullámhossz optimalizációt elvégezve mindkét csoportnál 1000 nm alatti tartomány is a legjobb szétválasztást nyújtó tartomány részér képezte, ami tovább erősíti annak a fontosságát, hogy az adott alkalmazás szempontjából e szegmens is mérésre kerüljön.

Panírtárolás

Hasonlóan a panírazonosítási vizsgálatok során alkalmazott gondolatmenthez a **III/18. és III/19. ábrákon** a főkomponens-analízis eredményei láthatók. A Spectralyzer műszer spektrumai alapján készített ábrán (**III/19. ábra**) a csoportok teljesen átfednek, míg a MetriNIR műszerrel mért spektrumok alapján a csoportok elkülöníthetők (**III/18. ábra**), csoportok elhelyezkedése alapján azonban tendencia a változásban nem lehet látható. A PCA modellalkotás keresztvalidációjának eredményét a **III/20. ábra** mutatja. Míg a MetriNIR műszer esetében a két görbe együtt fut, addig a Spectralyzer műszer esetében nagy különbség látható a modellalkotás és a validálás között. Ebben az esetben 1-1 spektrum kihagyása a tréningfolyamatokból erősen befolyásolja az új modell megalkotását.

A „supervised”, nem lineáris SRT módszer használatával ebben az esetben is 100%-os hatékonysággal különíthetők el a mintavételi napok egymástól (**III/21. ábra**). A **III/22. ábrán** látható azonban, hogy erős eltérés van a hullámhosszak szétválasztó képességében a két műszer között. Az egyedi karakterisztikus hullámhosszak osztályozási képessége MetriNIR műszernél több helyen megközelíti a 100%-ot. Meg kell jegyezni, azonban hogy az tekinthető igazán jó alkalmazásnak, ahol a szétválasztó képesség nem 1-1 csúcspontban éri el a maximumot – melynek természetesen nem kell feltétlenül 100%-nak lennie - hanem 1-1 rövidebb-hosszabb tartomány rendelkezik ugyanazzal a szétválasztó képességgel. Erre láthatunk jó példákat a **III/9. ábrán**. Mindez szintén azt mutatja, hogy a tárolási napok közötti különbségek elhanyagolhatók az egyes tételek közötti különbségekhez képest. A MetriNIR spektrumok hatékonyabb szétválasztó képességére utalnak a **III/23. ábrán** bemutatott táblázatok is. Látható, hogy a MetriNIR spektrumok esetében sokkal nagyobb különbség van helyes és nem helyes besorolás értékei között (kék – fekete számok), mint a Spectralyzer spektrumok esetében.

A csoportok viszony egymáshoz szemléltethetők a különböző hullámhossz-tartományokon elvégzett diszkriminancia analízis ábrákon (**III/24-III/25. ábrák**). A tárolás előrehaladtára utaló

tendencia szinte sehol sem figyelhető meg, kivéve a 850-1500 nm közötti tartományt. Itt jól elkülönül az induló nap, majd a 2-3 mintavételi alkalom, és a tárolás végi 4-5. mintavétel. Ebben a hullámhossz tartományban a változás iránya jó csoportbesorolási aránnyal is párosul (100%). A Spectralyzer spektrumok diszkriminancia analízis értékelése során nem találtunk olyan hullámhossz-tartományt, amiben jól elkülönülő csoportok, illetve a tárolási idő előrehaladtát mutató tendencia lett volna felfedezhető.

A MetriNIR műszer 850-1500 nm spektrumtartományánál látható kedvező eredmény feltehetőleg két tényezőre vezethető vissza. Ez az a tartomány, amelyik egyszerre foglalja a látható fényhez közeli hullámhossz-tartományt, és emellett benne van az 1400-1500 nm között lévő vízcsúcs is. Nagyon valószínűnek tűnik, hogy a szétválasztásban a víz komponens fontos szerepet játszik. A legkevésbé jó keresztvalidációt akkor kaptuk, amikor a víz tartomány nem volt a modellben (750-1400 nm). A víz komponens változását a tárolási és mérési körülmények befolyásolják. Amennyiben nem szabályozott körülmények közt történik a tárolás és a vizsgálat, akkor az időjárás változása is hatással van a termék minőségére. Tájékoztatásul közöljük a vizsgálati napokra vonatkozó budapesti időjárási adatokat

időpont	átlag hőmérséklet (°C)	időjárás
május 11	15.6	hűvös, csapadékos, felhős
május 26.	18	nagyon borús, kevés eső, enyhe szél
június 9.	17.6	enyhén felhős, de napsütéses
június 25.	27	meleg nyári nap, napsütéses, csapadék alig
július 5.	23	kellemes, felhő és csapadék alig
július 21.	28.6	meleg nyári nap, napsütéses, csapadék nincs

a www.idokep.hu adatai alapján

Polimer minták NIR spektroszkópiás azonosíthatóságának vizsgálata (IV. MELLÉKLET)

Vizsgálataink során hét különböző polimer minta közeli infravörös spektrumait rögzítettük, melyek a következők voltak:

- HDPE nagy sűrűségű polietilén (az ábrákon „1”- karakterrel jelölve) – 61 minta
- LDPE kis sűrűségű polietilén (az ábrákon „2”- karakterrel jelölve) – 30 minta
- PPROP polipropilén (az ábrákon „3”- karakterrel jelölve) – 30 minta
- PET polietilén tereftalát (az ábrákon „4”- karakterrel jelölve) – 15 minta
- PSTYR polisztirol (az ábrákon „5”- karakterrel jelölve) – 30 minta
- PCARB polikarbonát (az ábrákon „6”- karakterrel jelölve) – 14 minta
- TALC polipropilén 20tömeg% talkum hozzáadásával (az ábrákon „7”- karakterrel jelölve) – 30 minta

Valamennyi polimer minta közeli infravörös spektrumát standard reflexiós porküvetta felhasználásával rögzítettük a 1099-2224 nm hullámhossz tartományban 3 nm spektrális lépésközzel (376 pont per spektrum). A spektrumokat két különböző matematikai transzformációval kezeltük elő (2. deriválás, MSC), a majd az eredményül kapott spektrumokat használtuk a klasszikus és az új kvalitatív osztályozó módszerek polimer felismerő és azonosító hatékonyságának kiértékelésére. Zárójelentésünk **IV. Mellékletének** első 4 ábrája (**IV.1.-IV.4. ábrák**) azon kiértékelő és módszer-összehasonlító munkánk eredményeit szemlélteti, ahol a minták közeli infravörös spektrumait második deriválás (kapu: 11p), mint előfeldolgozó eljárás alkalmazásával transzformáltuk. A zárójelentés **IV. Mellékletének** második 4 ábrája (**IV.5.-IV.8. ábrák**) hasonló gondolatmenetet követ a spektrumok MSC előkezelését követően.

A **IV/1. és IV/5. ábrák** a vizsgált polimer minták főkomponens analízis score plot-ját szemléltetik a PC2-PC3, illetve a PC2-PC4 által meghatározott vetítési síkon a fent említett két előkezelés alkalmazásakor. A **IV/2. és IV/6. ábrák** ugyanezen mintaszett diszkriminancia analízis score plot-ját mutatják be az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon a fent tárgyalt előtranszformációk alkalmazásakor. Mint az az ábrákon látható, a második derivált összehasonlításában, a multiplicative scatter correction alkalmazása hasonló elkülönítési hatékonyságot eredményezett. Mint, ahogy az a **IV/2. és IV/6. ábrákon** megfigyelhető, a felügyeletlen (unsupervised) PCA módszer összehasonlításában a diszkriminancia analízis tovább növelte az osztályozási hatékonyságok, és a HDPE-LDPE minták kivételével hat rendkívül tömör mintacsoport különíthető el.

A **IV/3. és IV/7.**, valamint a **IV/4. és IV/8 ábrák** azon kiértékeléseink eredményeit összegzik, ahol a főkomponens analízist egy következő módszer (CDA vagy PQS) felhasználásával kombináltuk, azaz, ahol a főkomponens analízis kizárólag adatredukciós célokra alkalmaztuk és a teljes hullámhossz tartományban rögzített közeli infravörös spektrum helyett az első néhány főkomponenst használtuk a soron következő elemzés bemenő adataként.

Ahogy az a **IV/3. és IV/7. ábrákon** megfigyelhető a PCA adatredukció nem változtatta meg jelentősen a diszkriminancia analízis hatékonyságát, a mintacsoportok közötti távolság közel azonos, a mintacsoportok szórása pedig valamelyest nagyobb, mint a **IV/2. és IV/6. ábrákon** ahol a diszkrimináló függvényeket 8 PC helyett 375 spektrális pont felhasználásával határoztuk meg. A **IV/4. és IV/8. ábrákat** összehasonlítva megállapítható, hogy a főkomponens értékek PQS sorrend optimalizálása közel azonos elválasztási hatékonyságot eredményezett.

A **IV/9 ábra** az SRT algoritmus alkalmazásának eredményeit mutatja be. Az előző vizsgált módszerekkel ellentétben az SRT egy nem lineáris kiértékelő módszer, mely alkalmas a spektrumok nem linearitásában rejlő információk kivonatolására. Továbbá míg a bemutatott klasszikus módszerek alkalmazásakor a kiértékelés részben grafikus (részben vizuálisan kell meghatározni, hogy az ismeretlen minta pontja, mely csoportba sorolódott), addig az SRT módszer az ismeretlen minta spektrumát egyértelműen a feltréningezett, betanított mintacsoportok valamelyikéhez rendeli. A SRT módszer teljeses keresztvalidációjának eredményeit grafikusán ábrázolt tévesztési mátrix formájában összegeztük, melyet a **IV/9 ábra** mutat be. A helyesen besorolt minták a tévesztési mátrix átlójában helyezkednek el, míg a validációs mintaszett tévesen besorolt elemei a mátrix fennmaradó celláit töltik ki. Mint az az ábrán látható a vizsgált polimer minták az alkalmazott spektrum előkezeléstől függetlenül 100%-os helyes besorolási aránnyal azonosíthatók az SRT módszer alkalmazásával.

Különböző termőhelyen termett, különböző évjáratú pezsgő- és borminták elektronikus orr műszerrel történő azonosíthatóságának vizsgálata (V. MELLÉKLET)

Pezsgővizsgálatok

Vizsgálataink során 28 különböző pezsgő minta elektronikus orr komplex jelválaszait rögzítettük, melyek a következők voltak:

BB Demi sec_ félszáraz	Hungária doux_édes	BB Arany cuvée_édes47
BB Ezüst Cuvée_ félszáraz	HungáriaGrande cuvée rouge_ félszáraz	BB Doux_édes34
BB Frizzante_ félédes	Törley Charmant doux_édes30	BB Doux_édes45
Hungária Rosé_ félszáraz	Törley Charmant doux_édes64	BB Spumante_édes59
Törley Demi sec_ félszáraz	Törley Charmant rosé_édes	Törley Charmant doux_Édes44
Törley Talisman_ félszáraz	Törley Charmant rouge_édes	Törley Charmant doux_édes41
BB Arany cuvée_édes54	Törley Fortuna_Édes	Törley Jubileum doux_édes
BB Doux_édes55	Törley Muscateller_édes	Törley Muscateller_édes
BB Spumante_édes22	BB Arany cuvée_édes24	Törley Muscateller_édes

Pályázati munkánk során új matematikai módszerként a vizsgált bor- és pezsgőminták elektronikus orr jelválaszait a hierarchikus klaszteranalízis eszközével is kiértékeljük, melynek alapelveit az alábbiakban adjuk meg. A klaszteranalízis lényege a statisztikai sokaság elemeinek, vagy azok valamely ismérvértékeinek osztályokba sorolása. Az osztályok (csoportok, klaszterek) természetesen diszjunktak (nincs közös elemük), és az osztályozás teljes (a sokaság minden eleme benne van valamelyik osztályban). Ezenkívül még az is jellemző a klaszteranalízisre, hogy a sokaság olyan csoportosítását keresi, melynél minden minta abba az osztályba kerül, ahol hozzá hasonlóak találhatók, és a többi osztályban tőle különböző minták vannak. Másrészt az osztályok kialakulása megelőzi a típusok meghatározását (felügyeletlen), tehát nem a már elre kijelölt típusok alapján történik a csoportosítás, hanem fordítva: a módszer először osztályba sorolja az egyedeket, majd megkereshetjük a típusjegyeket és azok alapján adhatunk nevet a csoportoknak. A klaszteranalízis a megfigyelési objektumokat a megfigyelési változók segítségével csoportosítja. A csoportképzés alapja a megfigyelési objektumok elhelyezkedése az n -dimenziós térben és a térben elhelyezkedő pontok távolsága alapján képezzük a csoportokat. Azok az objektumok tartoznak egy csoportba, amelyek a legközelebb vannak egymáshoz.

Két alapvető klaszterezési eljárás alakult ki, az egyik a hierarchikus eljárás, a másik a nem hierarchikus eljárás. A *hierarchikus technikák* abból a feltételezésből indulnak ki, hogy minden egyes objektum egy-egy külön klasztert alkot. Az eljárás során az osztályok összevonásával lépésről lépésre újabb osztályozási szintek alakulnak ki mindaddig, amíg az összes elem egyetlen osztályba kerül. Ezen módszer grafikus eredménye egy „dendrogram”. A dendrogram olyan fastruktúra, amelyik az együvé tartozás különböző szintjein kapcsolja össze az egyes objektumokat. Minden objektumpárhoz azt a szintet rendeljük, ahol először egyesültek a dendogramban. Egy adott szinten azok az objektumok vannak relációban, amelyek között a távolság kisebb, mint az előírt szint. Ez a csoportosulásra, távolságra, hasonlóságra, különállásra felhívja a figyelmet, de nem ad eligazítást arról, hogy a minőségi tér mely térrészében helyezkedik el a csoport, azaz mely tulajdonságok alapján tartoznak egy csoportba. Ezért a továbbiakhoz olyan csoportosító eljárást célszerű alkalmazni, amely nemcsak az objektumok egymáshoz tartozását szemlélteti, hanem alkalmas leképezéssel a csoportok elhelyezkedését is érzékelteti. A *nem hierarchikus eljárásoknál* előre rögzített csoportszám megadásával valamilyen szempont szerint sorolják az objektumokat csoportba. Az ún. k -középalgoritmus kiszámítja klaszterenként az összes megfigyelési mutató átlagát; ezek alkotják az egyes klaszterek centroidját. Majd megvizsgálja, hogy az objektumok a saját centroidjához állnak-e legközelebb. Ha találnak olyan objektumot, amely nem a saját centroidjához áll a legközelebb, akkor azt átsorolja abba a klaszterbe, amelyközéppontjához van legközelebb. A klaszteranalízis módszerével arra törekszünk, hogy a megfigyelt vállalkozások között, a szórt változókon keresztül olyan csoportokat hozzon létre, amelyeken belül a homogenitás maximális. Az osztályozást mindig valamilyen döntési függvény alapján végezzük. Az n -dimenziós térben a pontok közötti távolságok egyértelműen megadhatók (valamilyen távolság-fogalommal), és így objektív módon elvégezhet a megfigyelési egységek csoportokba sorolása. Ha az euklideszi távolságok olyan esetekben kerülnek felhasználásra, amikor azonos mértékegységben vannak kifejezve a változók, de ha az egyes jellemzők között értékben nagyságrendi eltérés van, akkor a távolság torz lesz, mivel a nagyobb értékkel jellemzett ismérv a távolság számítása során nagyobb súlyt kap. Az így fellépő torzítások úgy küszöbölhetők ki, hogy az eredeti megfigyelési értékek helyett azok standardizált értékeivel számolunk, amelyek bármikor visszaalakíthatók. Az elemzéseink során „between linkage” módszert használhatjuk. A cél természetesen továbbra is az, hogy a különböző távolságfogalmak felhasználása mellett biztosítva legyen a klaszterezés során kialakuló egyes csoportokon belüli maximális homogenitás, vagyis a választott módszer jósága a homogenitás függvényében ítélni lehet meg.

Hasonlóan korábbi gondolatmeneteinkhez, e kiértékelési munka során is először a nem felügyelt főkomponens analízist alkalmaztuk. A vizsgált 28 pezsgőminta minőségpontjainak elhelyezkedését az első két főkomponens által meghatározott vetítési síkon (score plot) az **V/1 ábra** szemlélteti.

Lévén, hogy a PCA és a PLS módszerek érzékenyek a modellben felhasznált érzékelők számára, ajánlott a zajos, vagy egyéb módon téves változók eltávolítása. A szenzorselektációs eljárások alkalmazásakor a cél azon érzékelők eltávolítása a modellből, melyek nem, vagy kevés információt (pl. nagyon kicsi zajos jelt adó érzékelő) tartalmaznak az adott alkalmazás szempontjából, a legjobban diszkrimináló érzékelők megtartása mellett. Ez rendkívül lényeges lépés, mivel jelentősen befolyásolja a PCA modell osztályozó hatékonyságát, illetve a PLS kalibráció becslési eredményeit. A szenzorselektáció általunk alkalmazott módjai a korrelációs tábla, illetve a PCA, PLS loading plot vizsgálata, melyek közül a korrelációs tábla, ismertetésére zárójelentésünk következő fejezetében térünk ki. A PCA, PLS loading-ok hasonlóan a score-okhoz mely a vizsgált minták, a loading-ok az eredeti változók (szenzorok) vetülete a különböző főkomponens irányokra. A *loading plot* ennek megfelelően két vagy három loading ábrája egymás függvényben, mely ábrán a különböző érzékelők jelentősége és egymáshoz viszonyított hasonlósága látható. Az ábra fontos tulajdonsága, hogy az azonos irány mellett elhelyezkedő változók hasonló információt hordoznak, az origóhoz közel elhelyezkedő érzékelők információtartalma csekély, míg az origótól távolabb található érzékelők a mintapopuláció varianciájának jelentős részét leírják.

A vizsgált pezsgőminták PCA loading plot-ját a **V/2. ábra** mutatja be, melyen jelöltük a szelektált szenzorokat. Mint az a **V/3. ábrán** látható, bár a pezsgőminták elkülönítése távolról sem elfogadható, mindössze kevésbé jelentős érzékelők elhagyásával, a szelektált hat szenzorral a **V/1 ábrához** teljesen hasonló képet kapunk.

V/4. ábra a vizsgált pezsgő minták diszkriminancia analízis score plot-ját szemlélteti az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon főkomponens analízissel meghatározott, az összvariancia 98%-t leíró első 6 főkomponens felhasználásával, míg az **V/5. ábra.** az elektronikus orr eredeti komplex jelválasza alapján (23 adat). Mindkét ábrán három elkülönülő klaszter körvonalazódik. Ezt a csoportformálódást, mely a jelentősebb elkülönítés mentén a minták édes, illetve félszáraz jellege mentén valósul meg, a vizsgált pezsgő minták hierarchikus klaszteranalízis dendogrammját az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat) megjelenítő **V/6. ábra** is igazolja.

Zárójelentésünk **V/7., V/9. és V/11. ábrái** a **IV/5 ábrán** egy csoportot alkotó pezsgőminták kinagyított ábrarészleteit (bal), illetve a csoporton kívül eső minták elhagyásával végzett, az alcsoportok továbbcsoportosítását célzó diszkriminancia analízis score plot-jait mutatják be az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (jobb). A **V/8., V/10. és V/12. ábrái** a **IV/5 ábrán** egy csoportot alkotó pezsgő minták hierarchikus klaszteranalízis dendogrammjait a minták elektronikus orr komplex jelválaszai alapján (23 adat), szintén a csoporton kívül eső minták elhagyásával. Az ábrák alapján megállapítható, hogy kétlépéses elemzéssel, azaz a három csoport azonosítását követően alcsoport modellekkel lehetőség van a vizsgált 27 tétel jó hatásfokú elkülönítésére.

Borvizsgálatok

Borvizsgálataink során egy vörös és egy fehérbor minta különböző tételeit osztályoztuk, melyek a következők voltak:

Kékfrankos: Sopron (2003), Sopron (2002), Eger (2000), Eger (2003)

Olaszrizling: Villány(2003), Bükkalja (2003), Balatonfőkajár (2003), Szentgyörgyhegy (2003), Gyöngyös (2003)

A fenti vörös illetve fehér bortételek termőhely, illetve évjárat alapján történő elkülönítő vizsgálataink eredményeit **V/13. és V/14. ábrák** foglalják össze. Mindkét esetben a mintacsoportok elkülönítésére diszkriminancia analízist végeztük az elektronikus orr komplex jelválaszának, mint bemenő adat felhasználásával. A kékfrankos minták elkülönítési eredményeit bemutató **V/13. ábra** alapján megállapítható, hogy a vizsgált mintaszám mellett a soproni

termőhely hatása dominánsabb az két vizsgált évjárat hatásánál, e két minta egymáshoz közel helyezkedik el. A másik termőhely évjárat (V/13. ábra), illetve az olaszrizling fajta vizsgált termőhelyi (V/14. ábra) jól elkülönülő csoportokat képeznek.

HHP kezelt nagy biológiai értékű bogyógyümölcs minták elektronikus orr jelválaszai statisztikai összehasonlítása az érzékszervi bírálati pontszámokkal (VI. MELLÉKLET)

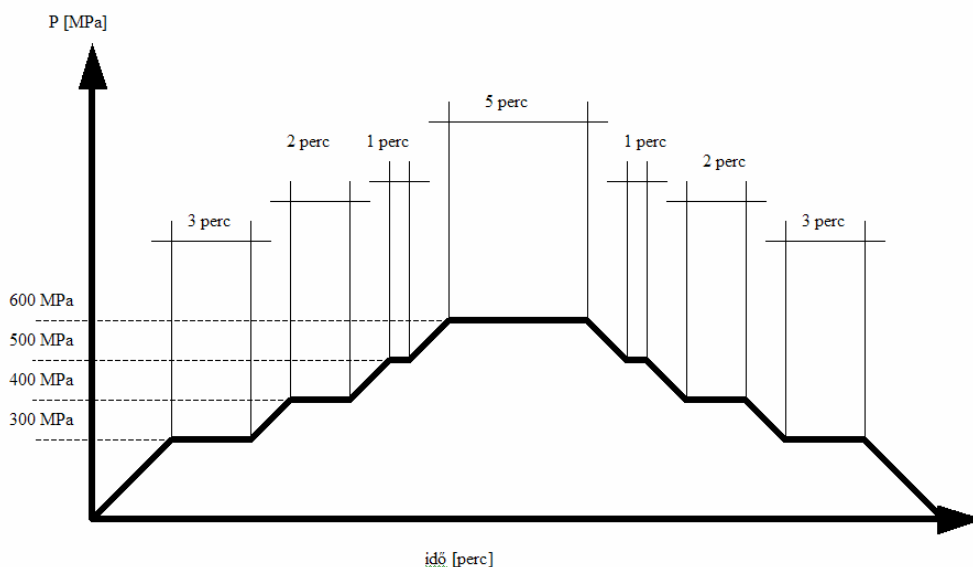
Vizsgálati anyagok

Méréseinkhez helyi piacon beszerzett szamócat és málnát használtunk fel. A gyümölcsöt megtisztítottuk és -10°C-ra lehűtöttük (Nortech Fast Freezer), majd 3 kg-os tasakokba adagolva -18°C-on tároltuk. A fagyasztott gyümölcsöt szobahőmérsékleten engedettük fel, amiből Robot Coupe C80A passzírozó berendezéssel állítottuk elő pürét. A minták vízdoldható szárazanyagtartalmát kristálycukor hozzáadásával 20 ref%-ra állítottuk be, és 30 ml-es műanyag flakákba töltöttük a kezelésekhöz. A vízdoldható szárazanyag-tartalmat refrakció mérésével vizsgáltuk, amihez a mintákat először lecentrifugáltuk (6500 rpm; 15 perc; Mikro 120 Mikroliter-centrifuga), majd a felülúszó rész refrakcióját PL-101alpha típusú digitális kézi refraktométerrel (ATAGO) megmértük.

Kezelések

A hőkezelést Armfield FT40 multifunkciós hőkezelő berendezésben végeztük. A flakák maghőmérsékletét ELLAB TM 9604 C adatgyűjtő berendezéssel követtük nyomon, és számítógépen rögzítettük a pasztörözési egyenérték folyamatos kalkulálása mellett ($F = \int 10^{\frac{T-T_{ref}}{z}}$ ahol T a pillanatnyi hőmérséklet, T_{ref} : a referencia hőmérséklet és $z=10$). A kívánt hőkezelési egyenérték elérése után a mintákat jeges vízben hűtöttük le.

A nagy hidrosztatikus nyomású kezelést STANSTED Food Lab 900 berendezéssel végeztük. A kezelése megkezdése előtt a berendezés hőmérsékletét 4°C-ra állítottuk be külső termosztát segítségével. A kezelő kamra hőmérsékletét TESTO 830-T2 infrahőmérővel ellenőriztük. A nyomásemelést és elengedést szakaszosan, a következő ábrán látható lépésekkel végeztük.



A szakaszok közbeiktatásával kis mértékűre csökkenthető az adiabatikus hőemelkedés, és elkerülhető a nyomás elengedésekor fellépő fagyás is. Tehát a nagy hidrosztatikus nyomású kezelések során tapasztalt változások valóban a nemtermikus kezelésnek tulajdoníthatók. A vizsgálatokhoz a kezelések különböző szintjeit alkalmazva állítottunk elő mintákat. A kezelések direkt hatásán túl a tárolási körülmények (hőmérséklet, idő) hatását is vizsgáltuk. Így az alábbi kezelésekkal előállított minták álltak a rendelkezésünkre:

Vizsgálat	Hőkezelés	Nyomáskezelés
Tárolási minták	80°C; 5 perc	600 MPa, 5perc, 4°C
Direkt hatás: 1. sorozat	80°C; 5 perc 80°C; 15 perc 90°C; 5 perc 90°C; 15 perc	
Direkt hatás: 2. sorozat		400 MPa, 5perc, 4°C 400 MPa, 15perc, 4°C 600 MPa, 5perc, 4°C 600 MPa, 15perc, 4°C
Direkt hatás: 3. sorozat	80°C; 5 perc 80°C; 15 perc	600 MPa, 5perc, 4°C 600 MPa, 15perc, 4°C

A tárolás során a kezelt püréket 5°C, 10°C-on és 20°C-on tartottuk 4 hétig, és a 2. valamint a 4. héten vettünk mintákat a vizsgálatokhoz.

Az elektronikus orr vizsgálatokat 25°C-on végeztük. Gázkromatográfiás mérésekhez használt 30 ml-es üvegsét, teflon bevonatú záróelemet és kupakot alkalmaztunk. Egy üvegsébe maximálisan 10 ml mintát tettünk. Méréseink során mintavételenként 3 üvegsét töltöttünk meg, és mindegyik üvegsében lévő mintát háromszor mértünk meg. Így mintánként 9 ismétlést átlagolhatunk, és az átlagolt szenzor-jelválaszokat használtuk fel a kvantitatív kiértékeléshez.

Érzékszervi bírálat

Az érzékszervi bírálat során Profilanalízist végeztünk bírálatonként min. 10 bírálóval. Bírálati szempont volt a minták színe, illata, íze és állománya. Az illat esetében részletesen vizsgáltuk „jellegtelen-szamócára jellemző”; az „idegen illat – kellemesen aromás” és a „főtt illat – főtt illattól mentes” érzékszervi tulajdonságokat. A jelölés és a kellemetlen paramétertől (mint 0 ponttól) való távolság leméréseivel bírálati pontszám rendelhető az adott tulajdonsághoz. Az egyes bírálók által adott pontszámokat átlagoltuk, és ezek az adatok képezték a kvantitatív kiértékelések referencia adatait.

Zárójelentésünkben szamóca minták esetén a „főtt illat” érzékszervi tulajdonság becslésére készített modellek eredményei összegezzük. A másik három érzékszervi jellemző (szamócás jelleg (illat), idegen illat, összbenyomás (kedvelt nem kedvelt)), illetve málnavizsgálataink hasonló eredményeit jelentésünkben nem közöljük.

Kvantitatív matematikai kiértékeléseink eredményeit zárójelentésünk VI Mellékletében foglaltuk össze. A **VI/1 ábra** a vizsgált minták elektronikus orr jelválasztit szemlélteti, melyek a PLS regresszió bemenetét képezték. A **VI/2. ábra** a vizsgált nyomáskezelt szamóca minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „főtt illat” érzékszervi paramétert becsülő PLS modell által nem magyarázott maradandó variancia ábrát (kék: kalibrációs mintaszett, piros: keresztvalidáció) mutatja be, mely azt illusztrálja az érzékszervi pontszámok variabilitását a különböző számított faktorok milyen mértékben írják le. A teljes maradandó varianciát a modell által nem magyarázott változónkénti eltérések és a szabadsági fok hányadosaként számítjuk. A kis

maradandó varianciával (zéró közeli) jellemezhető modellek az Y (érzékszervi bírálati pontszámok) varianciájának nagy részét leírják. Az ábrán kézzel jelölt *kalibrációs varianciát* a kalibrációs adatok modellbe illesztésével kapjuk, míg a *validációs varianciát* a validációs mintaszett (a modellalkotásban nem szereplő minták) tesztelésével számítjuk. Amennyiben a két variancia ábra jelentős eltérést mutat, felmerül a kérdés, hogy akár a kalibrációs, akár a validációs mintaszett elemei kellően reprezentatívak-e. Az ábra segítségével megállapítható az alkalmazott faktorok optimális száma, az az érték, amely felett a kalibráció maradandó hibája emelkedni kezd. Esetünkben az ábra alapján hét faktor figyelembe vétele javasol.

A **VI/3. ábra** a vizsgált nyomáskezelt számoça minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „főtt illat” érzékszervi paramétert becsülő PLS modell eredményét (predicted versus measured plot) (kék: kalibrációs mintaszett, piros: keresztvalidáció) összegzi, míg a **VI/4. ábrán** keresztvalidáció eredményeit foglaltuk össze, az érvényességvizsgálat minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázattal együtt. Ezek az ábrák a modell által számított Y értékeket (számított érzékszervi bírálati pontszámokat) a mért Y értékek (a bírálók által adott pontszámok) függvényeként ábrázolja. Amennyiben a modell a kérdéses változót jól illeszti a pontok az origóból induló, 1 meredekségű egyeneshez közel helyezkednek el. Mint az ábrákon látható a „főtt illat” érzékszervi tulajdonságra adott érzékszervi bírálati pontszámok 0.83 korrelációs érték mellett 0.94 pontszámérték (1-10 adható) predíciós hibával számítható az elektronikus orr műszer komplex jelválaszából.

A **VI/5. ábra** a vizsgált nyomáskezelt számoça minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „főtt illat” érzékszervi paramétert becsülő PLS modell regressziós koefficienseit mutatja be hét faktor alkalmazása esetén (fent), illetve a hét alkalmazott faktorra külön-külön (lent). Az ábra segítségével nyomonkövethető, hogy az eredeti változók (az elektronikus orr egyedi szenzorainak jelválasza) milyen súllyal szerepelnek a modellben. A **VII. 6 ábra** ugyanezen modell residual plot-ját (az Y eltérések a becsült Y függvényében ábrázolva) szemlélteti (kék: kalibrációs mintaszett, piros: keresztvalidáció). A reziduálisok a modell által nem magyarázott eltérések, melyet a számított értékek és a mért értékek különbségeként számíthatunk. Amennyiben a modell megfelelően becsli az Y adatok variabilitását, valamennyi reziduális eltérés kizárólag a zajból adódik, amely azt jelenti, hogy a reziduálisok véletlenszerűen szóródnak. Amennyiben szisztematikus struktúra figyelhető meg (pl. görbült alak), a regressziós modell illesztése nem megfelelő.

A 20°C-on tárolt minták (4 minta: hőkezelt, illetve nyomáskezelt, kettő, illetve négy hét tárolást követően) érzékszervi megítélése valamennyi bíráló által kedvezőtlen volt, a mintákra adott bírálati pontszámok, valamennyi szempont esetén jelentősen eltértek (kisebbség volt) a többi tételétől, mely a modell által lefedendő referencia tartományt jelentősen megnövelte. Zárójelentésünk **VI/7- VI/10. ábrái** a fenti gondolatmentnek megfelelően azon regressziós modellalkotó munkánk eredményeit összegzik, melyet a 20°C-on tárolt négy minta elhagyásával készítettünk a referenciatartomány jelentős szűkítésével. Mint az a **VI/8. ábrán** látható az érzékszervi bírálati pontszámok 4.9-8.6 tartományában, a modell keresztvalidációja során a „főtt illat” 0.85 korrelációs érték mellett 0.57 bírálati pontszám érték hibával becsülhető.

Sertéshús szeletek bakteriális szennyezettségének közeli infravörös spektrometriás és elektronikus orr műszerrel történő azonosíthatóságának vizsgálata (VII. MELLÉKLET)

A kísérleteinkhez sertés karajt használtunk, melyet kicsontozott és letisztított formában vásároltunk meg. A hús felületéről 5 cm² méretű négyzet alakú szeleteket vágunk ki, melyeket steril petricsészébe helyeztünk a mikrobiológiai vizsgálatokhoz. A húst aerob körülmények között tároltuk. Kísérletsorozatainkat 4°C, 8°C és 12°C-on végeztük. A hőmérséklet emelkedésével a

tárolási napok száma radikálisan csökkent, míg 4°C-on, majd 11 napig addig 8°C-on már csak 6 napig és végül 12°C-on már csak 3 napig tudtuk a mintákat tárolni. A 4°C-os tárolás alatt a 0., 1., 3., 6., 8., 10. napokon vettünk mintát és oltottuk le, addig a hőmérséklet növekedése és a tárolási idő radikális csökkenése miatt 8°C-on 0., 1., 2., 3., 6. mintavételi napok közül az 1., 2. és 3. napon délelőtt és délután is leoltottuk a mintákat és ugyanígy jártunk el a 12°C-os tárolásnál is.

Az alapszuspenzió készítését egy-egy ismert tömegű hús darabból hígító folyadék hozzáadásával végeztük, melyet Stomacher készülékkel 1 percre homogenizáltunk. Kísérleteink során a felületen növekedő aerob összes élőcsíraszámot és *Pseudomonas* élőcsíraszámot határoztuk meg telepszámlálási módszerrel. A mezofil aerob összes élőcsíraszám meghatározásához PCA (Plate Count Agar Merck 1,05463) agart használtunk, melyre az alapszuspenzióból 0.1 ml-t szélesztettünk. A *Pseudomonas* élőcsíraszám meghatározásra szelektív Cetrimid táptalajt alkalmaztunk, melyre szintén 0,1 ml alapszuspenziót szélesztettünk. A mikróbaszám becsléséhez minimum 72 órás inkubációs idő szükséges. A kísérleteink során a kinőtt telepeket 4 nap inkubáció után számoltuk meg.

Mint azt zárójelentésünk célkitűzéseit összefoglaló fejezetében említettük, pályázati munkánkban döntő részben a minőséget kvalitatív módszerekkel írtuk le, mely vizsgálatok célja a rendelkezésre álló adatok (elektronikus orr komplex jelválaszok és közeli infravörös spektrumok) alapján a termékek, termékcsoportok, minőségi kategóriák, fajták stb. azonosítása, felismerése a minták osztályozása volt. A minták közeli infravörös spektrumai és elektronikus orr jelválaszai azonban mennyiségi (%-os összetételi) információk hordozói is. A pályázati munka e szakaszában – a különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták elektronikus orr jelválaszait és közeli infravörös spektrumait kvantitatív matematikai módszerekkel elemeztük azzal a céllal, hogy a minták detektálható illékony komponensei, illetve közeli infravörös spektrumai, valamint azok mikrobiológiai jellemzői (aerob összcsíraszám TAPC, total aerobic plate count, pseudomonas szám) között fennálló lineáris összefüggéseket elemezzük. Munkánk során hangsúlyt fektettünk a különböző szenzorselektív technikák alkalmazására, az adott felhasználás szempontjából redundáns információkat hordozó érzékelők szűrésére, mellyel egyrészt robosztusabb modellek számíthatók, másrészt kevesebb érzékelő alkalmazásával az adott feladatra a kutatóműszereket kiváltó olcsóbb egyszerűbb konstrukciójú célkészülékek használhatók.

Eredményeink ismertetését közeli infravörös spektrometriai méréseinkkel kezdjük. A vizsgált minták spektrumait standard reflexiós küvettában rögzítettük az 1000-2500 nm-es hullámhossz tartományban 2 nm-es spektrális lépésközzel (Spectralyzer 10-25). Kiértékeléseink bemenő adatát az így rögzített spektrumok 2. derivált előtranszformált alakjai képezték. A **VII/1. és VII/3. ábrák** a vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták 2. derivált közeli infravörös spektrumaiból számított, az aerob összcsíraszám, illetve pseudomonas szám értékeket becsülő PLS modell eredményeit (predicted versus measured plot, logaritmusos egységben) foglalják össze a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázattal (TAPC: R=0.98, SEP= 0.47, pseudo. count: R=0.96, SEP= 0.58). A **VII/2. és VII/4. ábrák** a fenti PLS modellek által nem magyarázott maradandó variancia ábrái, melyek alapján megállapítható, hogy megállapítható az alkalmazott faktorok optimális száma mindkét esetben öt, az az érték, amely felett a kalibráció maradandó hibája emelkedni kezd. Az ábrák alapján megállapítható, hogy a vizsgált mintaszám mellett öt PLS faktor alkalmazásakor a keresztvalidáció predikciós hibája 0.98, illetve 0.96 korrelációs érték mellett 0.47, illetve 0.58 logaritmusos egység (log CFU/g).

Mint bevezetőnkben említettük a PLS modellalkotás a függő változóban (mikrobiológiai jellemző) meglévő információt is felhasználjuk a becslés során. A spektrum és a referencia adatokat egyidejűleg modellezi, egyfajta iteratív úton: mindegyik lépésben az adatkészletből kivonja a spektrum és referencia adatok egy részét, maradékokat képezve. A modell a látens változók (vagy faktorok) számának növelésével egyre nagyobb mértékben írja le az adathalmaz változatosságát. A PLS ezekre a faktorokra – spektrumoknál az ún. loading-okra, a referencia adatoknál az ún. score-okra, - részleges kalibrációkat alkalmaz a variancia összegének modellezésére, amelyeket a művelet végén egy átfogó kalibrációs egyenletbe összegyűjt. Az ún.

PLS1 kalibráció során kizárólag a becslés tárgyát képező függő változó (vagy TAPC, vagy pseudo. count) modellezése történik, míg az ún. PLS2 kalibráció a modellalkotás során valamennyi függő változót (TAPC és pseudo. count egyidejűleg) figyelembe veszi. Ebben az esetben tehát mindkét keresett változó szempontjából optimális faktorszám és érték kerül megállapításra. Zárójelentésünk **VII/5. és VII/7. ábrái** PLS2 modellalkotó munkánk eredményeit összegzik. Az ábrák alapján megállapítható, hogy a vizsgált mintaszám mellett öt PLS faktor alkalmazásakor a keresztvalidáció predikciós hibája 0.97, illetve 0.96 korrelációs érték mellett 0.53, illetve 0.59 logaritmikus egység (log CFU/g), azaz esetünkben a PLS1 kis mértékben jobb eredményt adott.

Kvantitatív vizsgálatink mellett a vizsgált sertéshús minták spektrumait kvalitatív módszerrel is elemeztük. Ezen vizsgálataink célja a különböző mintavételi napok elkülönítése volt a tárolás során. Lévén, hogy a különböző hőfokon végzett betárolások kezdeti csíraszama jelentősen különböző volt, a mintavételi napok elkülönítését kizárólag az azonos tárolási hőmérsékleten tartott minták esetében végeztük el. Változószelekciós törekvéseinket, részben az alkalmazott szoftver változós szám limitációja miatt manuális tartományszelekcióval végeztük el. A **VII/7. ábra** a 8°C-on, míg a **VII/8. ábra** a 12°C-on tárolt minták diszkriminancia analízis eredményeit mutatja be a rögzített spektrumok 2. deriváltjainak különböző hullámhossztartományai alapján. Mint látható, a legjobb eredményt, akkor is mindösszesen 86.8%-os kalibrációs, illetve 74.3% keresztvalidációs helyes besorolási arányt a 8°C-os tárolási kísérletben a közeli infravörös spektrumok 1100-1700 nm-es tartományának felhasználásával értük el.

Elektronikus orr vizsgálataink során hasonló gondolatmenetet követtünk. A minták elektronikus orr komplex jelválaszait az előző vizsgálataink során bemutatott standard 30 ml headspace vialokban több független betöltéssel rögzítettük. A **VII/9. ábra** az elektronikus orr érzékelő sorának két példaként kiválasztott egyedi érzékelőjének (MO101, fent MO114, lent) a jelválaszát szemlélteti a vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt, különböző aerob összcsíra, illetve pseudomonas számú sertéshús minták mérésekor. Mint látható az elektronikus orr jelválaszai megközelítőleg 10^6 CFU/g nem meghaladó bakteriális szennyezettségű minták esetében a telepszámtól függetlenek, míg ezen értéke felett a megfigyelt élőcsíraszám értéke és a szenzorok jelválasza lineáris összefüggést mutat. Ezt az előzetes megállapítást támassza alá a **VII/10. és a VII/11. ábra**, melyek a vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, az aerob összcsíraszám értéket becsülő PLS modell eredményét szemléltetik valamennyi vizsgált csíraszám érték, illetve kizárólag a 10^7 -nél nagyobb csíraszám értékek figyelembevételével a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázattal. Az ábra alapján megállapítható, hogy a predikciós modell keresztvalidációs hibája 1.78 logaritmikus értékről (log CFU/g) 0.35-re csökkent, miközben a korreláció értéke 0.49-ről 0.89-re nőtt.

Mint azt pezsővizsgálataink kapcsán említettük, a szenzorszelekció azon érzékelők eltávolítását jelenti, melyek nem, vagy kevés információt szolgáltatnak, a jól diszkrimináló érzékelők megtartása mellett. A hivatkozott fejezetben ismertetett PCA, PLS loading plot mellett a szenzorszelekció másik általunk alkalmazott eszköze a *korrelációs tábla*, mely vizsgálat alkalmával valamennyi egymással szorosan korreláló paraméter (Pl. 0.9 feletti korreláció) egy-egy csoportba sorolható. Rendszerint elegendő csoportonként egy vagy két jelparaméter alkalmazása. A legtöbb információ a kérdéses kimeneti változóval a lehető legszorosabb korrelációval jellemezhető jelparaméter kiválasztásával érhető el. Az elektronikus orr egyedi érzékelőinek korreláció értékeit a meghatározandó mikrobiológiai jellemzőkkel a **VII/1. táblázatban** foglaltuk össze, míg a vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták elektronikus orr jelválaszaiból számított PLS loading plot ábrát a **VII/12. ábra** mutatja be, a 10^7 CFU/g-nál nagyobb csíraszám érték figyelembevételével. A kiválasztott, a kérdéses mikrobiológiai jellemzőkkel legszorosabban korreláló ($R > 0.6$) egyedi érzékelőket, melyek elhelyezkedése a

VII/12. ábra loading plotján is nyomonkövethető a **VII/1. táblázatban** sárga háttérrel emeltük ki, majd PLS modellt alkottunk kizárólag a fenti érzékelők felhasználásával. A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, az aerob összcsíraszám értéket becsülő PLS modell eredménye kiegészítve a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázattal, a 10^7 CFU/g-nál nagyobb csíraszám érték figyelembevételével, szenzorselektációt követően a **VII/13. ábrán** látható. A kalibrációs modell teljesítmény jellemzőit a **VII/11. ábrán** megadott értékekkel összehasonlítva megállapítható 14 erősen keresztkorreláló, redundáns információt tartalmazó érzékelő elhagyásával, ebben az alkalmazásban azok értéke alig változott. ($R=0.899$, $SEP=0.326$ log CFU/g 23 érzékelővel és $R=0.890$, $SEP = 0.352$ log CFU/g 9 szelektált érzékelővel).

Közeli infravörös spektrometriai elemzéseinkhez hasonlóan kvantitatív vizsgálatink mellett a vizsgált sertéshús minták spektrumait kvalitatív módszerrel is elemeztük. Ezen vizsgálataink célja ebben az esetben is különböző mintavételi napok elkülönítése volt a tárolás során. Lévén, hogy a különböző hőfokon végzet betárolások kezdeti csíraszama jelentősen különböző volt, a mintavételi napok elkülönítését kizárólag az azonos tárolási hőmérsékleten tartott minták esetében végeztük el. A vizsgált 4°C, 8°C, illetve 12°C-on tárolt sertéshús minták diszkriminancia analízis score plot-jait az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkokon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat) a **VII/14-16. ábrák** szemléltetik. Mint látható a diszkriminancia analízis alkalmazásával a friss, illetve a tárolt minták, a tárolási időtől (mikrobiológiai szennyezettségtől) függő csoportjai különíthetők el az elektronikus orr méréseik alapján, így mind kvantitatív, mind kvalitatív vizsgálati eredményeink összefoglalásaként megállapítható, hogy az elektronikus orr alkalmas az érzékszervi detektálást megelőzően, vagy azzal egyidőben a mikrobiális szennyezettség kimutatására.

ÖSSZEFOGLALÁS

Összefoglalóan pályázati munkánk kutatási tervének megfelelően zárójelentésünk az élelmiszerlánc különböző pontjain elhelyezkedő termékek, gyors nagyműszeres vizsgálatával, a műszerek által szolgáltatott multi-dimenzionális adatsorok módszer összehasonlító kiértékelő elemzésével, a saját fejlesztésű PQS módszer, illetve a részben a pályázó közreműködésével fejlesztett SRT algoritmus alkalmazási területeinek a hagyományos kvalitatív osztályozó módszerek eredményeivel párhuzamban való szélesítésével foglalkozó munkáink eredményeit összegzi. A munka során, számos részfeladat kapcsán nagy hangsúlyt fektettünk a különböző kiértékelési eljárások összehasonlító elemzésére. Megállapítható, hogy a vizsgált területeken csaknem valamennyi esetben az alkalmazott kiértékelő módszerek valamelyikével - legtöbbször a nem-lineáris algoritmusokat alkalmazó SRT módszer felhasználásával - 95% feletti helyes besorolási arányt értünk el, így az alkalmazott nagyműszeres analitikai készülékek alkalmasak a jelentésünkben tárgyalt alkalmazásokban szereplő termékek, gyors objektív, vegyszert nem igénylő, így környezetbarát minősítésére, az újonnan alkalmazott nem lineáris SRT módszer pedig a kvalitatív kiértékelési feladatok egy új szempontú megközelítésével a mintacsoportosítás, osztályozás, azonosítás további területeinek meghódítását teszi lehetővé. Megállapításainkat igyekeztünk a rendelkezésre álló mintamennyiségek és szabad műszeridő mellett a lehető legtöbb független betöltéssel, a lehető legnagyobb mintaszám mellett megtenni.

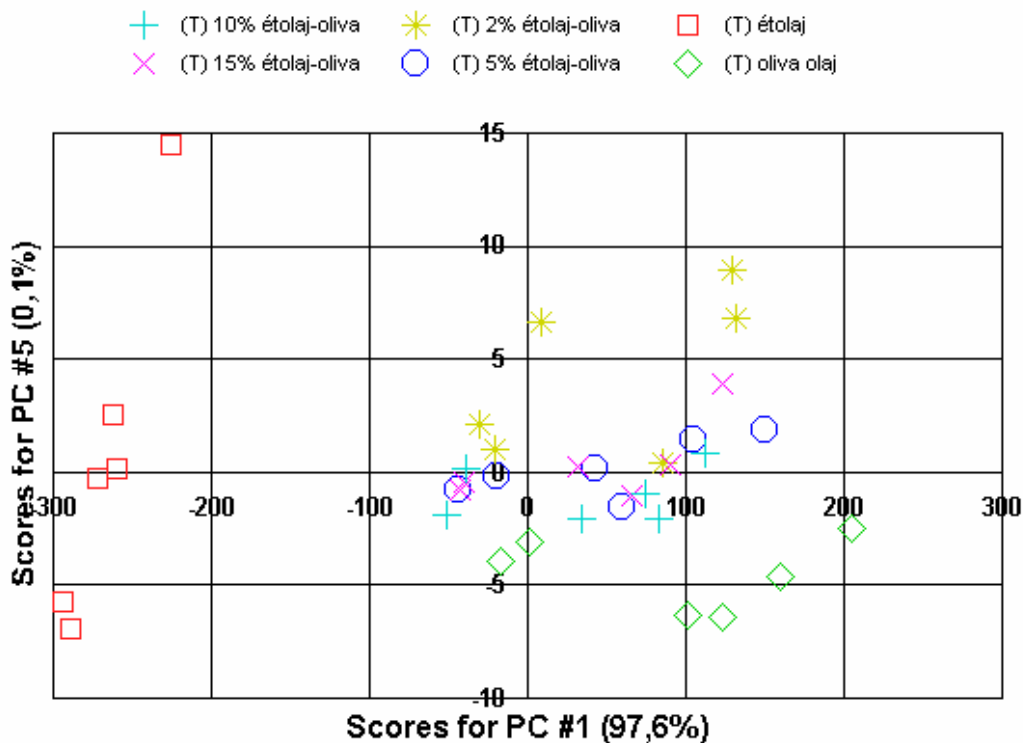
Pályázati munkánkban döntő részben a minőséget kvalitatív módszerekkel írtuk le, mely vizsgálatok célja a rendelkezésre álló adatok (elektronikus orr komplex jelválaszok és közeli infravörös spektrumok) alapján a termékek, termékcsoportok, minőségi kategóriák, fajták stb. azonosítása, felismerése a minták osztályozása volt. A minták közeli infravörös spektrumai és elektronikus orr jelválaszai azonban mennyiségi (pl. %-os összetételi) információk hordozói is, ezért pályázati munkánk e szakasznak két vizsgálati témaköre kapcsán a minták elektronikus orr jelválaszait és közeli infravörös spektrumait kvantitatív matematikai módszerekkel elemeztük

azzal a céllal, hogy a minták detektálható illékony komponensei, illetve közeli infravörös spektrumai, valamint azok valamely hagyományos módszerrel meghatározott referencia adata között fennálló lineáris összefüggéseket elemezzük. Munkánk során hangsúlyt fektettünk a különböző szenzorselekción technikák alkalmazására, az adott felhasználás szempontjából redundáns információkat hordozó érzékelők, hullámhosszak szűrésére. A szenzorselekción, illetve hullámhossztartomány optimalizálási (PQS) eljárások alkalmazásával, a hagyományos adatredukcion módszerekkel összehasonlítva ugyan szintén robosztusabb modellek számíthatók, de amíg a főkomponens és diszkriminancia analízis a teljes spektrum felvételére alkalmas scanning jellegű közeli infravörös spektruméterek, vagy több érzékelőből felépített szenzorsorral rendelkező elektronikus orr készülékek alkalmazását követelik meg, addig kevesebb szelektált érzékelő, vagy szűkebb optimalizált hullámhossztartomány alkalmazásával az adott feladatra a kutatóműszereket kiváltó olcsóbb, egyszerűbb konstrukciójú célkészülékek használhatók, fejleszthetők.

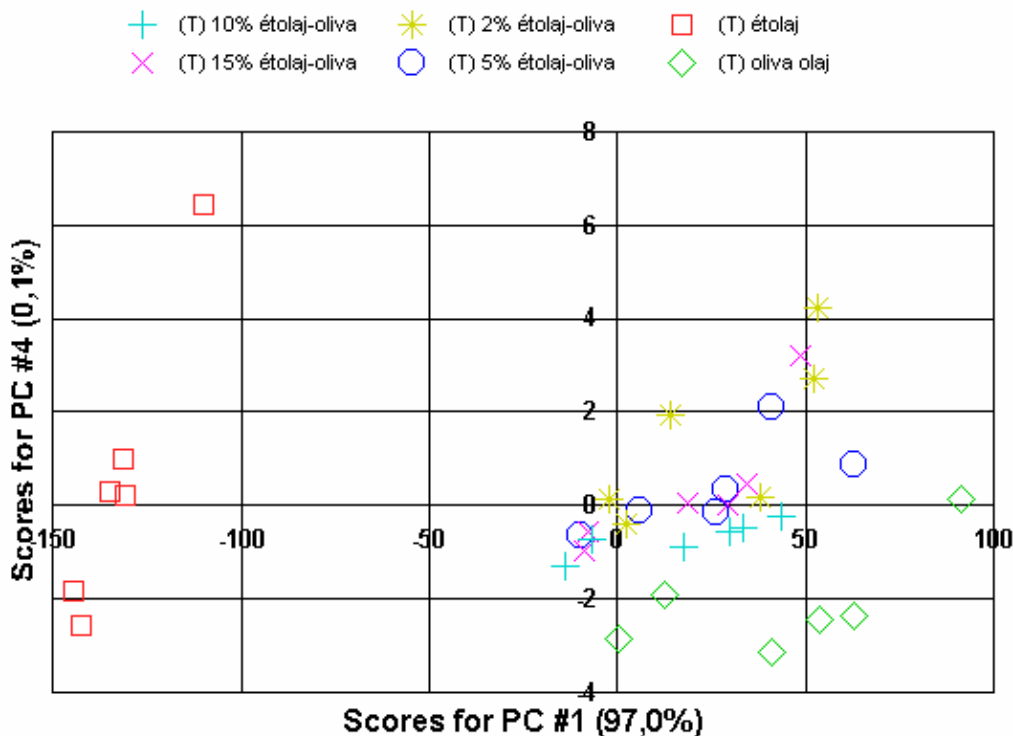
KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS:

Munkám elvégzéséhez nyújtott segítségéért köszönettel tartozom témavezetőimnek **Dr. Farkas Józsefnek** és **Dr. Kaffka Károlynak**. Köszönet illeti továbbá az együttműködésben elvégzett munkák kapcsán a **Hűtő és Állattermék Technológia Tanszék** valamennyi dolgozóját.

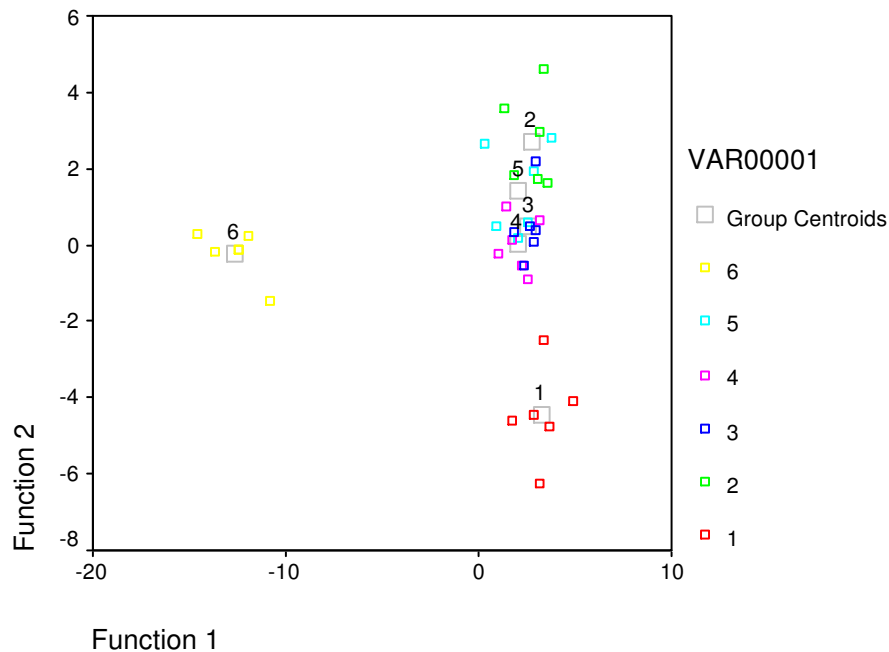
I. MELLÉKLET



I/1. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták főkomponens analízis score plot-ja a PC1-PC5 által meghatározott vetítési síkon 25 °C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelvélaszaik felhasználásával (23 jelvélasz adat).

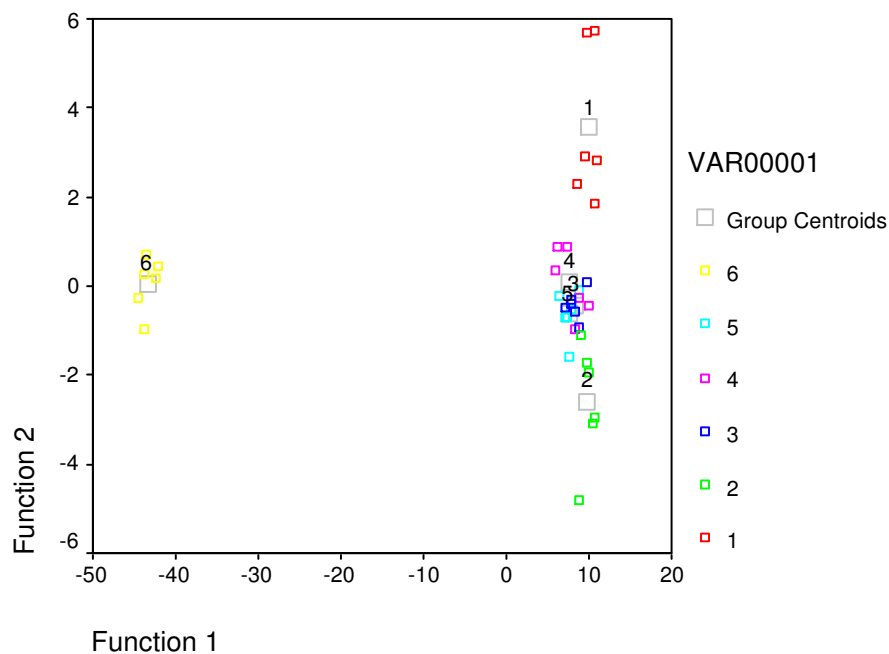


I/2. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták főkomponens analízis score plot-ja a PC1-PC4 által meghatározott vetítési síkon 25 °C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelvélaszaikból szenzorselektációs módszerekkel meghatározott 6 érzékelő jelvélaszának felhasználásával (6 jelvélasz adat).



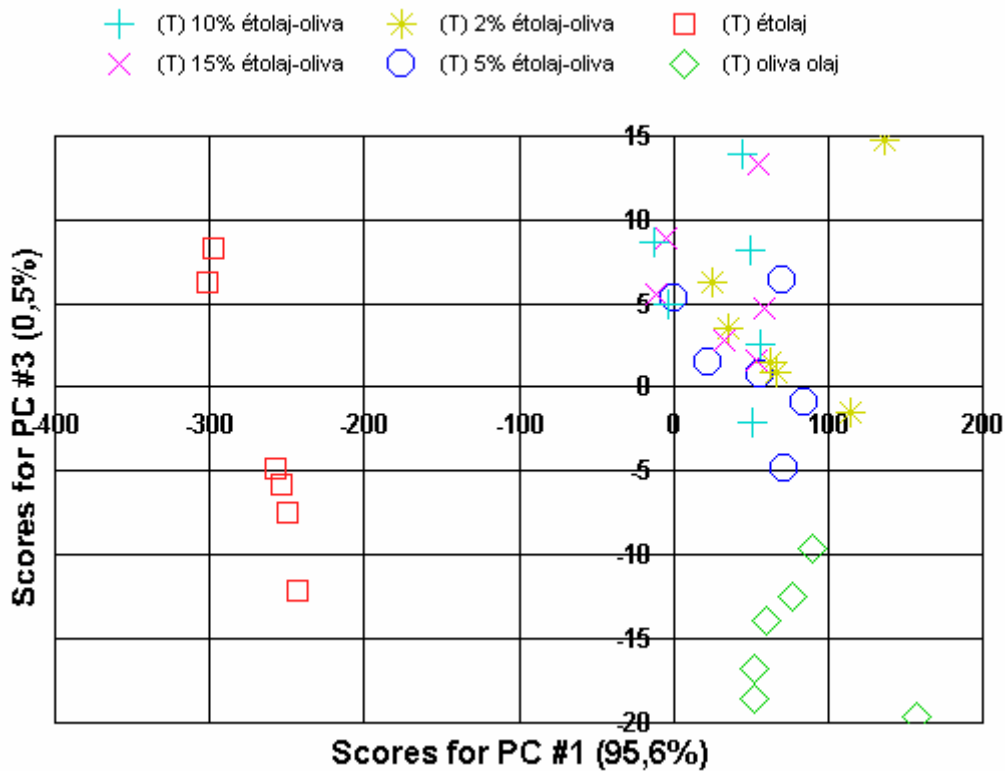
80.6% of original grouped cases correctly classified.
 58.3% of cross-validated grouped cases correctly classified.

I/3. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták diszkriminancia analízis score plot-ja a 25 °C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelvélaszaik felhasználásával (23 jelvélasz adat).

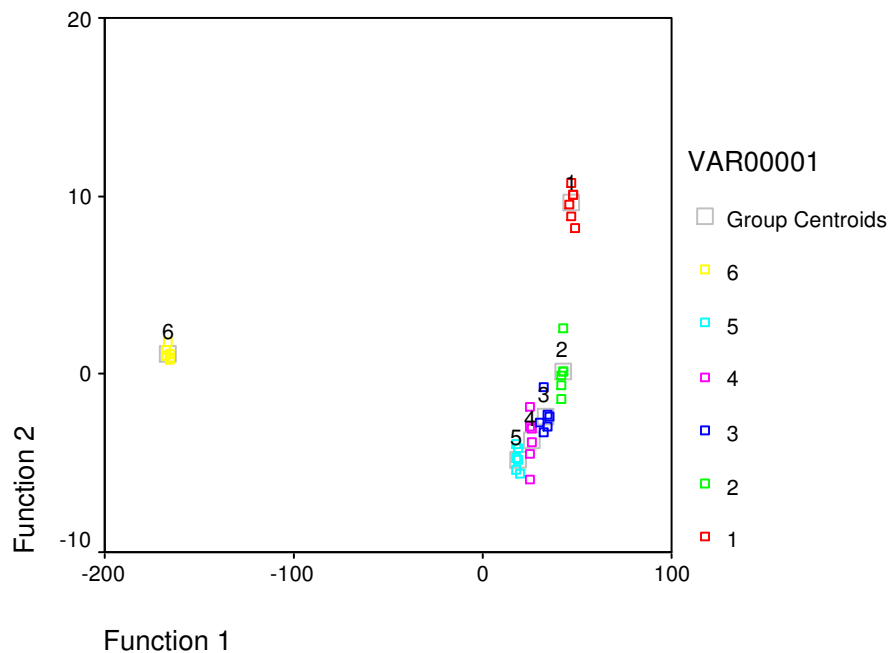


77.8% of original grouped cases correctly classified.
 55.6% of cross-validated grouped cases correctly classified.

I/4. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták diszkriminancia analízis score plot-ja a 25 °C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelvélaszaikból számított, az összes variancia 98%-át leíró első nyolc főkomponens felhasználásával.

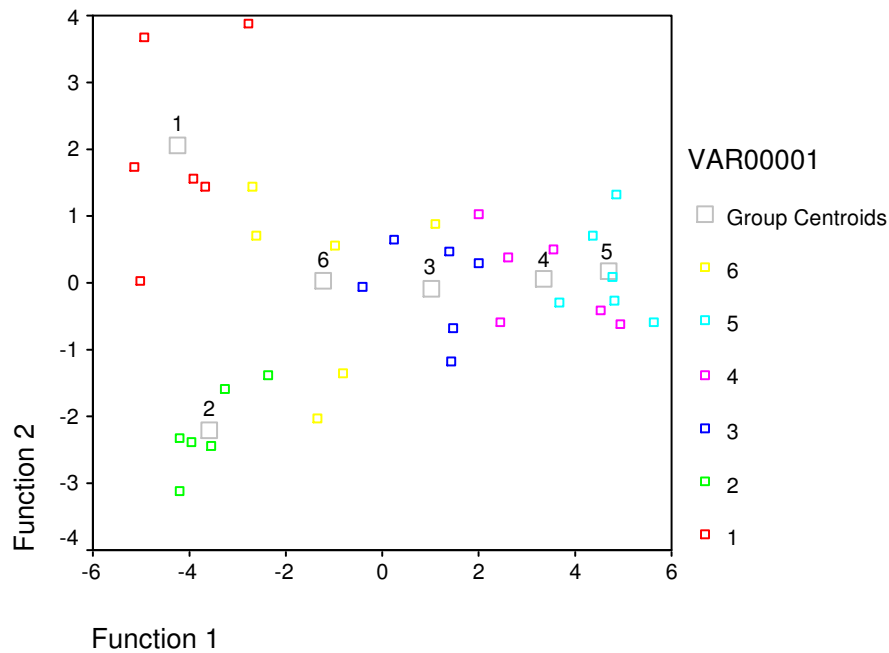


I/5. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták főkomponens analízis score plot-ja a PC1-PC5 által meghatározott vetítési síkon 50 °C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelvélaszaik felhasználásával (23 jelvélasz adat)



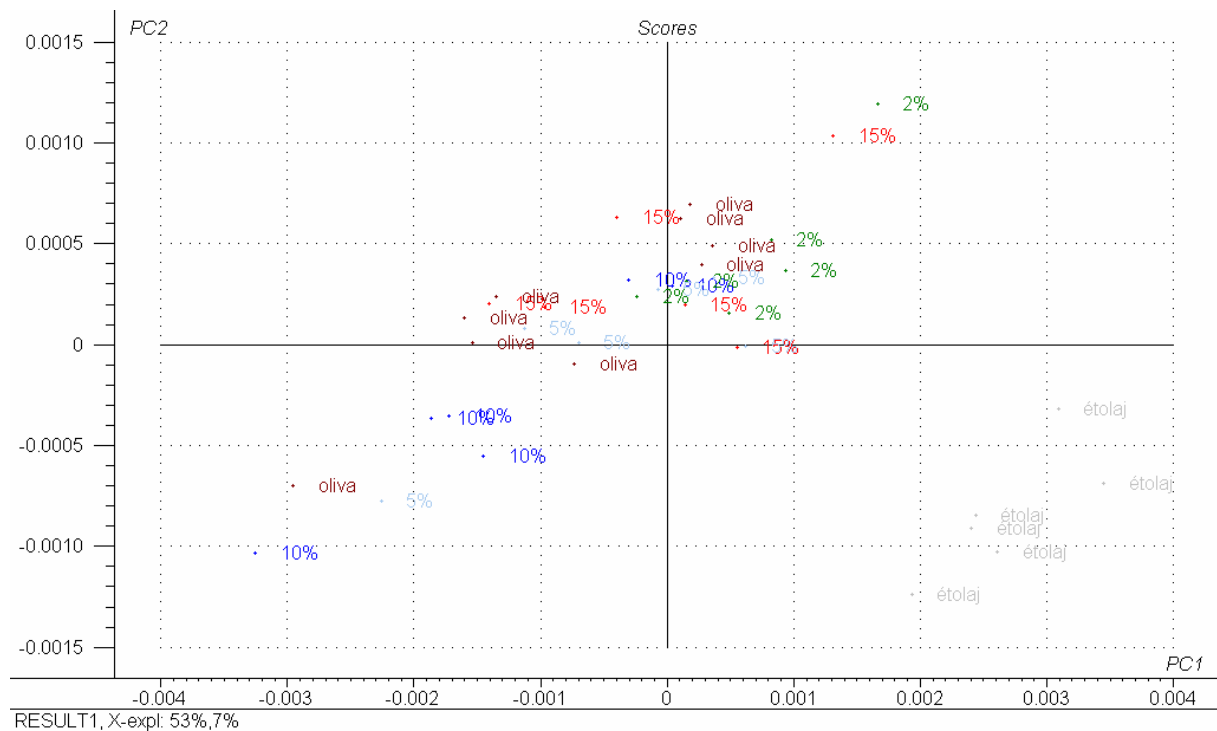
100.0% of original grouped cases correctly classified.
 100.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.

I/6. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták diszkriminancia analízis score plot-ja a 50 °C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelvélaszaik felhasználásával (23 jelvélasz adat)

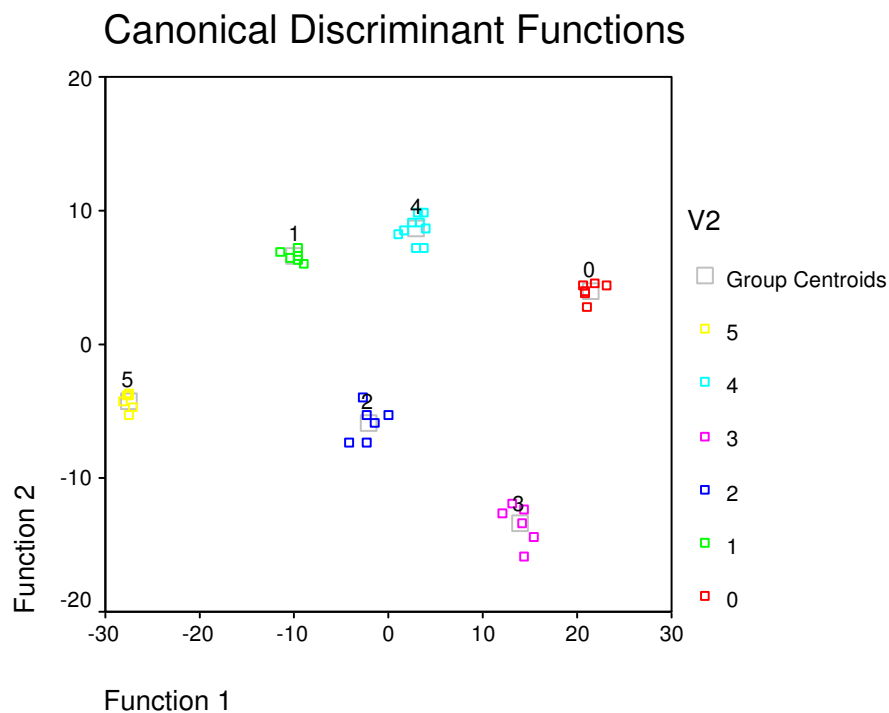


88.9% of original grouped cases correctly classified.
 50.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.

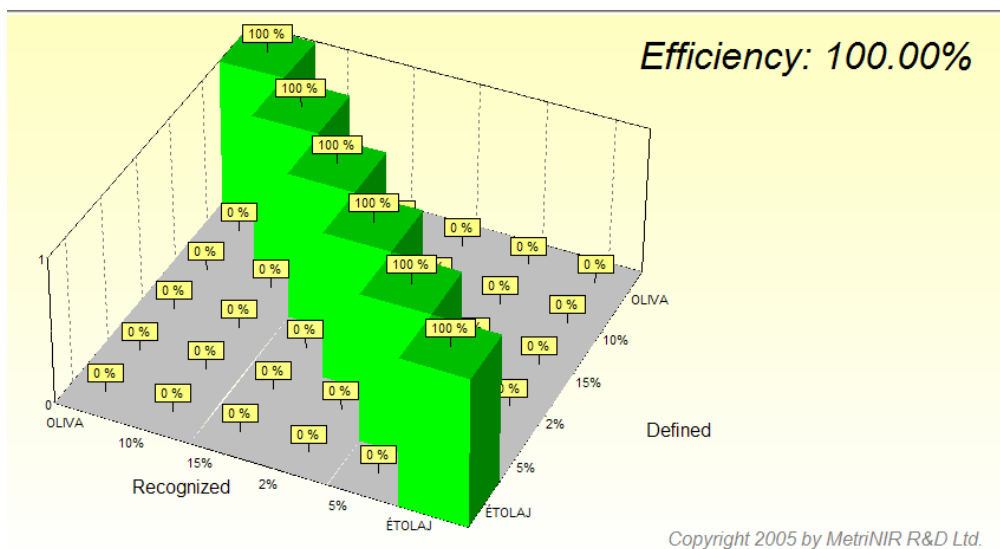
I/7. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták diszkriminancia analízis score plot-ja a 50 °C mérési hőmérsékleten rögzített elektronikus orr jelválaszaikból számított, az összes variancia 98%-át leíró első nyolc főkomponens felhasználásával.



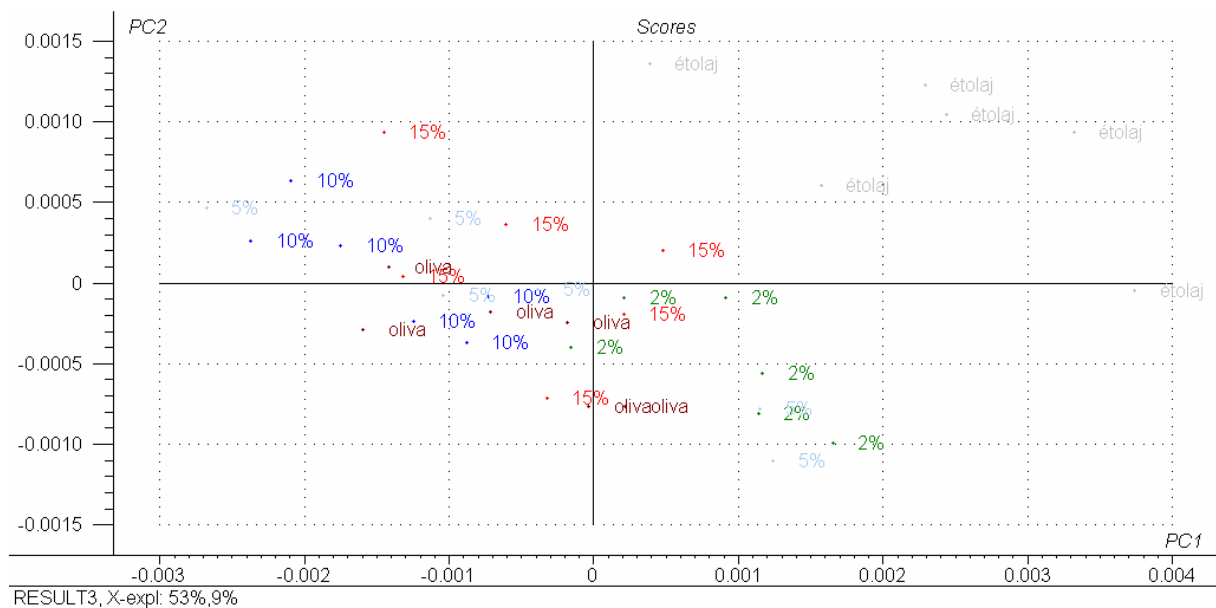
I/8. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták főkomponens analízis score plot-ja a PC1-PC5 által meghatározott vetítési síkon, 2 mm rétegvastagságot biztosító transzflexiók követve alkalmazásával rögzített második derivált (kapu: 11p) NIR spektrumaik felhasználásával.



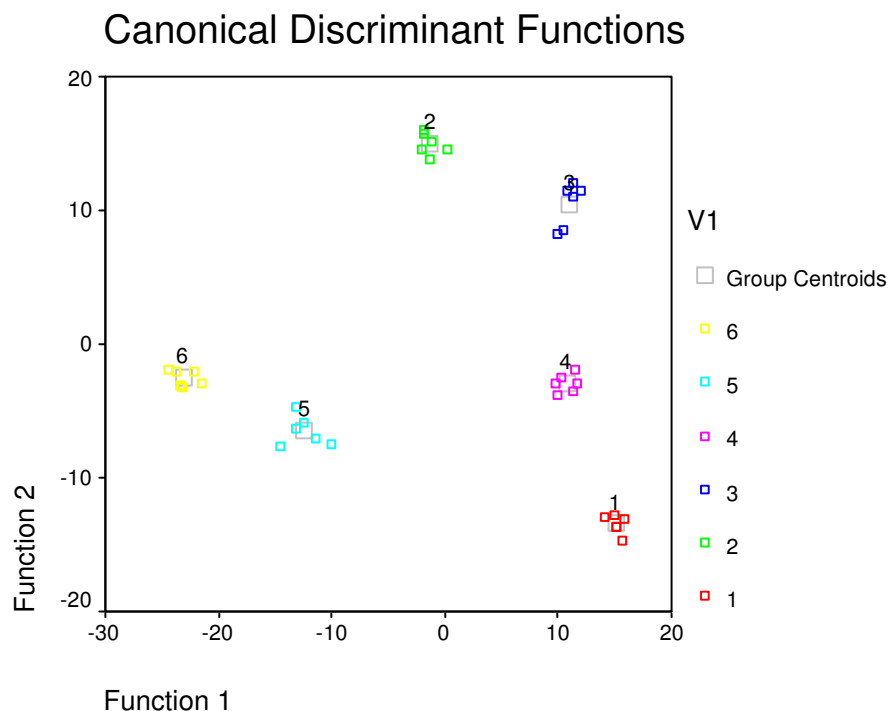
I/9. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták diszkriminancia analízis score plot-ja, 2 mm rétegvastagságot biztosító transzflexiós kivetta alkalmazásával rögzített második derivált (kapu: 11p) NIR spektrumaik felhasználásával.



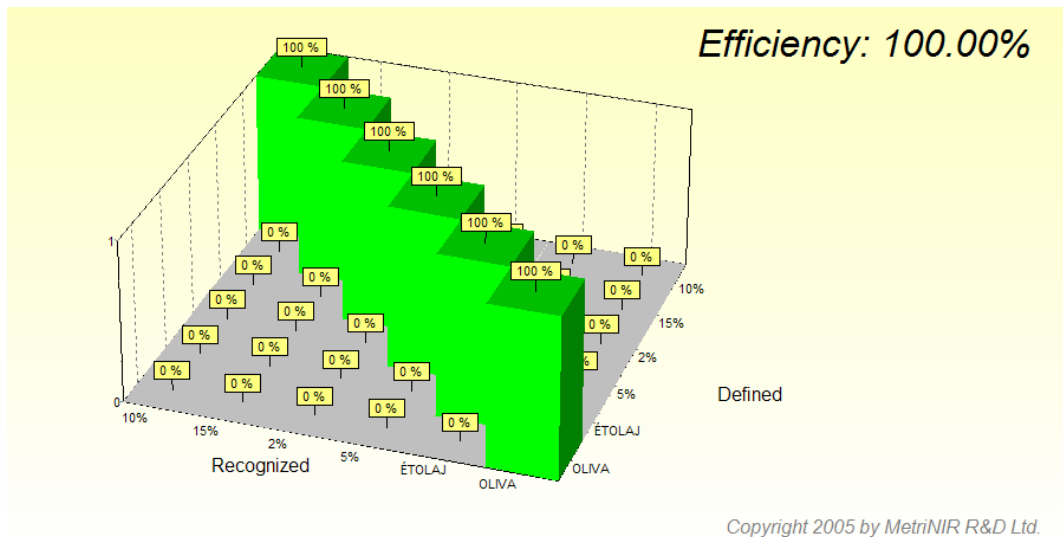
I/10. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták 2 mm rétegvastagságot biztosító transzflexiós kivetta alkalmazásával rögzített második derivált (kapu: 11p) NIR spektrumaik felhasználásával meghatározott SRT keresztvalidációs téveszési mátrix grafikus megjelenítése.



I/11. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták főkomponens analízis score plot-ja a PC1-PC5 által meghatározott vetítési síkon, 1 mm rétegvastagságot biztosító transzflexiók követve alkalmazásával rögzített második derivált (kapu: 11p) NIR spektrumaik felhasználásával.

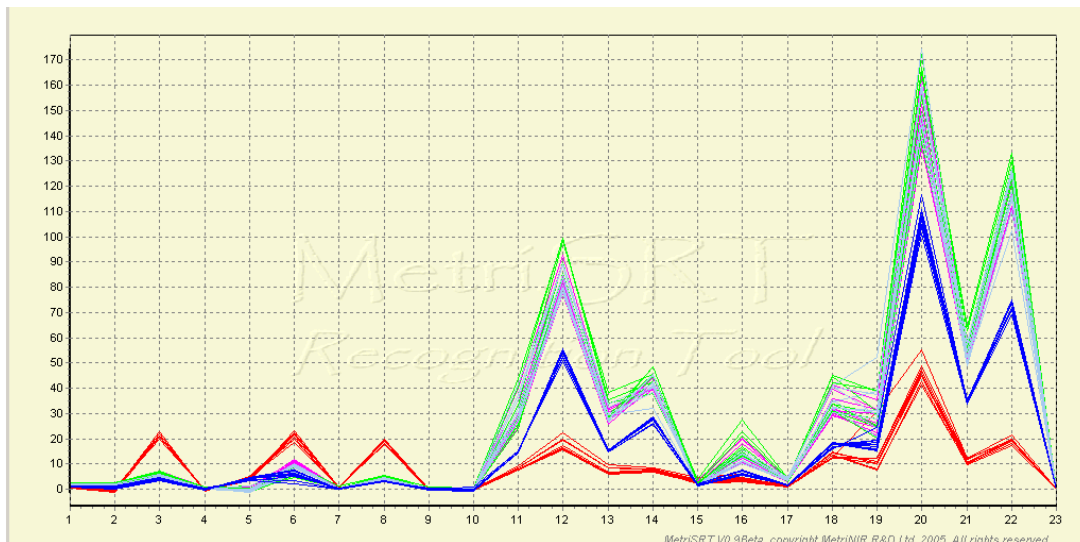


I/12. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták diszkriminancia analízis score plot-ja, 1 mm rétegvastagságot biztosító transzflexiók követve alkalmazásával rögzített második derivált (kapu: 11p) NIR spektrumaik felhasználásával.

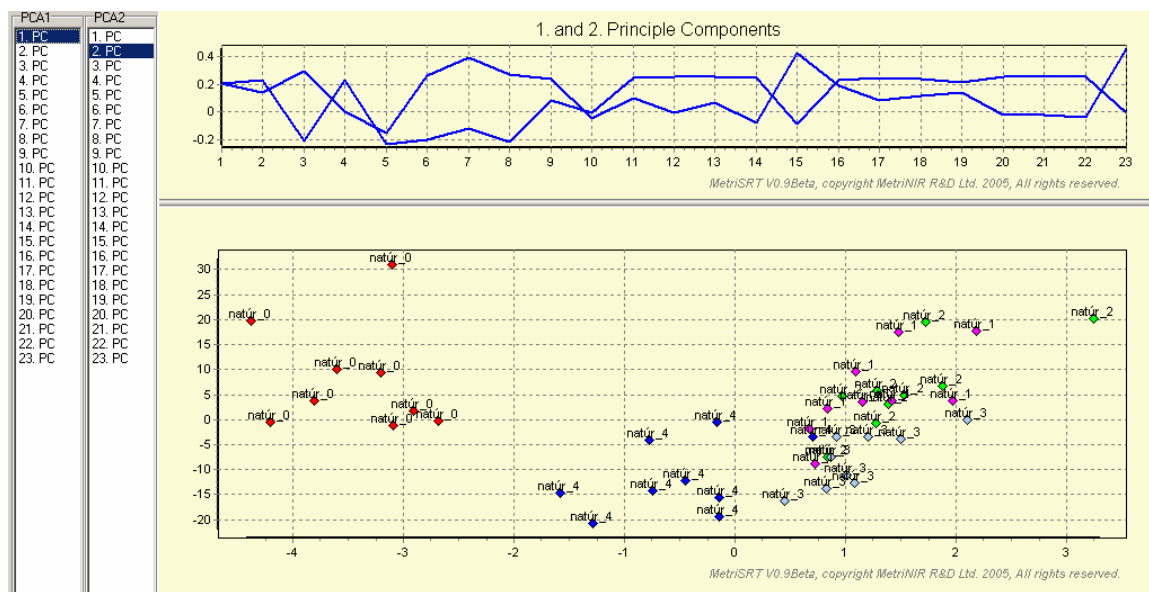


I/13. ábra. A vizsgált étolajjal kevert olívaolaj minták 1 mm rétegvastagságot biztosító transzflexiós kivetta alkalmazásával rögzített második derivált (kapu: 11p) NIR spektrumaik felhasználásával meghatározott SRT keresztvalidációs téveszési mátrix grafikus megjelenítése.

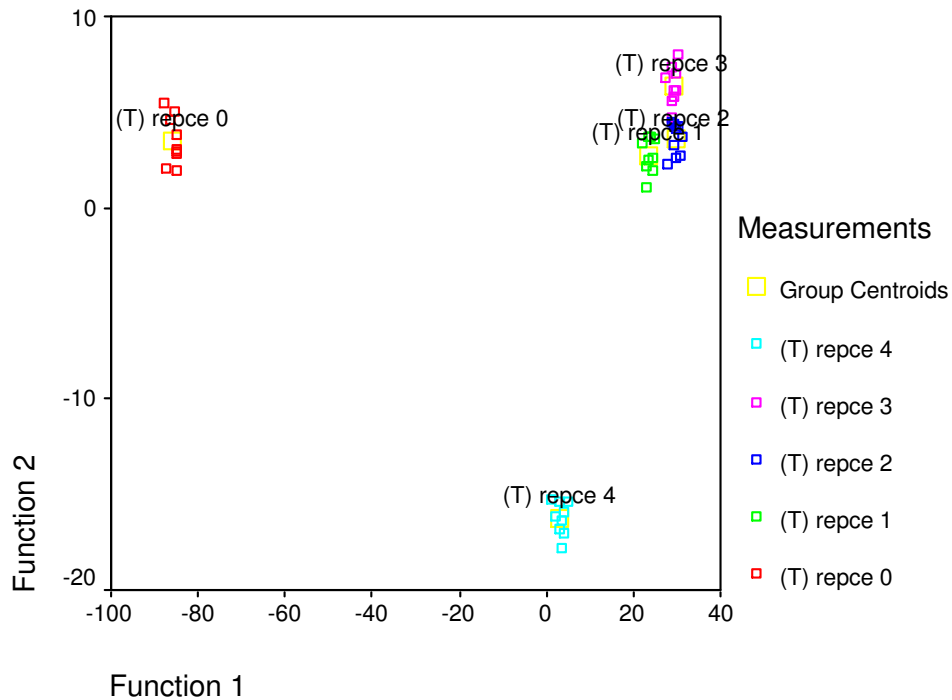
II. MELLÉKLET



II/1. ábra Repceolaj 0-4 napos 190°C-os hevítése során vett minták elektronikus orr jelválaszai. Megjegyzés: piros=0. nap, kék=4. nap, a többi=1-3 nap

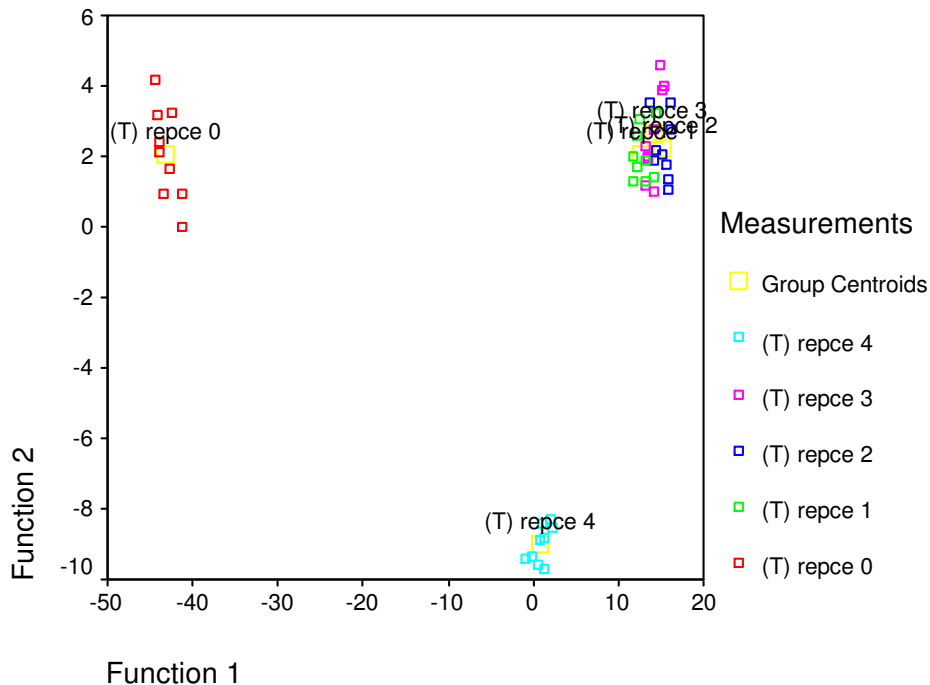


II/2. Repceolaj 0-4 napos 190°C-os hevítése során vett minták minőségpontjainak elhelyezkedése az elektronikus orr jelválaszaik felhasználásával számított PC1 és PC2 főkomponensek által meghatározott vetítési síkon.



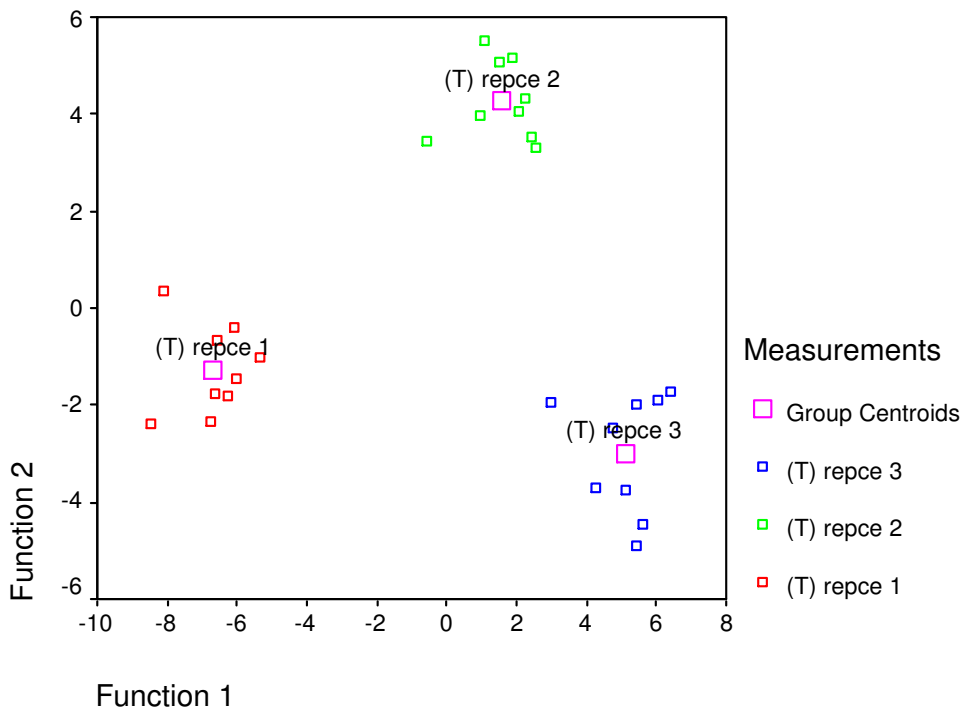
100.0% of original grouped cases correctly classified
 97.8% of cross-validated grouped cases correctly classified

II/3. ábra Repceolaj 0-4 napos 190°C-os hevítése során vett minták elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával meghatározott CDA modell.



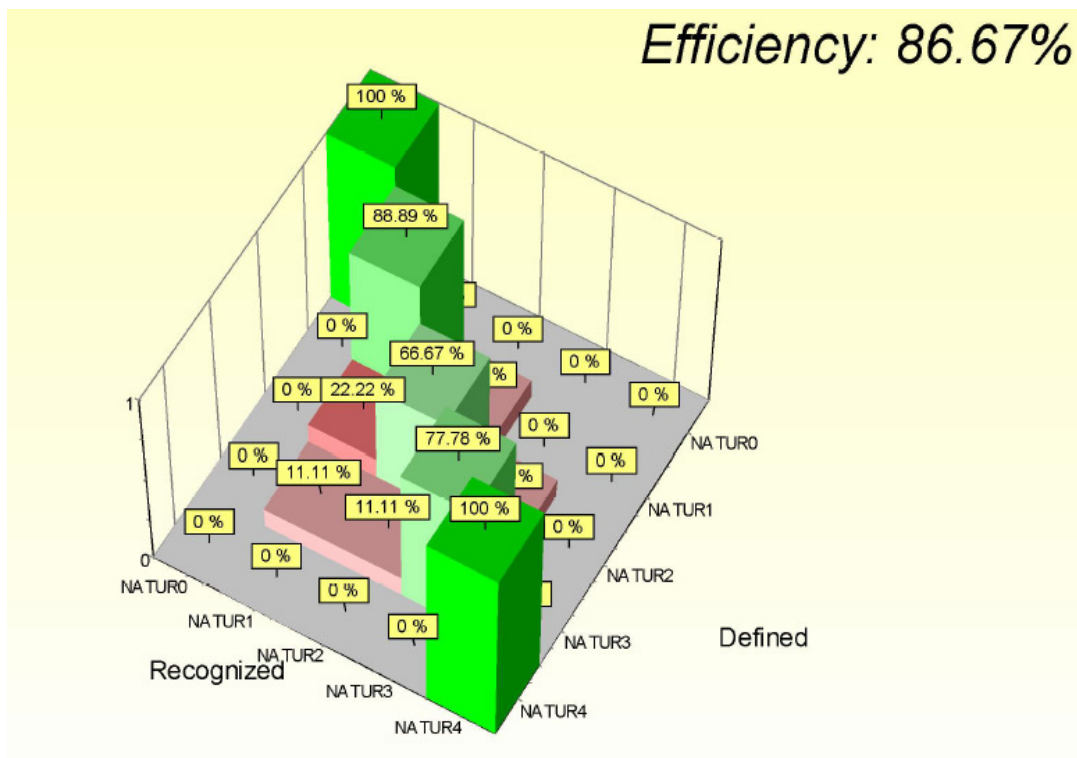
100.0% of original grouped cases correctly classified
 88.9% of cross-validated grouped cases correctly classified

II/4. ábra Repceolaj 0-4 napos 190°C-os hevítése során vett minták elektronikus orr jelválasziból számított első 8 főkomponens felhasználásával meghatározott CDA modell.

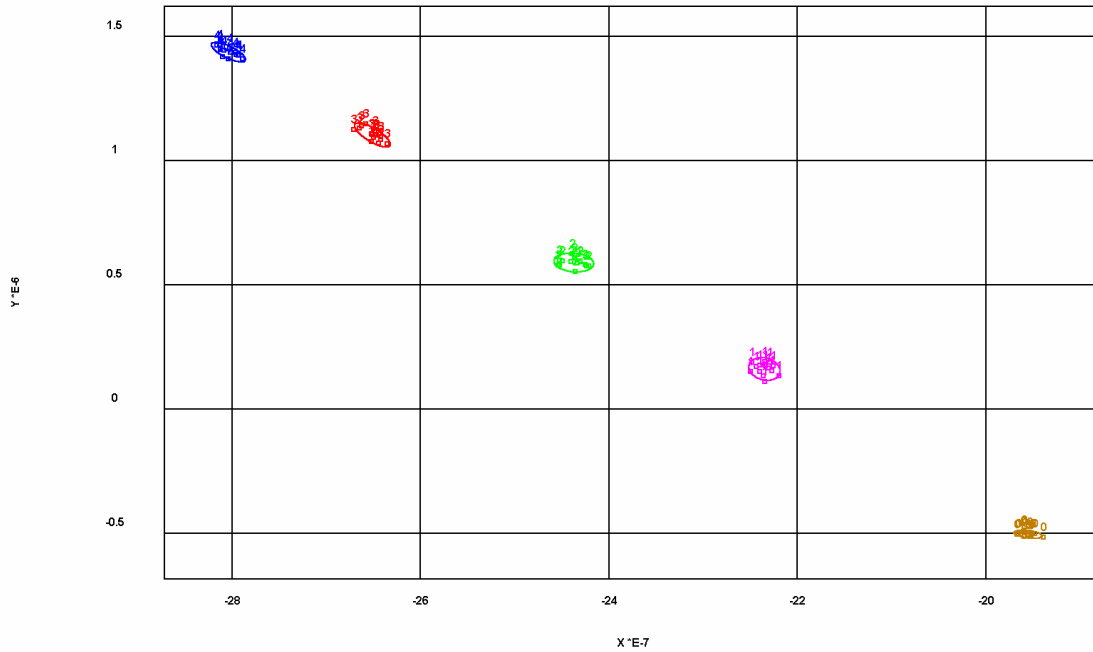


100.0% of original grouped cases correctly classified
 59.3% of cross-validated grouped cases correctly classified

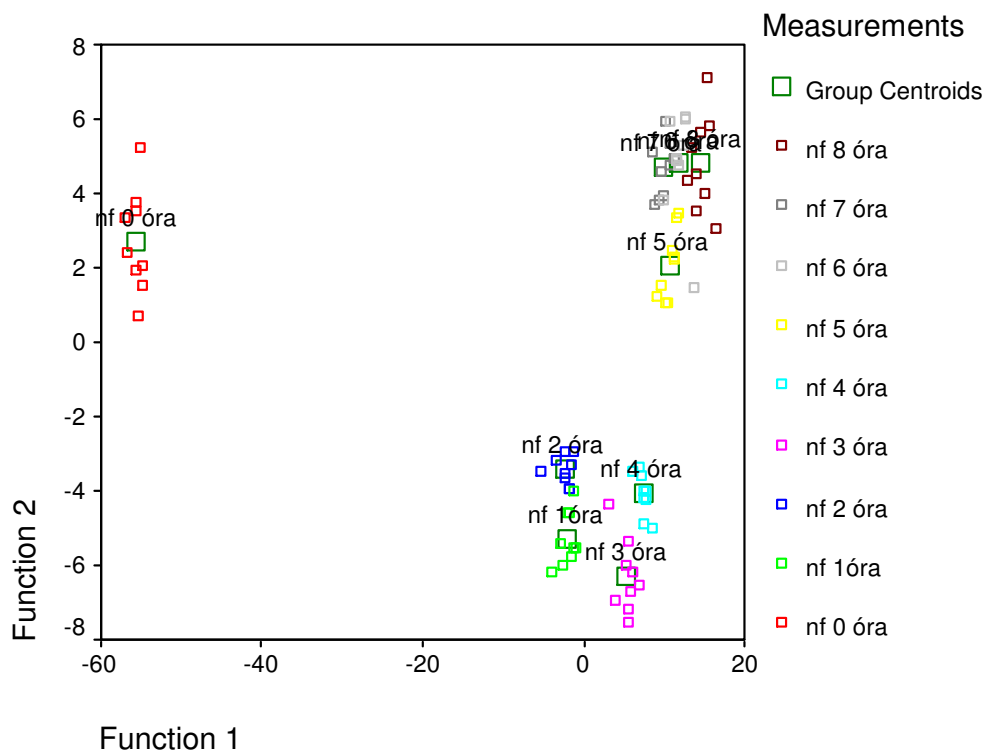
II/5. ábra Repceolaj 1-3 napos 190°C-os hevítése során vett minták elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával meghatározott CDA modell.



II/6. ábra Repceolaj 0-4 napos 190°C-os hevítése során vett minták elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával számított SRT modell keresztvalidációjával kapott tévesztési mátrix grafikus megjelenítése.

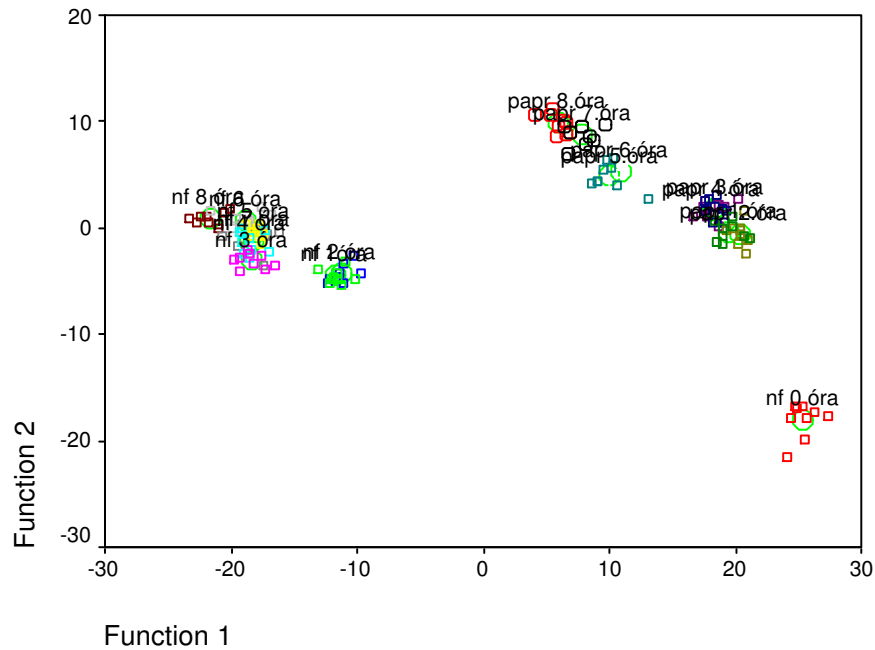


II/9. ábra Repceolaj 0-4 napos 190°C-os hevítése során vett minták PQS minőségpontjainak elhelyezkedése 2. derivált NIR spektrumaik által meghatározott PQS minőségsíkon.



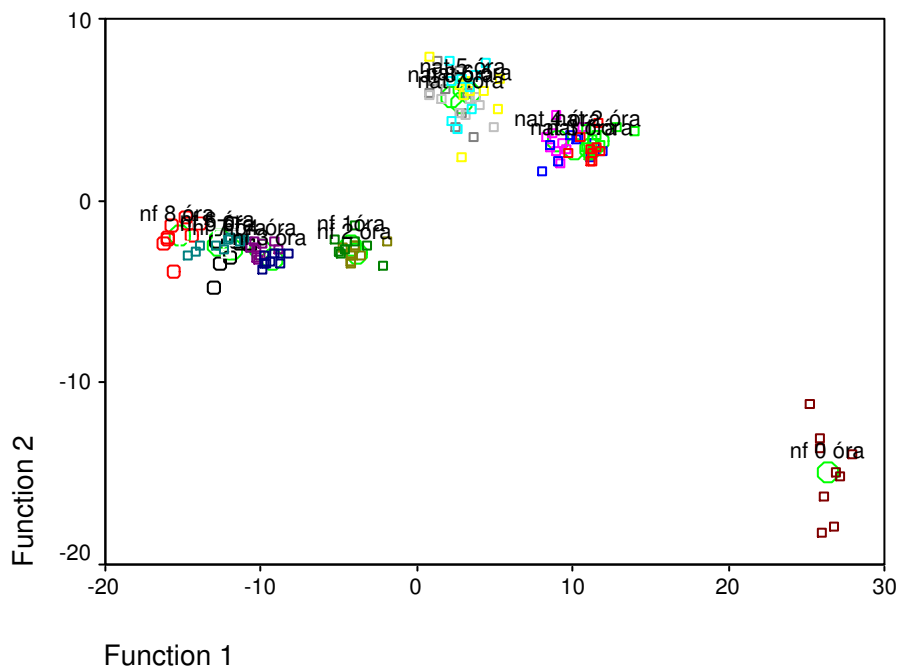
98.8% of original grouped cases correctly classified
 82.7% of cross-validated grouped cases correctly classified

II/10. ábra Napraforgóolaj 0-8 órás 190°C-os hevítése során vett minták elektronikus orr jelválaszaival elvégzett diszkriminancia analízis eredménye.



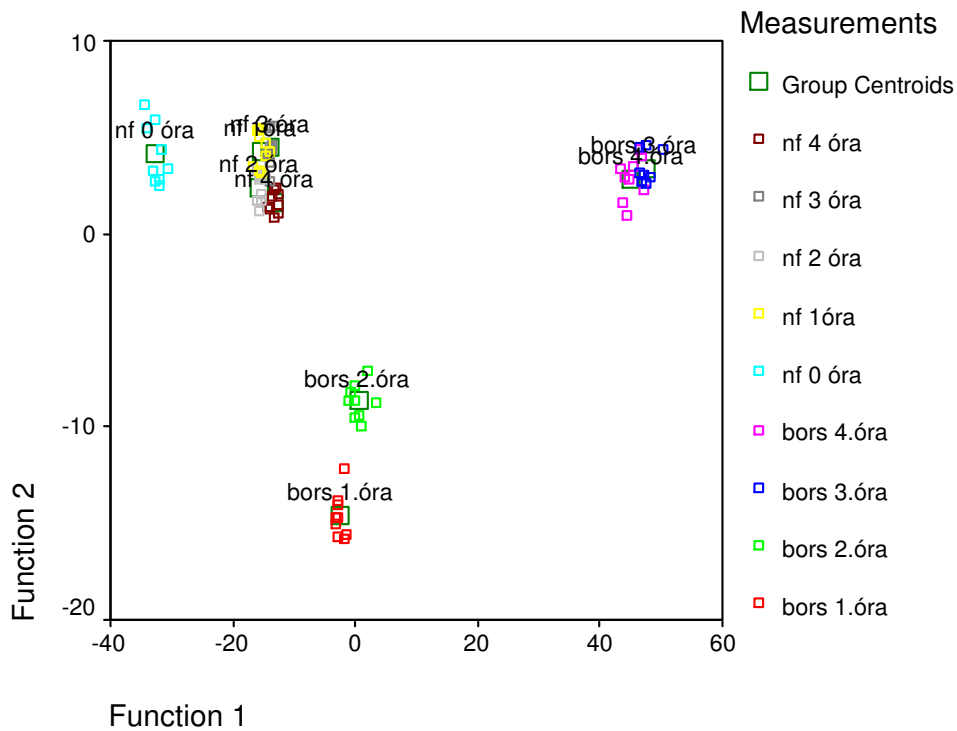
92.8% of original grouped cases correctly classified
 80.4% of cross-validated grouped cases correctly classified

II/11. ábra Paprikás nedvespanírral és panír nélkül 0-8 órán keresztül 190°C-on hevített napraforgóolaj minták elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával elvégzett diszkriminancia analízis eredménye.



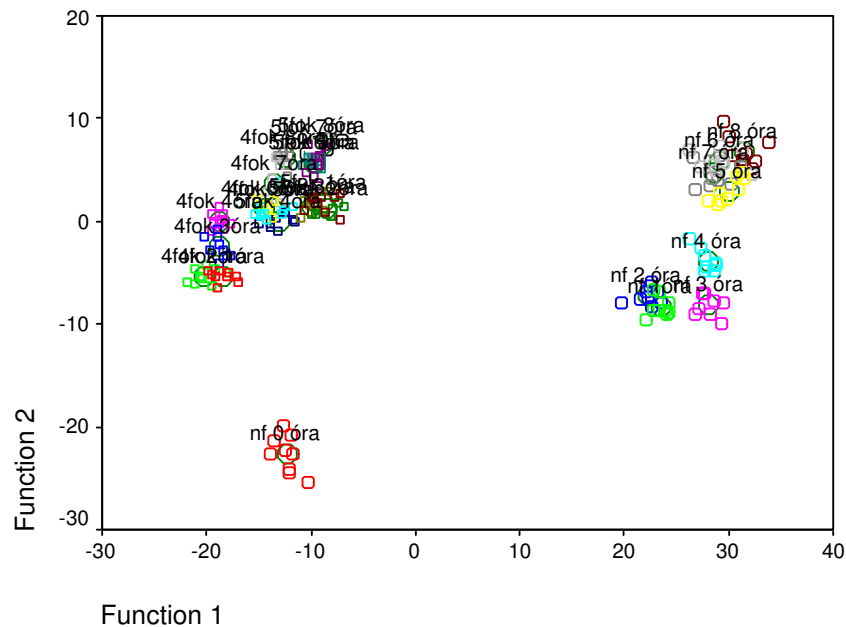
92.2% of original grouped cases correctly classified
 70.6% of cross-validated grouped cases correctly classified

II/12. ábra Natúr nedvespanírral és panír nélkül 0-8 órán keresztül 190°C-on hevített napraforgóolaj minták elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával elvégzett diszkriminancia analízis eredménye.



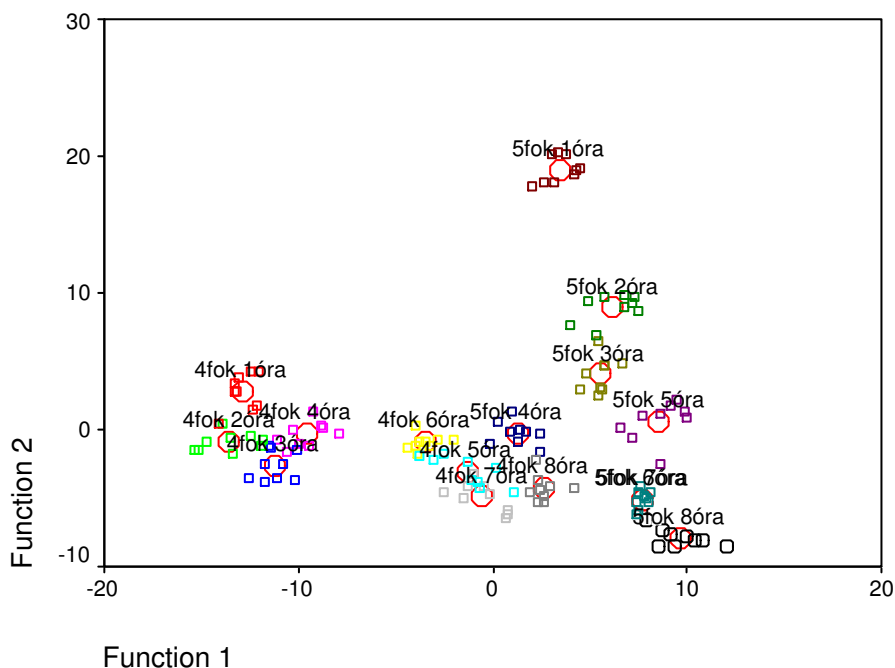
98.8% of original grouped cases correctly classified
 81.5% of cross-validated grouped cases correctly classified

II/13. ábra Borsos száraz panírral és panír nélkül 0-4 órán keresztül 190°C-on hevített napraforgóolaj minták elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával elvégzett diszkriminancia analízis eredménye.



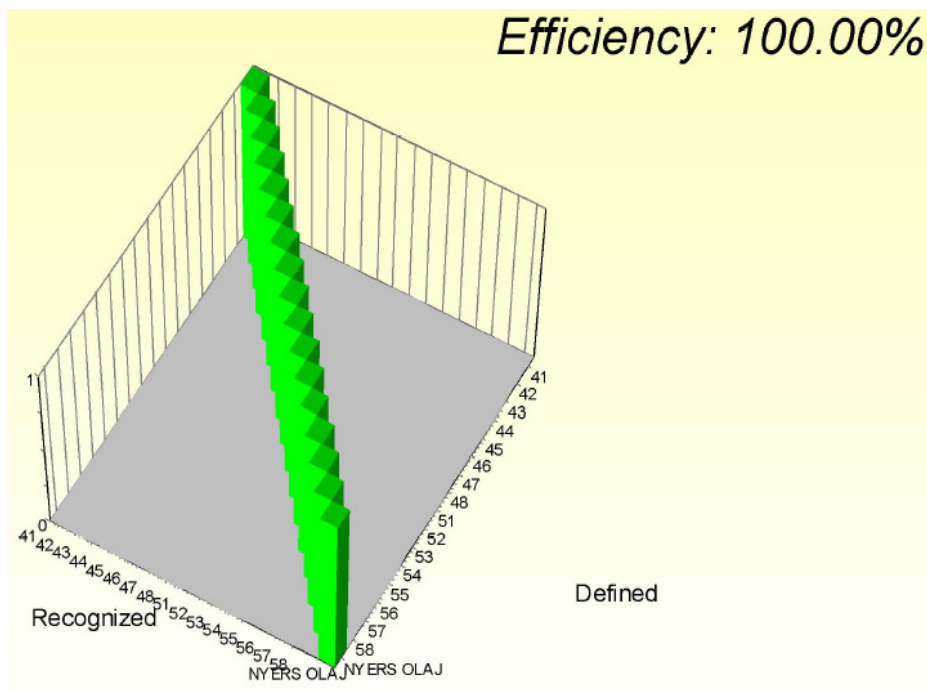
96,0% of original grouped cases correctly classified
 84,0% of cross-validated grouped cases correctly classified

II/14. ábra Fokhagymás nedvespanírokkal és panír nélkül 0-8 órán keresztül 190°C-on hevített napraforgóolaj minták elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával elvégzett diszkriminancia analízis eredménye.



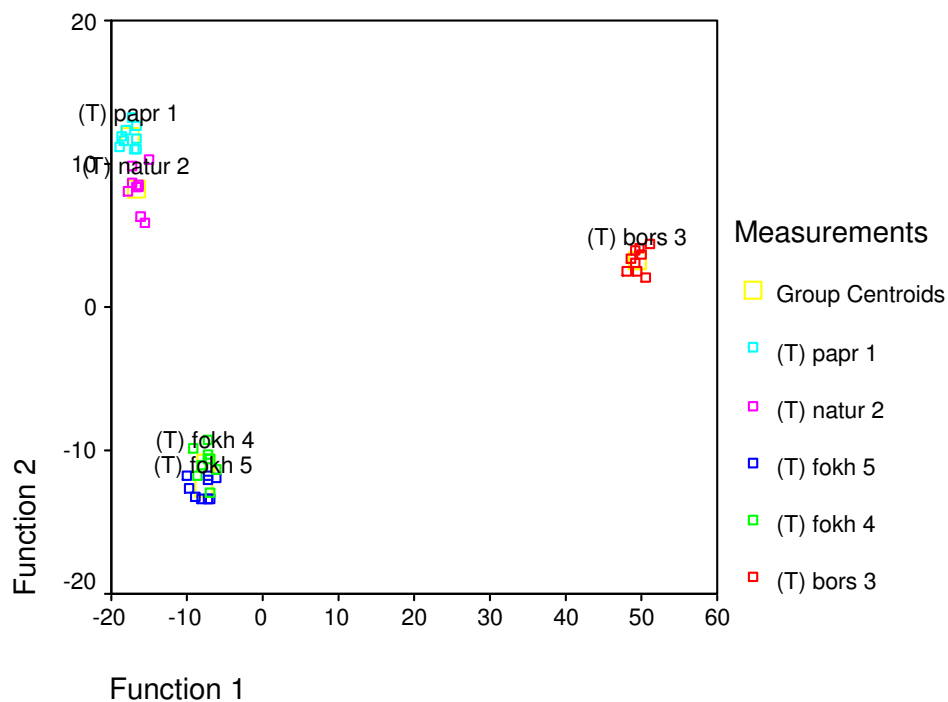
100,0% of original grouped cases correctly classified
 92,4% of cross-validated grouped cases correctly classified

II/15. ábra Fokhagymás nedvespanírokkal 0-8 órán keresztül 190°C-on hevített napraforgóolaj minták elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával elvégzett diszkriminancia analízis eredménye.



Megjegyzés: 41-48: 4-es kóddal jelölt fokhagymás tétel 1-8 órában vett mintái
 51-58: 5-ös kóddal jelölt fokhagymás tétel 1-8 órában vett mintái

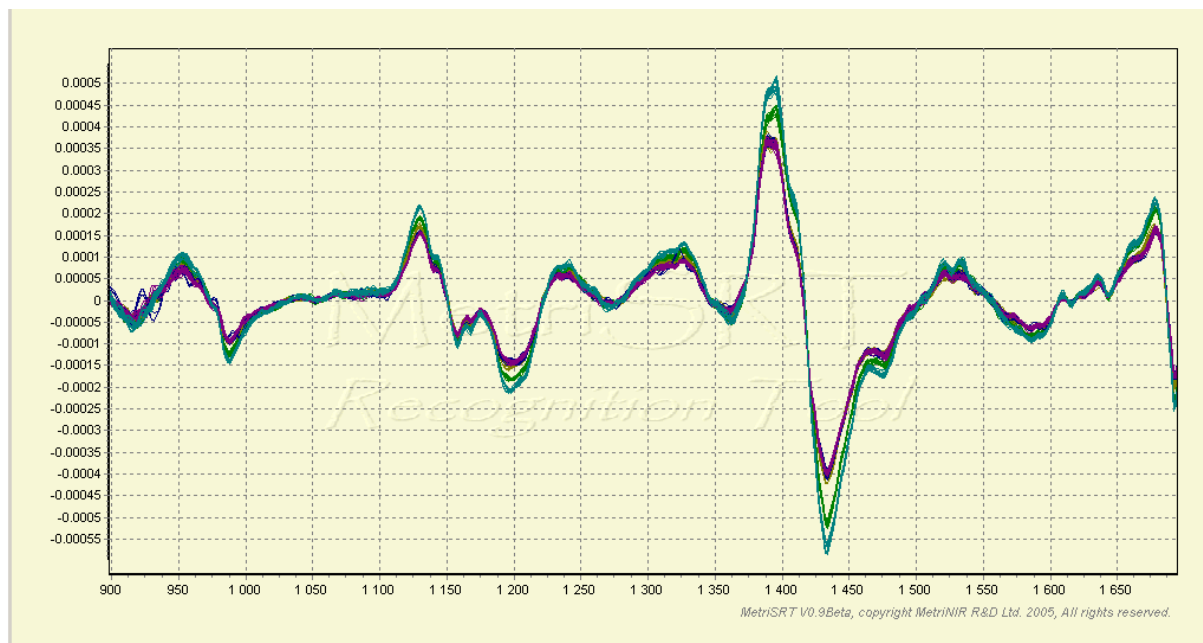
II/16. ábra A két vizsgált fokhagymás nedvespanírral 0-8 óráig 190°C-on hevített napraforgóolaj minták NIR spektrumainak vizsgálata SRT módszerrel. A keresztvalidáció tévesztési mátrixának grafikus megjelenítése.



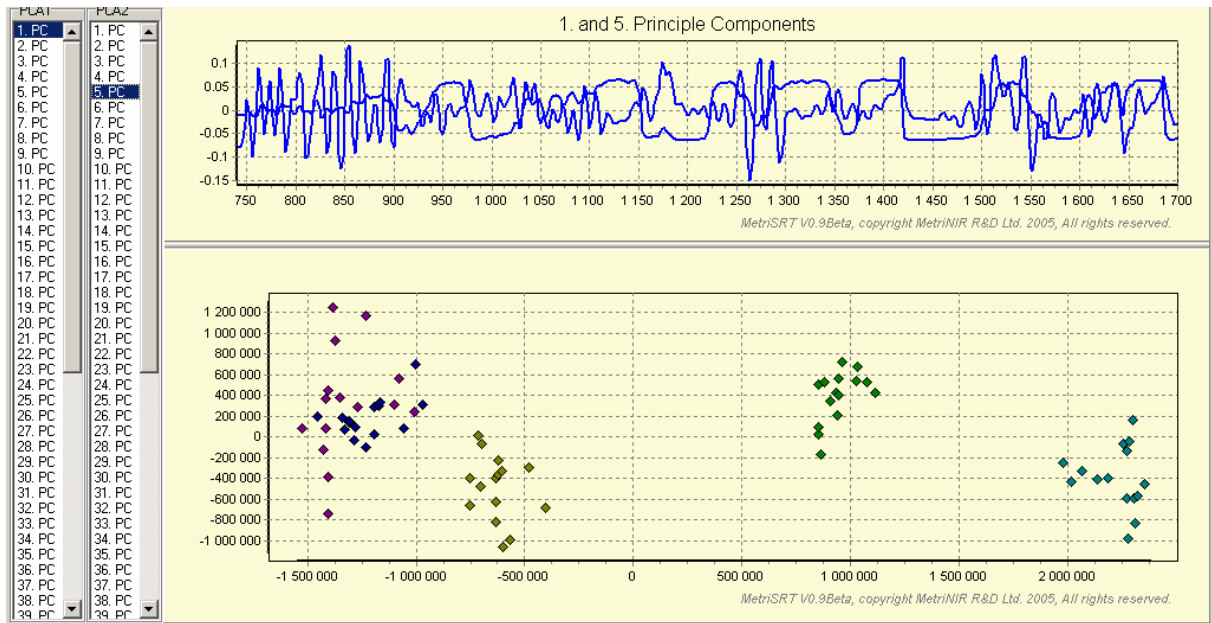
97,8% of original grouped cases correctly classified

80,0% of cross-validated grouped cases correctly classified

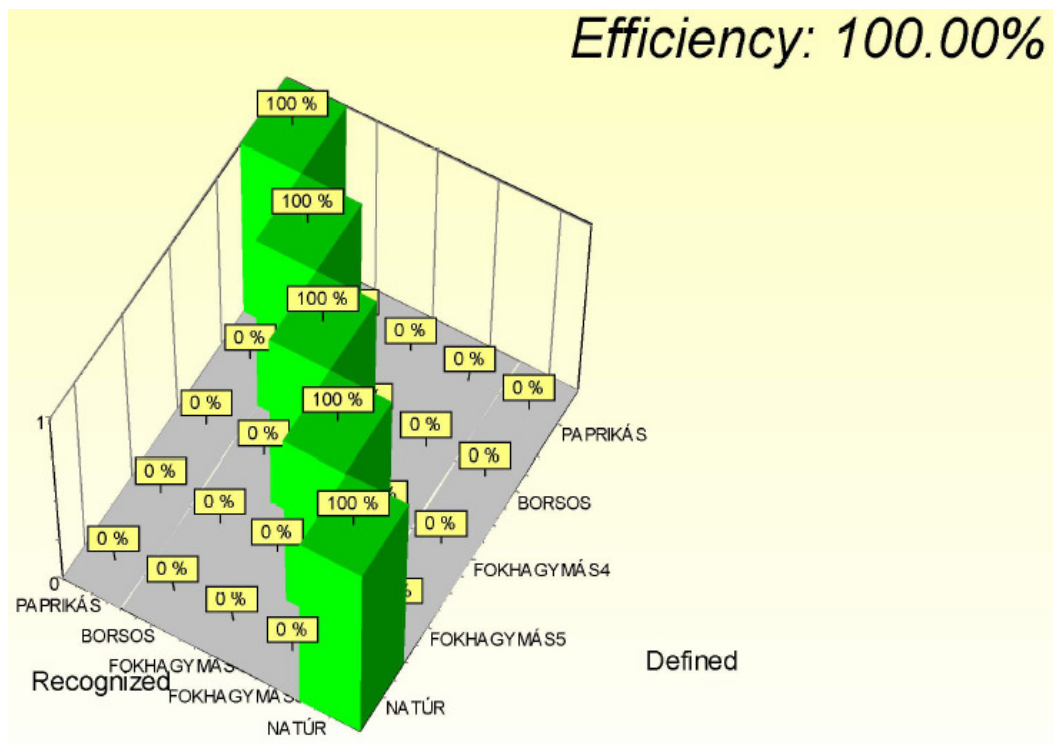
II/17. ábra A vizsgált panírpör minták (paprikás, natúr, borsos, fokhagymás) elektronikus orr jelválaszainak felhasználásával elvégzett diszkriminancia analízis eredménye.



II/18. ábra A vizsgált panírpör minták (paprikás, natúr, borsos, fokhagymás) 2. derivált közeli infravörös spektrumai.



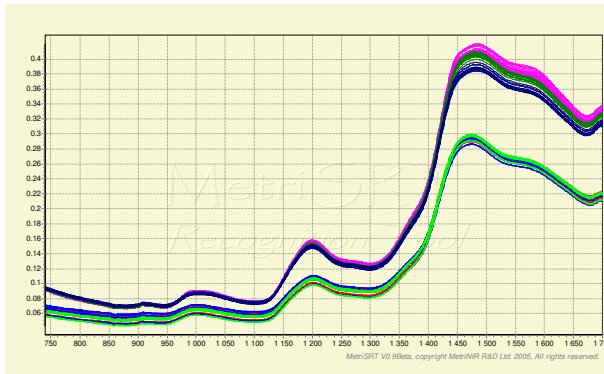
II/19. ábra A vizsgált panírpör minták (paprikás, natúr, borsos, fokhagymás) minőségpontjainak elhelyezkedése NIR spektrumaik felhasználásával meghatározott főkomponens analízis (1. és 5. főkomponens) vetítési síkon.



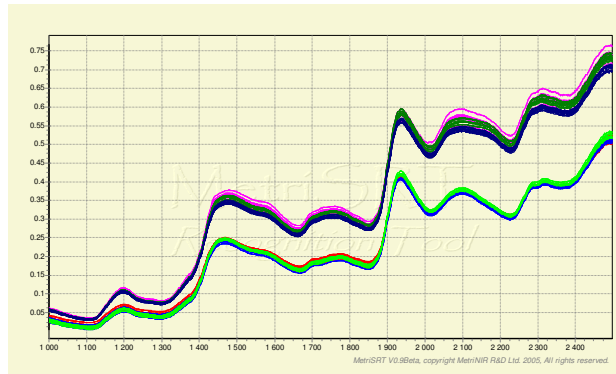
II/20. ábra A vizsgált panírpör minták (paprikás, natúr, borsos, fokhagymás) NIR spektrumainak vizsgálata SRT módszerrel. A keresztvalidáció tévesztési mátrixának grafikus megjelenítése.

III. MELLÉKLET

a. MetriNIR

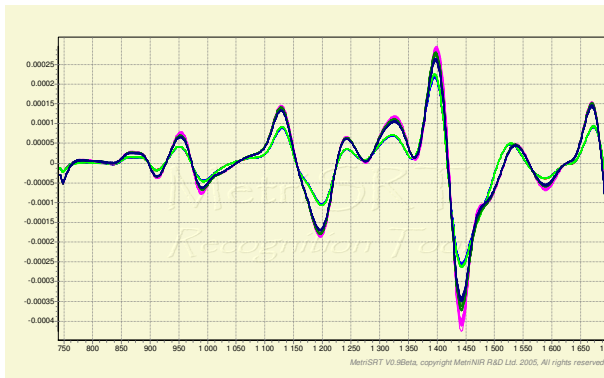


b. Spectralyzer

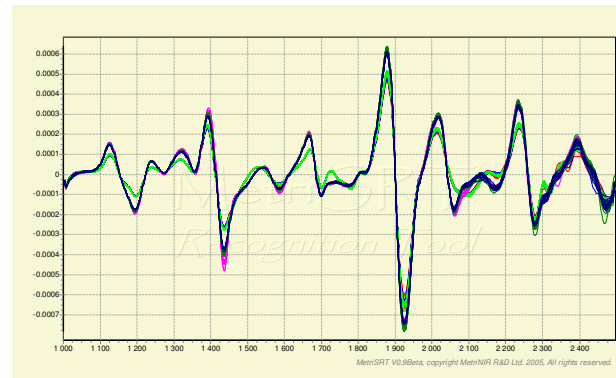


III/1.ábra A vizsgált műszerekkel rögzített NIR spektrumok

a. MetriNIR

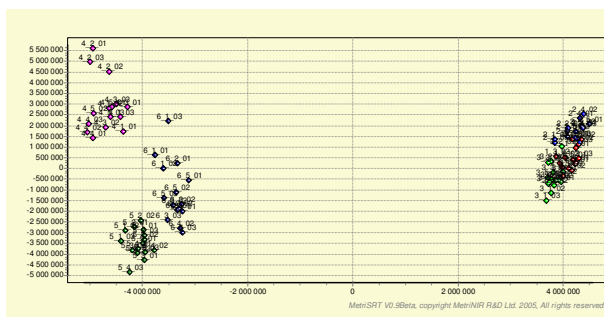


b. Spectralyzer

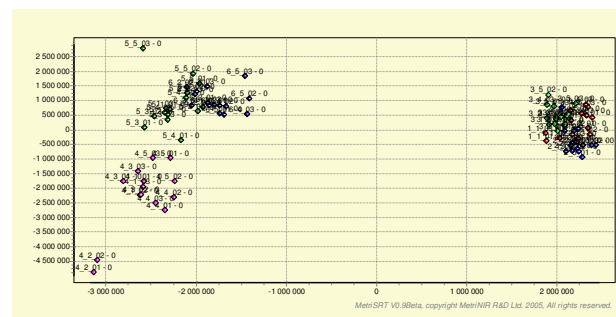


III/2.ábra A vizsgált műszerekkel rögzített NIR spektrumok 2. deriváltjai

a. MetriNIR

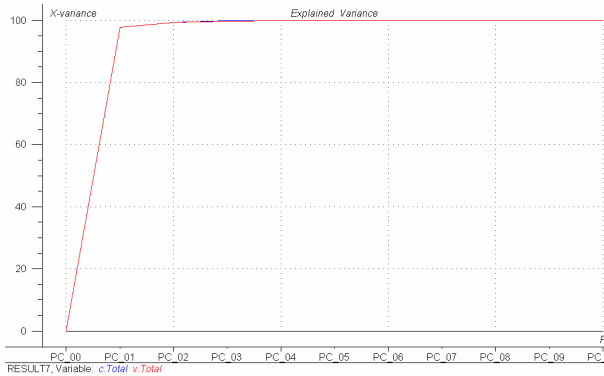


b. Spectralyzer

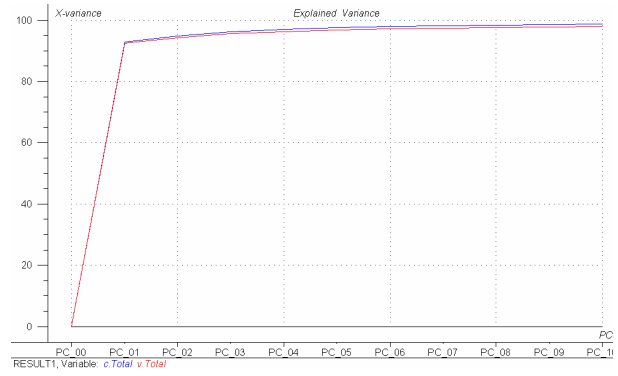


III/3.ábra Hat vizsgált panírtétel minőségpontjainak elhelyezkedése a 2. derivált NIR spektrumaik felhasználásával végzett főkomponens analízis eredményeként

a. MetriNIR

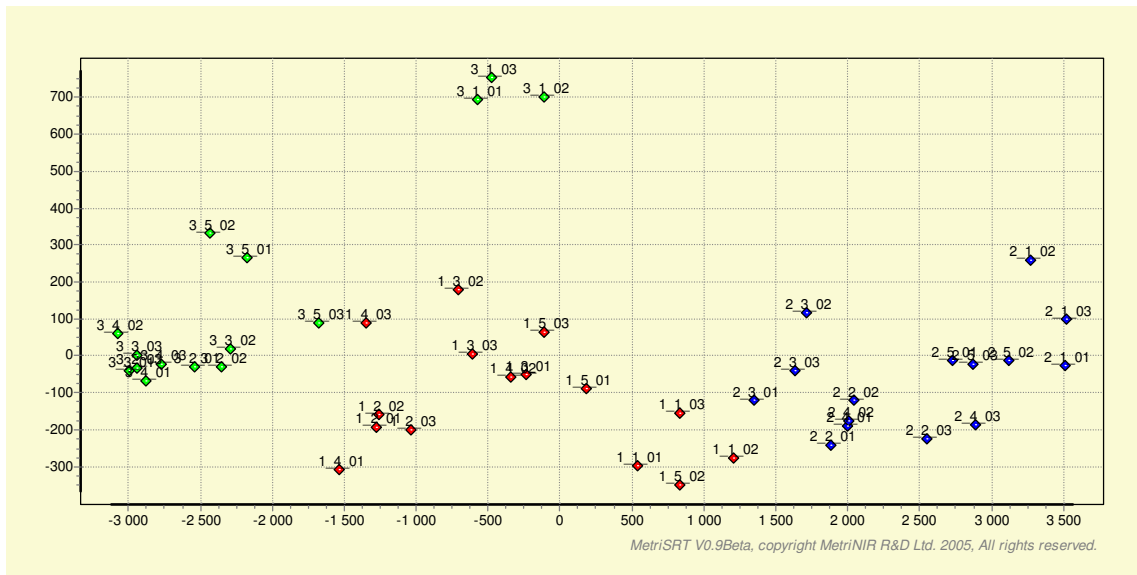


b. Spectralyzer

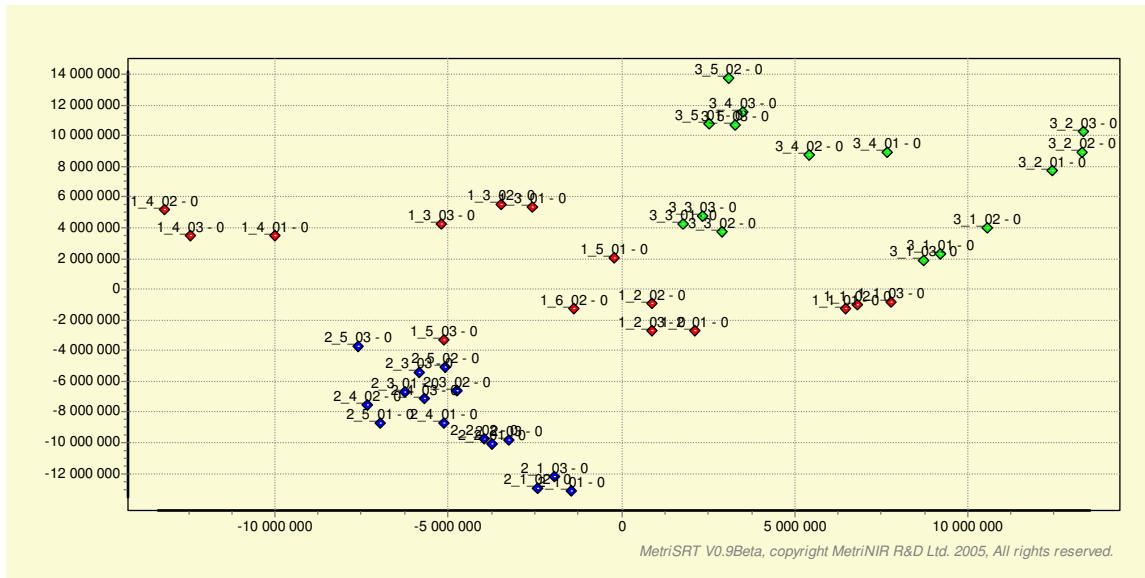


III/4.ábra A számított főkomponensek által magyarázott összvarianciák (explained variance plots)

a. MetriNIR



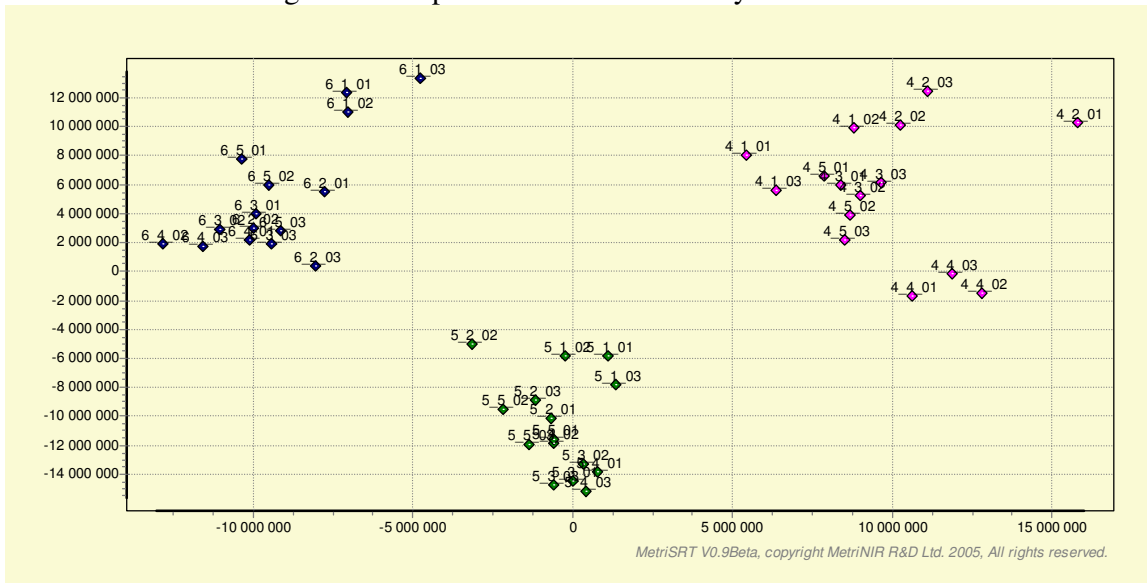
b. Spectralyzer



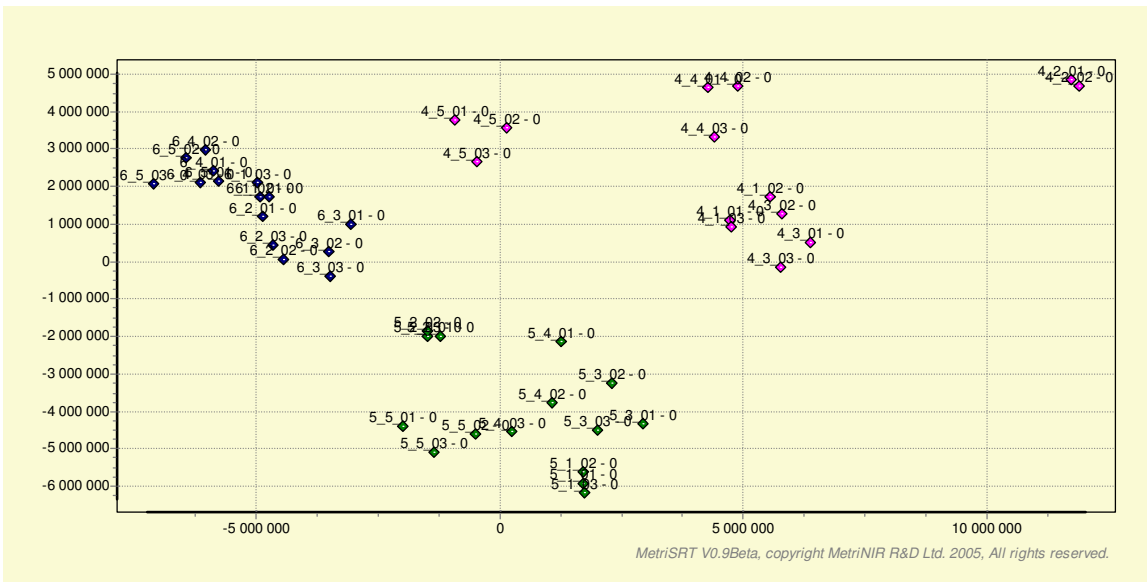
III/5.ábra 1-3 csoport minőségpontjainak elhelyezkedése a 2. derivált NIR spektrumaik felhasználásával

végzett főkomponens analízis eredményeként

a. MetriNIR



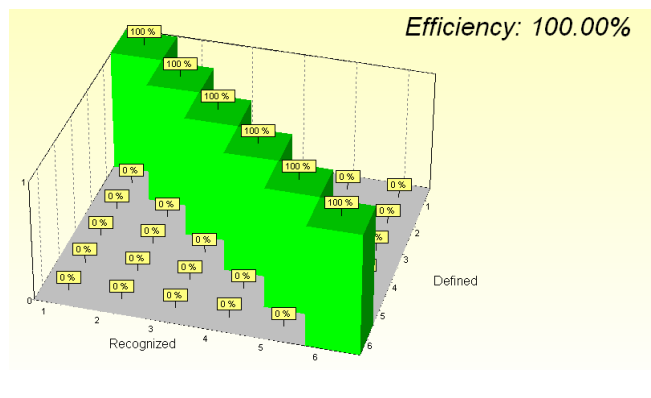
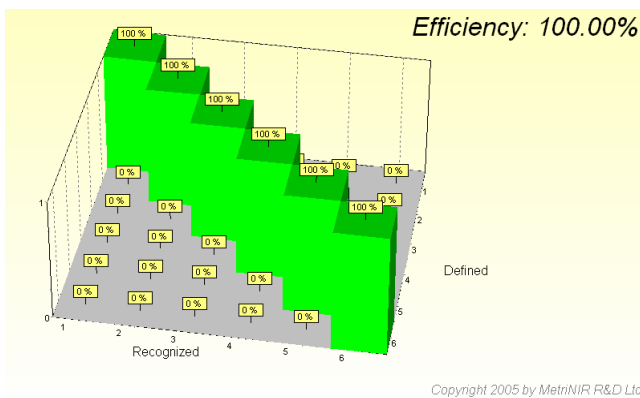
b. Spectralyzer



III/6.ábra 4-6 csoport minőségpontjainak elhelyezkedése a 2. derivált NIR spektrumaik felhasználásával végzett főkomponens analízis eredményeként

a. MetriNIR

b. Spectralyzer



III/7.ábra Az SRT tévesztési mátrix grafikus megjelenítése

a. MetriNIR

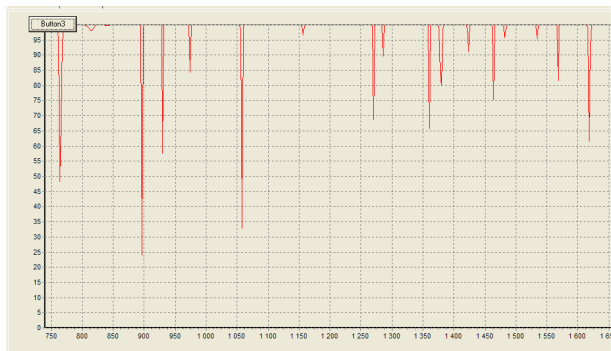
1:1	1	2	3	4	5	6
1_1_01	5508.352	-1319.495	783.114	-4.99668E+05	-9.49434E+05	-1.10032E+06
1_1_02	5561.461	-1860.440	-35.412	-5.00246E+05	-9.55076E+05	-1.10482E+06
1_1_03	5567.057	-3146.047	965.585	-4.98920E+05	-9.54436E+05	-1.10024E+06
1_2_01	5693.128	-165.223	1227.810	-4.98836E+05	-9.52654E+05	-1.09867E+06
1_2_02	5668.152	-1202.267	833.822	-4.98350E+05	-9.51074E+05	-1.10613E+06
1_2_03	5671.081	-331.717	813.017	-5.01695E+05	-9.55814E+05	-1.10595E+06
1_3_01	5559.088	474.110	446.510	-5.05566E+05	-9.68410E+05	-1.10422E+06
1_3_02	5481.934	-422.725	2569.487	-5.02663E+05	-9.53861E+05	-1.10479E+06
1_3_03	5555.221	-613.525	1344.703	-5.02554E+05	-9.50404E+05	-1.09967E+06
1_4_01	5603.442	-2757.483	84.615	-4.98257E+05	-9.55961E+05	-1.09325E+06
1_4_02	5599.802	-1773.823	-3252.937	-4.97965E+05	-9.73093E+05	-1.09777E+06
1_4_03	5467.830	-6458.083	234.249	-4.89204E+05	-9.50438E+05	-1.06896E+06
1_5_01	5633.127	1269.851	-2847.515	-5.02706E+05	-9.67699E+05	-1.11698E+06
1_5_02	5433.459	1847.701	-5452.853	-5.05433E+05	-9.73130E+05	-1.12503E+06
1_5_03	5686.641	-217.025	-619.596	-5.03625E+05	-9.66721E+05	-1.11709E+06
2_1_01	1562.851	5573.246	-9925.030	-5.09919E+05	-9.71488E+05	-1.15390E+06
2_1_02	1691.659	5379.806	-7013.864	-5.08345E+05	-9.67074E+05	-1.13862E+06
2_1_03	2095.772	5501.976	-9213.167	-5.08480E+05	-9.70573E+05	-1.13814E+06
2_2_01	1306.078	5408.406	-11623.308	-5.13784E+05	-9.75264E+05	-1.15234E+06
1:1	1	2	3	4	5	6
Maximum	5693.128	5650.581	5725.917	5293.840	5416.111	5488.154
Median	5564.259	5504.941	5610.187	5158.055	5329.627	5279.178
Mean	5579.318	5520.462	5594.069	5134.957	5301.790	5248.474
Deviance	82.099	86.529	107.140	135.305	93.507	139.763

b. Spectralyzer

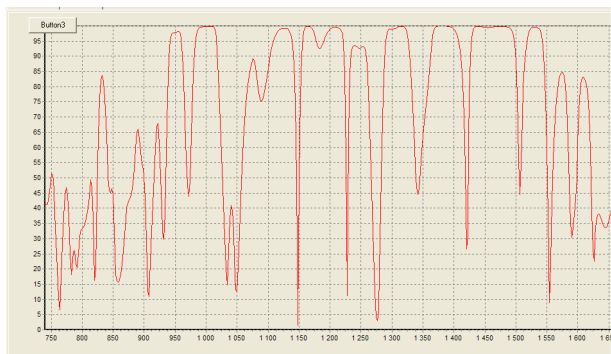
Settings	Visual	Confusion	Probability	Data		
1:1	1	2	3	4	5	6
1_1_01 - 0	7331.993	1915.018	5443.716	-3.27600E+05	-4.72616E+05	-3.78768E+05
1_1_02 - 0	7291.111	1667.194	5647.012	-3.25073E+05	-4.74881E+05	-3.80276E+05
1_1_03 - 0	7357.606	1319.323	6184.894	-3.29906E+05	-4.78993E+05	-3.81679E+05
1_2_01 - 0	7370.742	3292.145	6183.834	-3.31674E+05	-4.81365E+05	-3.95399E+05
1_2_02 - 0	7533.111	3969.122	6572.869	-3.30592E+05	-4.80747E+05	-3.93897E+05
1_2_03 - 0	7577.839	4039.970	6268.784	-3.30199E+05	-4.79717E+05	-3.95881E+05
1_3_01 - 0	7477.600	4320.248	4610.956	-3.15937E+05	-4.54419E+05	-3.94130E+05
1_3_02 - 0	7453.438	3724.197	3787.103	-3.15826E+05	-4.57629E+05	-3.98665E+05
1_3_03 - 0	7336.399	3421.493	4370.075	-3.18669E+05	-4.63744E+05	-4.02046E+05
1_4_01 - 0	6900.700	2163.304	-262.564	-3.21518E+05	-4.56986E+05	-4.14429E+05
1_4_02 - 0	6963.104	1192.891	-700.510	-3.16257E+05	-4.54929E+05	-4.11821E+05
1_4_03 - 0	7066.907	2503.009	-951.833	-3.16423E+05	-4.58552E+05	-4.15242E+05
1_5_01 - 0	7078.096	1265.666	1844.533	-3.28413E+05	-4.71786E+05	-3.98595E+05
1_5_03 - 0	6885.209	1091.077	-1335.706	-3.19402E+05	-4.65635E+05	-4.01017E+05
1_6_02 - 0	7246.137	4125.550	3998.786	-3.27597E+05	-4.85468E+05	-3.92613E+05
2_1_01 - 0	3838.693	7617.037	2206.542	-3.49270E+05	-4.95066E+05	-4.03212E+05
2_1_02 - 0	3689.836	7590.394	1977.242	-3.48590E+05	-4.95872E+05	-4.08323E+05
2_1_03 - 0	4032.036	7570.595	2674.567	-3.50512E+05	-4.96949E+05	-4.08305E+05
2_2_01 - 0	4796.788	7811.885	2516.998	-3.39925E+05	-4.84099E+05	-4.06494E+05
1:1	1	2	3	4	5	6
Maximum	7577.839	7827.065	7679.677	7259.960	7482.439	7690.675
Median	7311.552	7568.828	7422.420	6942.948	7192.420	7297.311
Mean	7257.999	7527.840	7448.283	6935.997	7195.707	7339.071
Deviance	227.153	203.551	172.559	243.180	176.087	202.138

III/8.ábra Az SRT módszer csoportbesorolási valószínűségi mérőszámai

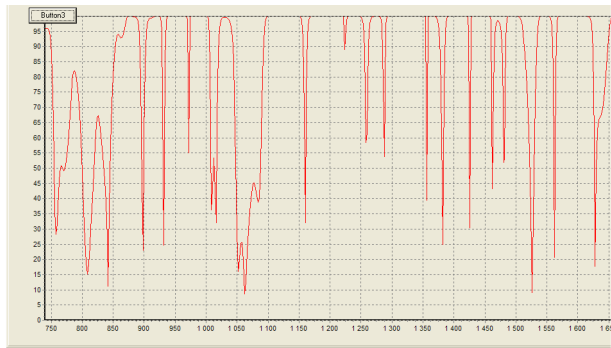
a. MetriNIR



1-6

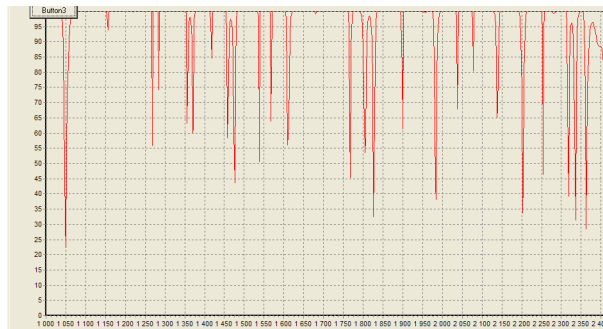


1-3

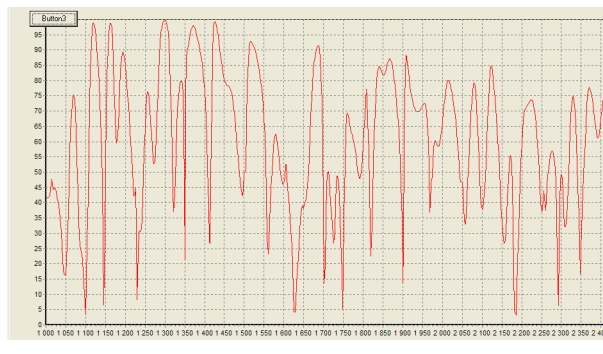


4-6

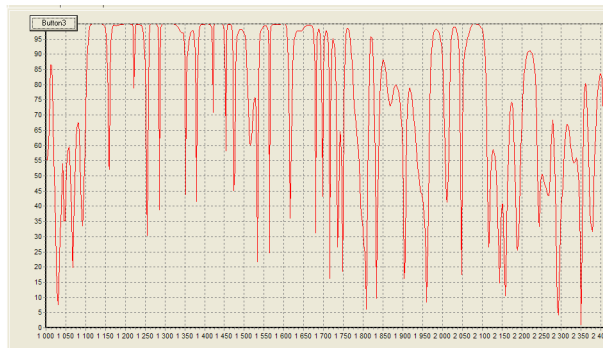
b. Spectralyzer



1-6

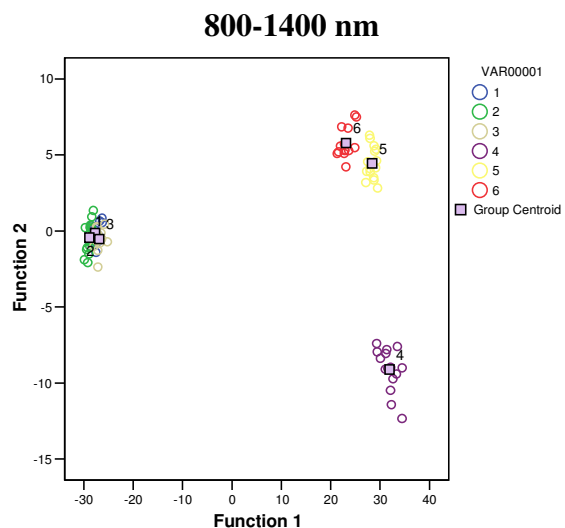


1-3

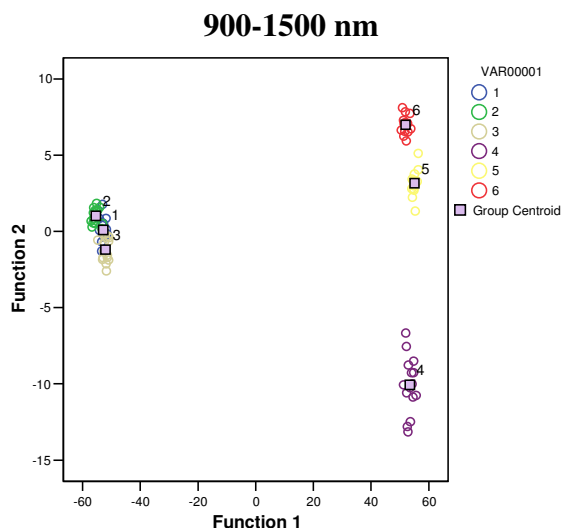


4-6

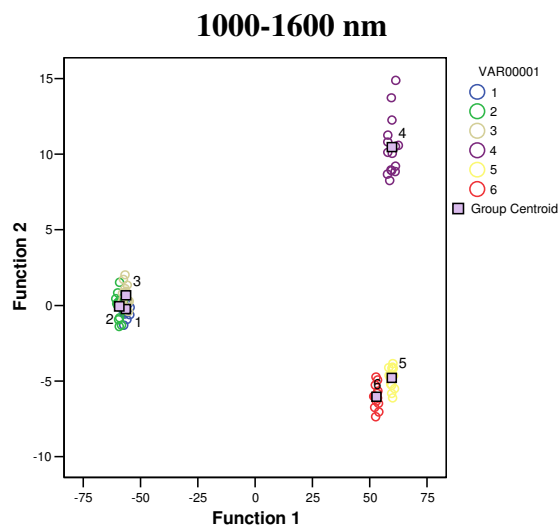
III/9.ábra Az egyes hullámhosszok szétválasztó képessége a megadott két csoport között az SRT módszer alapján



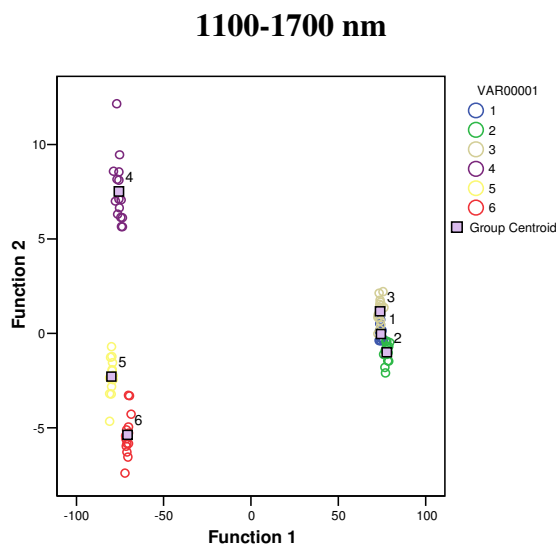
b 94.4% of original grouped cases correctly classified.
 c 84.4% of cross-validated grouped cases correctly classified.



b 98.9% of original grouped cases correctly classified.
 c 96.7% of cross-validated grouped cases correctly classified.



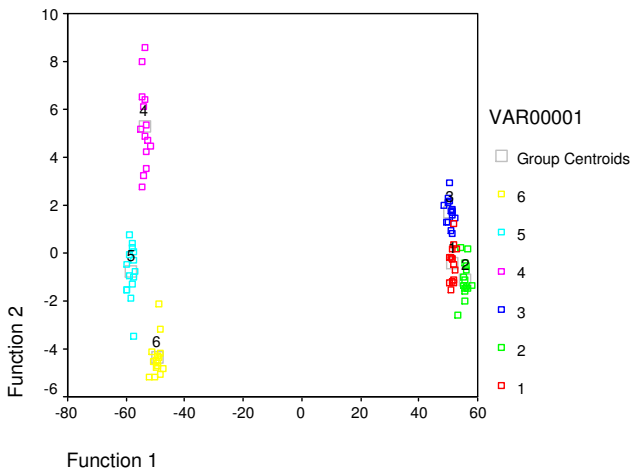
b 97.8% of original grouped cases correctly classified.
 c 95.6% of cross-validated grouped cases correctly classified.



b 97.8% of original grouped cases correctly classified.
 c 92.2% of cross-validated grouped cases correctly classified.

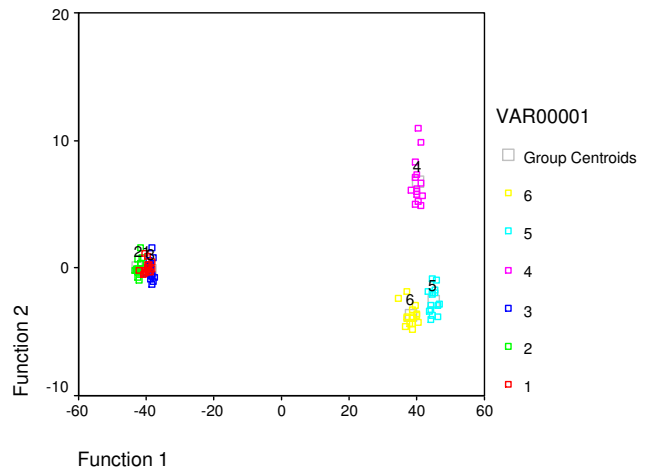
III/10.ábra Diszkriminancia-analízis eredményei MetriNIR műszer által rögzített spektrumok különböző hullámhossztartományai alapján

1000-1600 nm



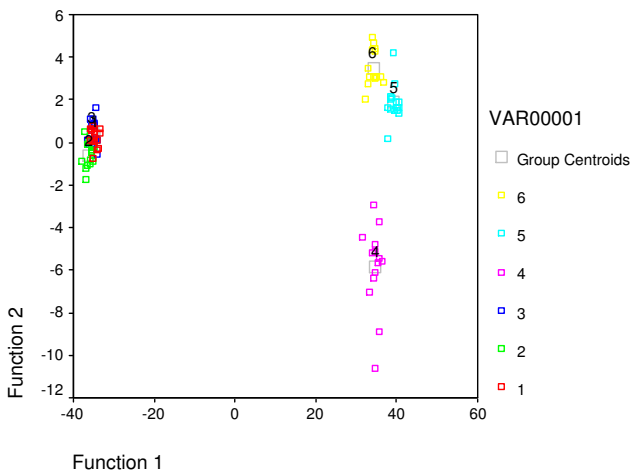
b 100.0% of original grouped cases correctly classified.
 c 100.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.

1100-1700 nm



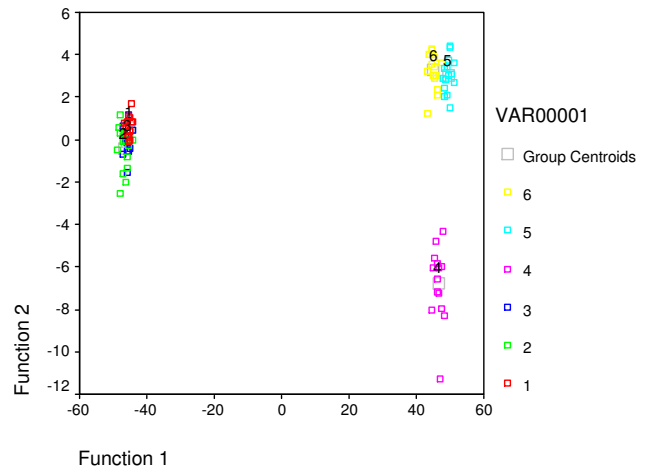
b 100.0% of original grouped cases correctly classified.
 c 96.6% of cross-validated grouped cases correctly classified.

1200-1800 nm



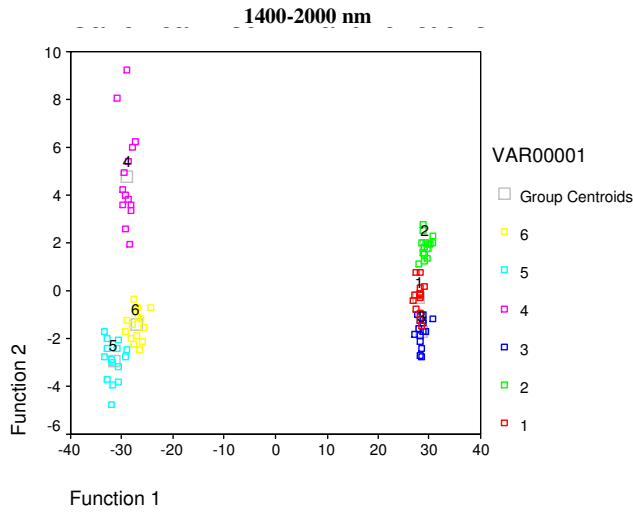
b 96.6% of original grouped cases correctly classified.
 c 92.1% of cross-validated grouped cases correctly classified.

1300-1900 nm

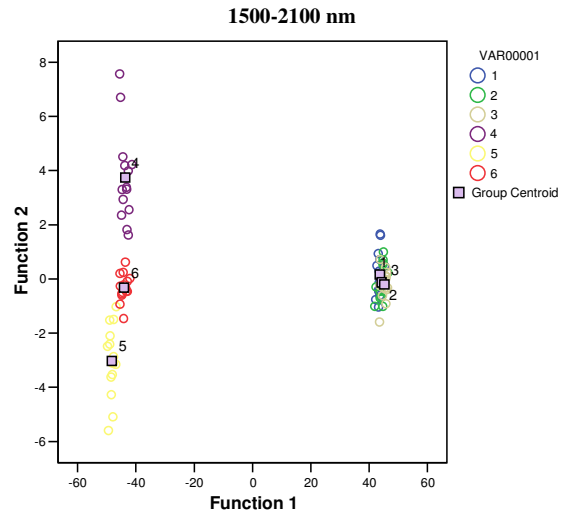


b 98.9% of original grouped cases correctly classified.
 c 96.6% of cross-validated grouped cases correctly classified.

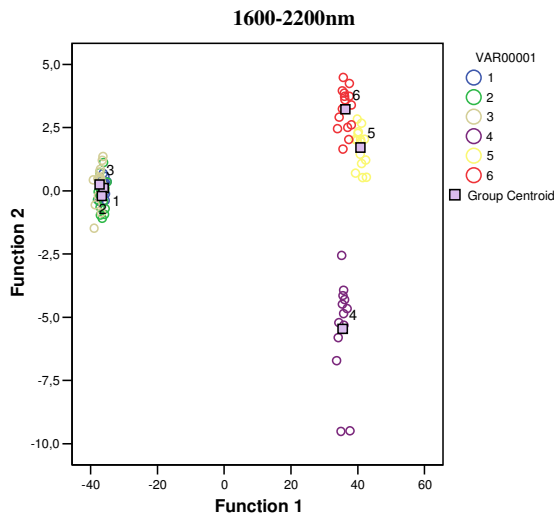
III/11/a. ábra Diszkriminancia-analízis eredményei Spectralyzer műszer által rögzített spektrumok különböző hullámhossztartományai alapján



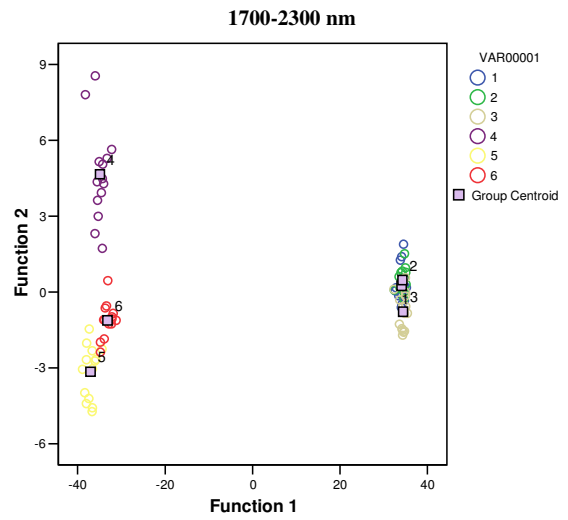
b 97.8% of original grouped cases correctly classified.
 c 95.5% of cross-validated grouped cases correctly classified.



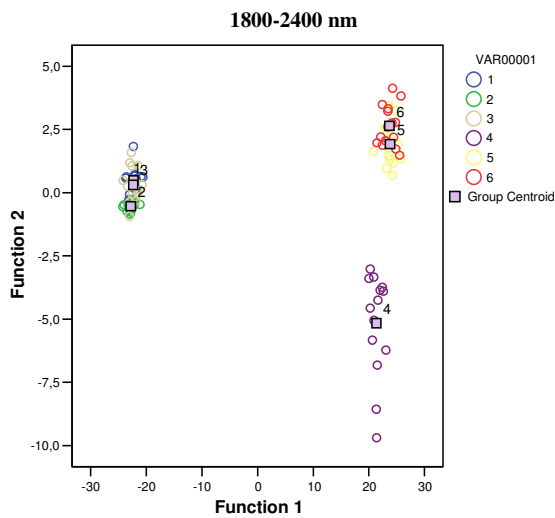
b 89.9% of original grouped cases correctly classified.
 c 84.3% of cross-validated grouped cases correctly classified.



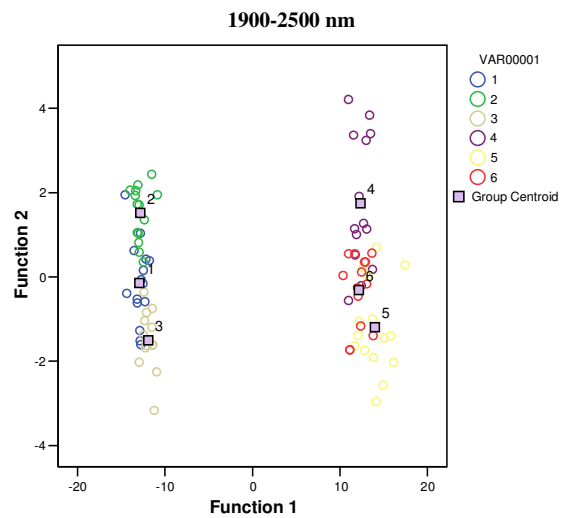
b 89.9% of original grouped cases correctly classified.
 c 76.4% of cross-validated grouped cases correctly classified.



b 86.5% of original grouped cases correctly classified.
 c 69.7% of cross-validated grouped cases correctly classified.

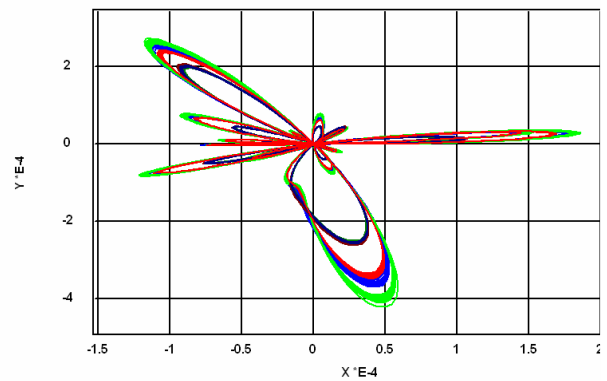
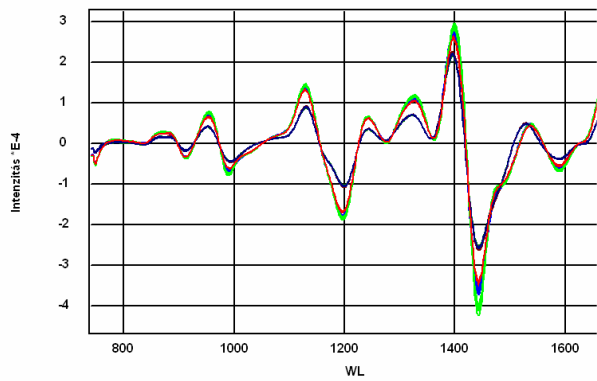


b 93.3% of original grouped cases correctly classified.
 c 69.7% of cross-validated grouped cases correctly classified.

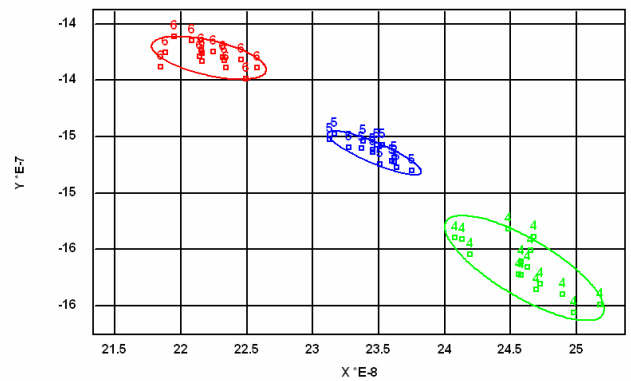
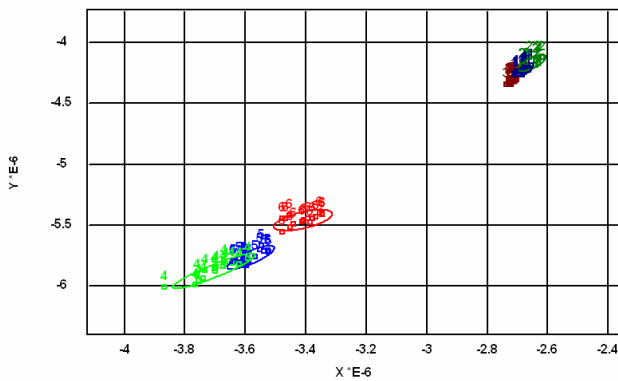


b 84.3% of original grouped cases correctly classified.
 c 77.5% of cross-validated grouped cases correctly classified.

III/11/b. ábra Diszkriminancia-analízis a Spectralyzer műszer által rögzített spektrumok különböző hullámhossztartományai alapján



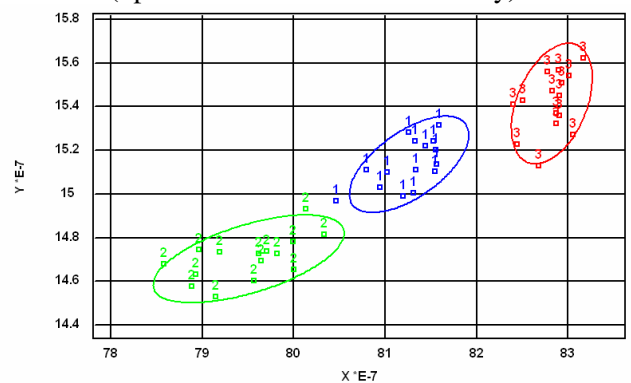
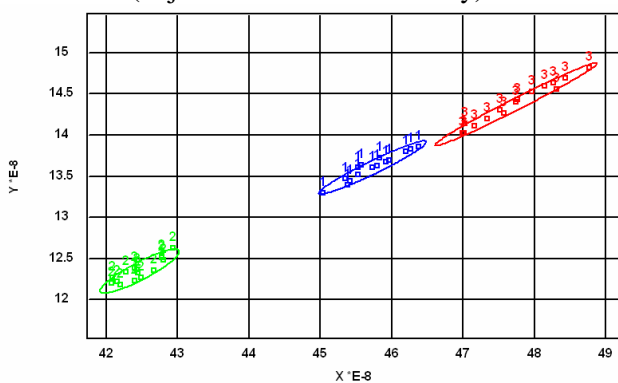
III/12.ábra A MetriNIR műszer által rögzített spektrumok 2.deriváltjai a Descartesi és a polár koordináta-rendszerben



914-962 nm

III/13.ábra A MetriNIR műszer által rögzített spektrumokból elvégzett PQS osztályozás eredménye 6 vizsgált csoport esetében (teljes hullámhossztartomány)

III/14.ábra A MetriNIR műszer által rögzített spektrumokból elvégzett PQS osztályozás eredménye 4-6 vizsgált csoport esetében (optimális hullámhossz tartomány)

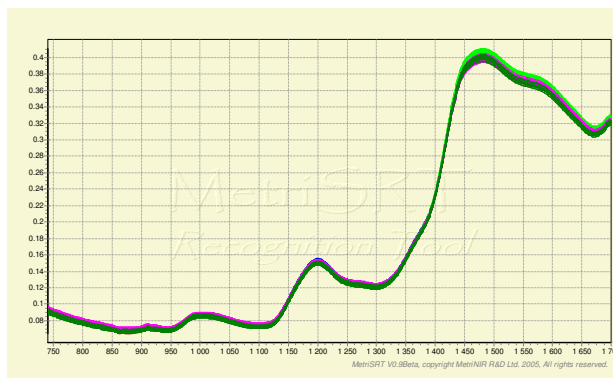


1146-1174 nm

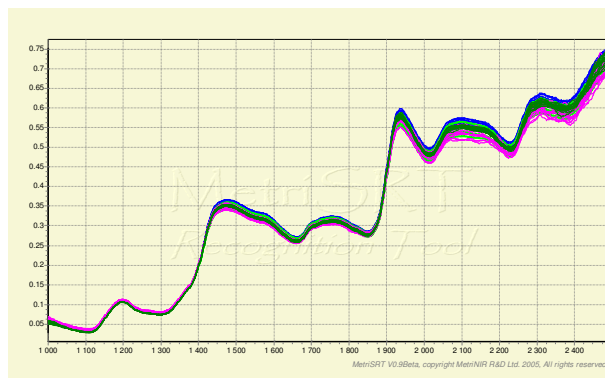
830-1386 nm

III/15.ábra A MetriNIR műszer által rögzített spektrumokból elvégzett PQS osztályozás eredménye 4-6 vizsgált csoport esetében (optimális hullámhossz tartományok)

a. MetriNIR

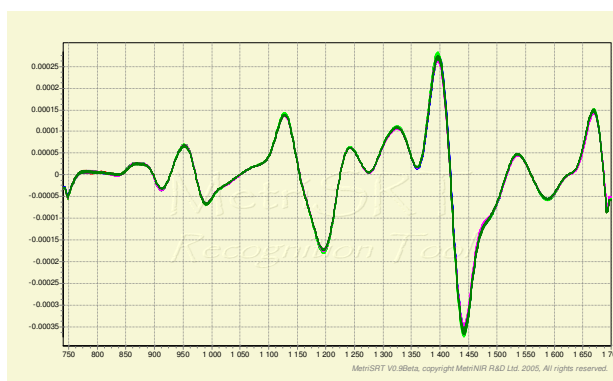


b. Spectralyzer

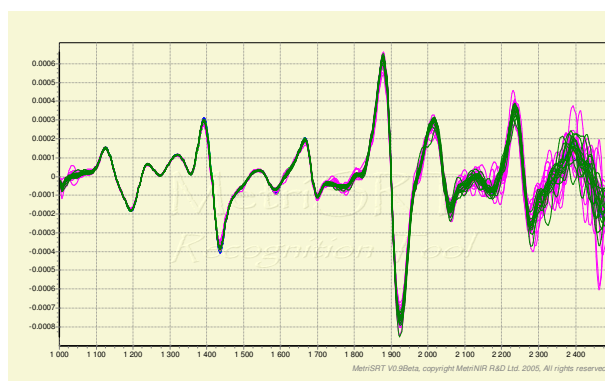


III/16.ábra A vizsgált műszerekkel rögzített NIR spektrumok

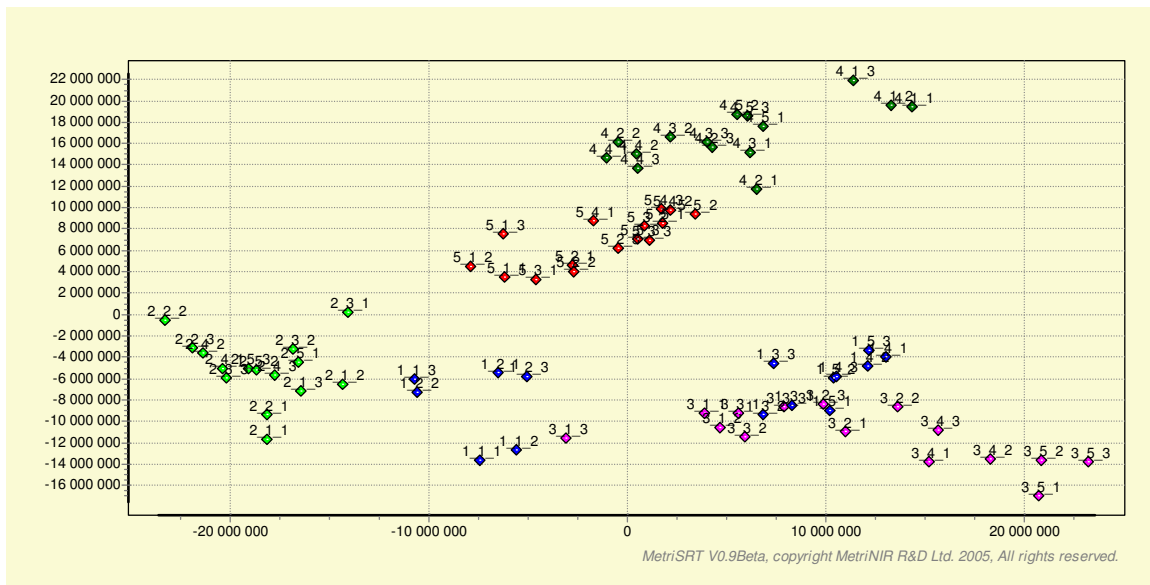
a. MetriNIR



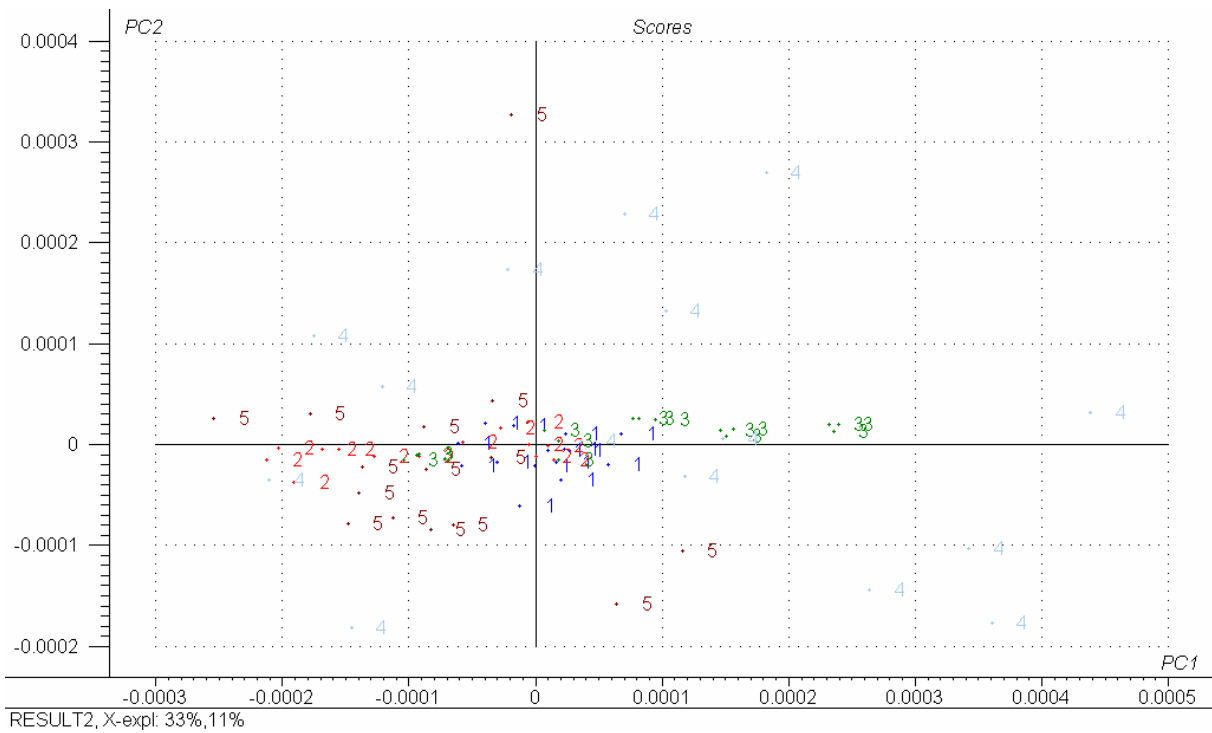
b. Spectralyzer



III/17.ábra A vizsgált műszerekkel rögzített NIR spektrumok 2. deriváltjai

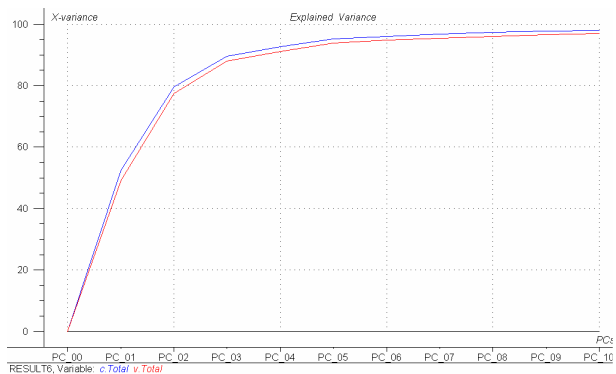


III/18. ábra Az öt tárolási időpont vizsgálata főkomponens-analízissel (MetriNIR)

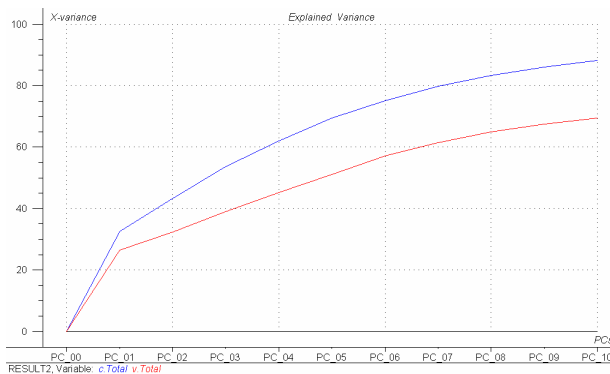


III/19. ábra Az öt tárolási időpont vizsgálata főkomponens-analízissel (Spectralyzer)

a. MetriNIR

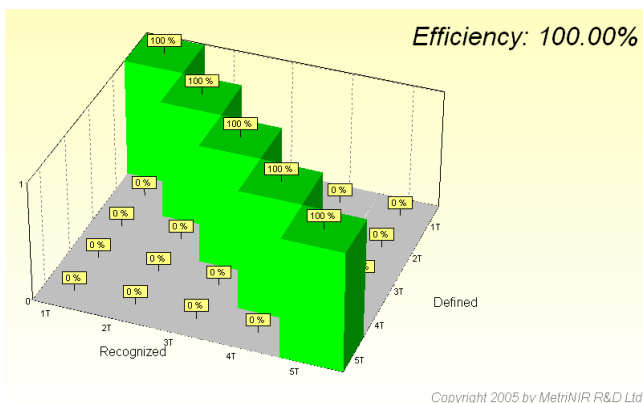


b. Spectralyzer

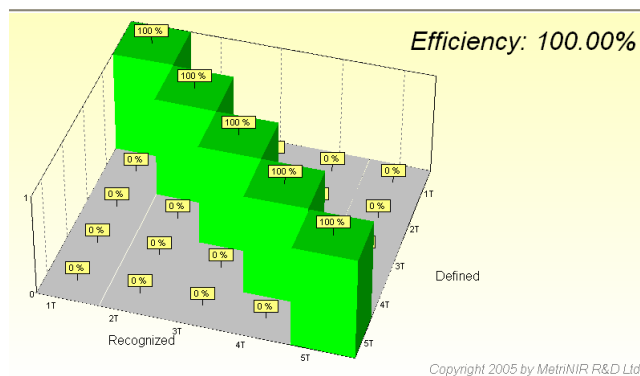


III/20. ábra A számított főkomponensek által magyarázott összvarianciák (explained variance plots)

a. MetriNIR

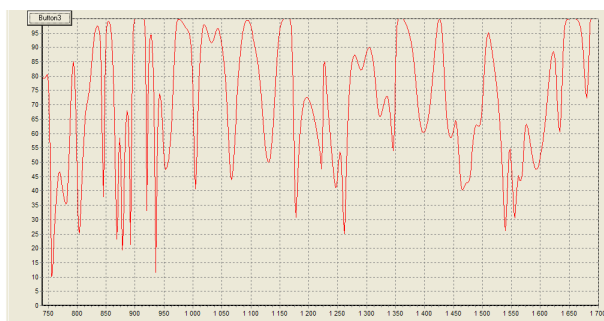


b. Spectralyzer

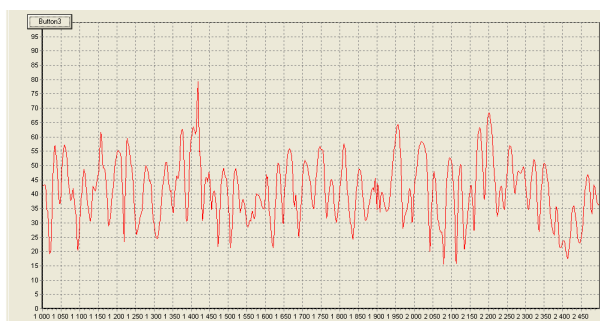


III/21.ábra Az SRT tévesztési mátrix grafikus megjelenítése

a. MetriNIR



b. Spectralyzer



III/22. ábra Az egyes hullámhosszok szétválasztó képessége a az 1. és az 5. mintavételi időpont között az SRT módszer alapján

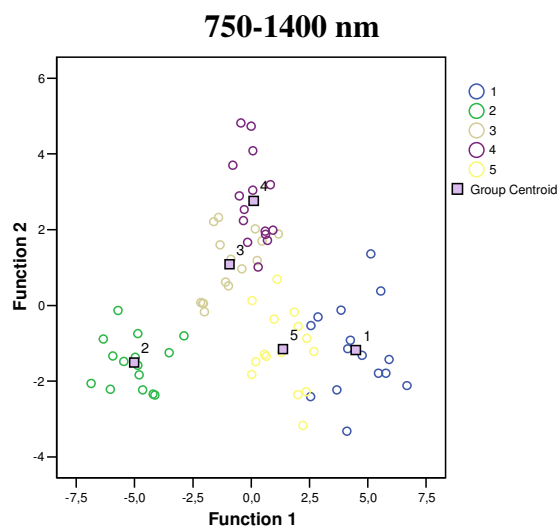
a. MetriNIR

1:1	1T	2T	3T	4T	5T
1_1_1	5003.716	-2860.888	-22229.572	-19412.756	-9002.046
1_1_2	5097.944	-3351.697	-19027.232	-17813.634	-9527.995
1_1_3	5077.940	-414.069	-17771.221	-13904.749	-4957.863
1_2_1	5183.629	-132.181	-15462.663	-13900.294	-6573.854
1_2_2	5118.630	166.196	-14676.481	-12872.644	-5442.725
1_2_3	5158.969	-2354.403	-14808.070	-10249.923	-4333.727
1_3_1	5242.519	-9875.917	-16482.745	-9370.875	-6534.126
1_3_2	5281.409	-9273.570	-16244.354	-8241.235	-5396.424
1_3_3	5295.228	-8544.973	-17043.008	-5971.341	-4315.994
1_4_1	5049.550	-12120.179	-12734.592	-7386.463	-12023.112
1_4_2	5204.506	-11624.892	-14562.411	-7110.824	-8187.864
1_4_3	5307.320	-10344.937	-12597.736	-5820.461	-7947.962
1_5_1	5229.027	-9711.577	-11233.780	-10098.059	-8676.397
1_5_2	5164.992	-11776.591	-10772.135	-3948.259	-4464.838
1_5_3	5127.686	-13871.266	-10603.373	-3053.247	-4905.127
2_1_1	-6401.695	5349.009	-469.879	-20498.927	-17392.278
2_1_2	-6319.580	5384.530	-414.663	-15001.086	-15865.930
2_1_3	-6020.852	5604.903	-1499.120	-16466.089	-17174.377
2_2_1	-5821.977	5400.751	-1533.539	-20060.238	-17462.443
1:1	1T	2T	3T	4T	5T
Maximum	5307.320	5617.942	5373.716	5335.876	5604.207
Median	5161.981	5431.145	5258.500	5192.394	5462.208
Mean	5169.538	5432.751	5247.532	5187.892	5450.239
Deviance	91.600	120.719	130.699	96.622	106.908

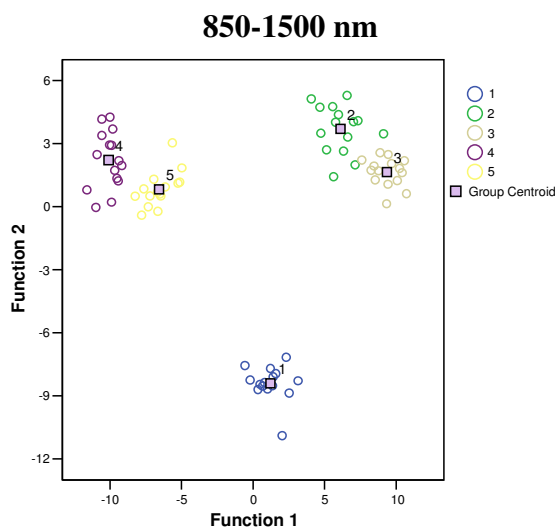
b. Spectralyzer

1:1	1T	2T	3T	4T	5T
1_1_1 - 0	7183.810	5073.117	-1355.758	6163.855	6521.234
1_1_2 - 0	7133.507	4358.773	-3047.956	6215.703	6609.365
1_1_3 - 0	7228.140	3721.844	-2908.091	6264.525	6554.220
1_2_1 - 0	7242.646	5035.521	1345.680	6115.068	6452.569
1_2_2 - 0	7333.904	5158.857	162.909	6268.123	6476.116
1_2_3 - 0	7467.040	5717.237	2316.558	6264.512	6673.405
1_3_1 - 0	7446.764	5750.424	3534.475	6271.650	6646.821
1_3_2 - 0	7270.905	4896.249	-2222.294	6337.942	6529.607
1_3_3 - 0	7358.674	5277.389	2801.822	6369.981	6515.116
1_4_1 - 0	7622.304	5927.700	3408.874	6234.996	6715.567
1_4_2 - 0	7383.199	5426.476	2268.149	6214.639	6688.821
1_4_3 - 0	7416.368	5234.196	1227.335	6246.918	6697.220
1_5_1 - 0	7402.663	5889.424	3684.769	6071.331	6507.760
1_5_2 - 0	7512.823	4656.997	567.736	6232.882	6648.781
1_5_3 - 0	7372.081	4272.675	1513.609	6290.584	6708.418
2_1_1 - 0	-529.027	6971.701	2942.327	5275.894	3761.383
2_1_2 - 0	-855.197	6881.763	-804.299	5327.414	3478.446
1:1	1T	2T	3T	4T	5T
Maximum	7622.304	7296.919	7424.485	6268.741	6628.692
Median	7365.377	7054.038	7051.476	6040.501	6565.797
Mean	7358.322	7089.353	7101.809	6069.254	6469.870
Deviance	130.632	151.231	183.575	106.917	159.772

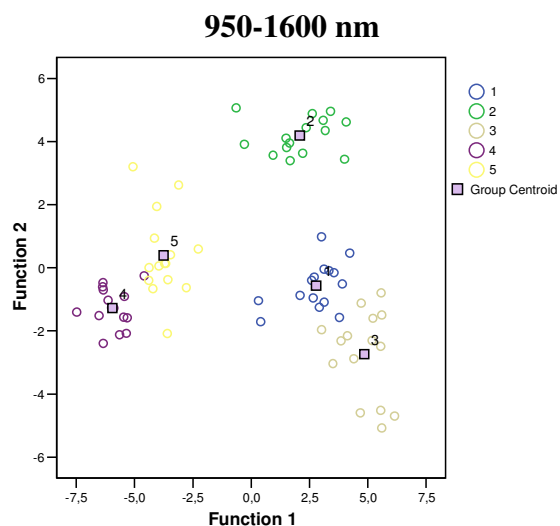
III/23.ábra Az SRT módszer csoportbesorolási valószínűségi mérőszámai



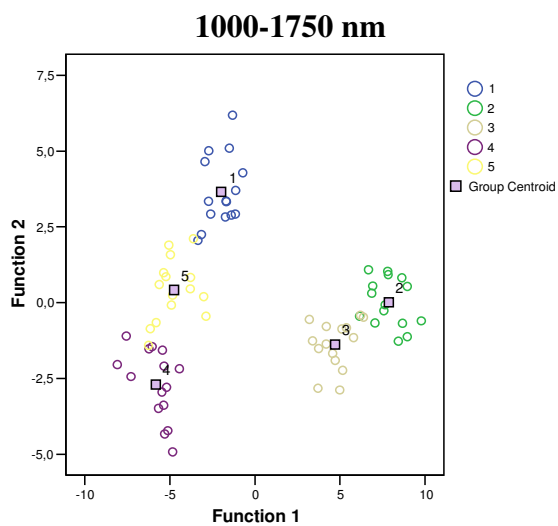
b 98.7% of original grouped cases correctly classified.
 c 92.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.



b 100.0% of original grouped cases correctly classified.
 c 100.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.

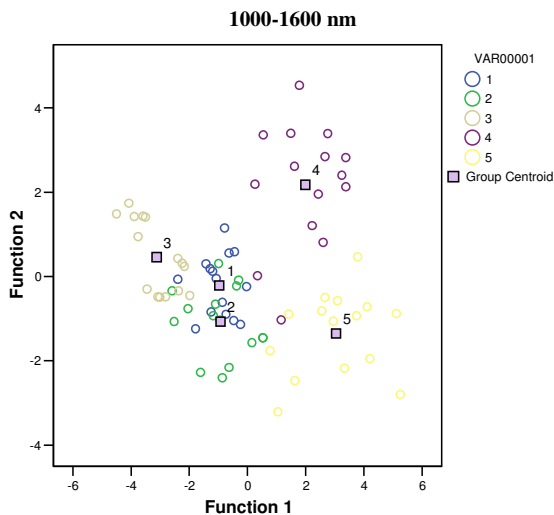


b 98.7% of original grouped cases correctly classified.
 c 97.3% of cross-validated grouped cases correctly classified.

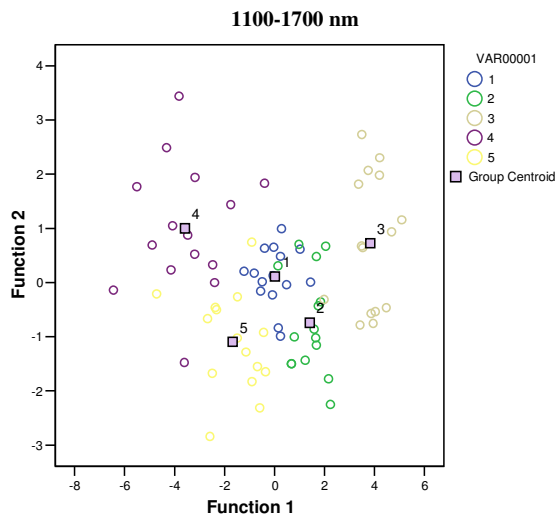


b 100.0% of original grouped cases correctly classified.
 c 100.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.

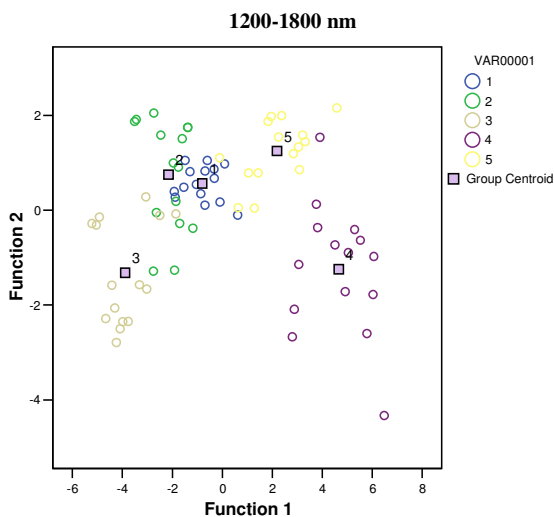
III/24. ábra Diszkriminancia-analízis eredményei MetriNIR műszer által rögzített spektrumok különböző hullámhossztartományai alapján



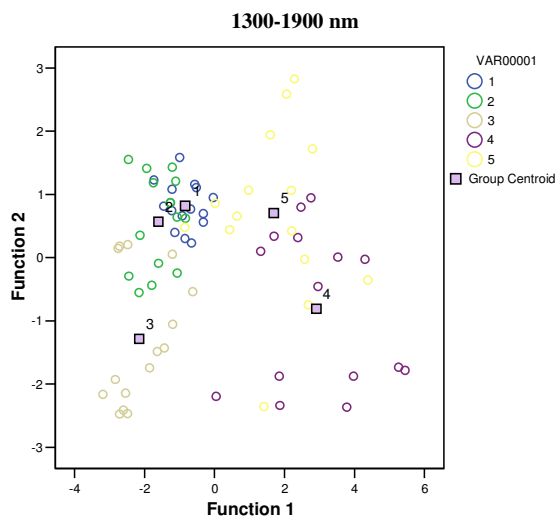
b 84.0% of original grouped cases correctly classified.
c 68.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.



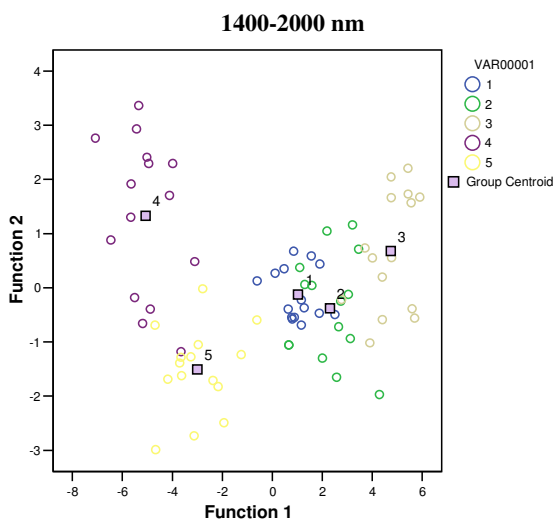
b 86.7% of original grouped cases correctly classified.
c 70.7% of cross-validated grouped cases correctly classified.



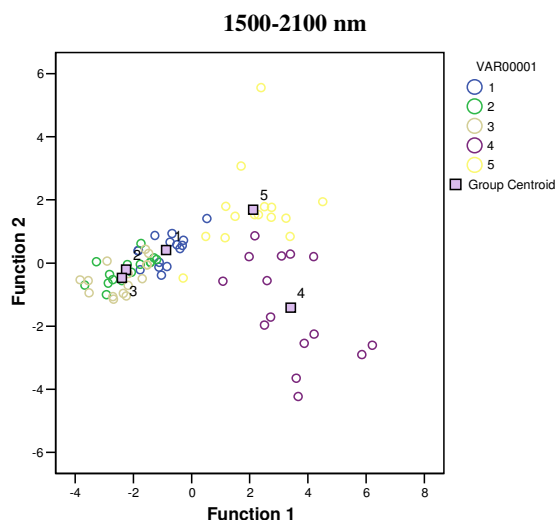
b 89.3% of original grouped cases correctly classified.
c 72.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.



b 68.0% of original grouped cases correctly classified.
c 56.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.



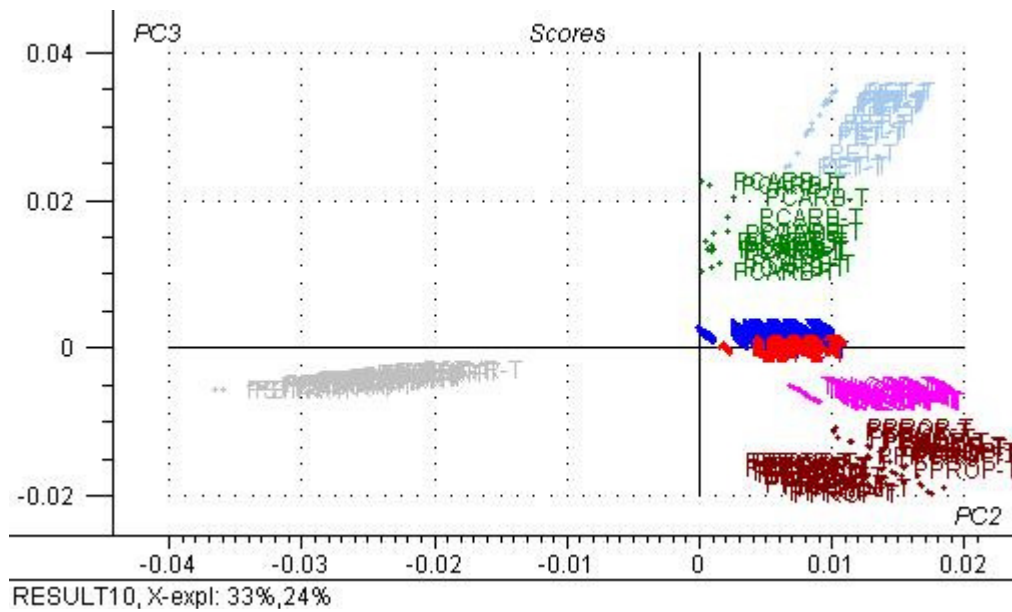
b 92.0% of original grouped cases correctly classified.
c 72.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.



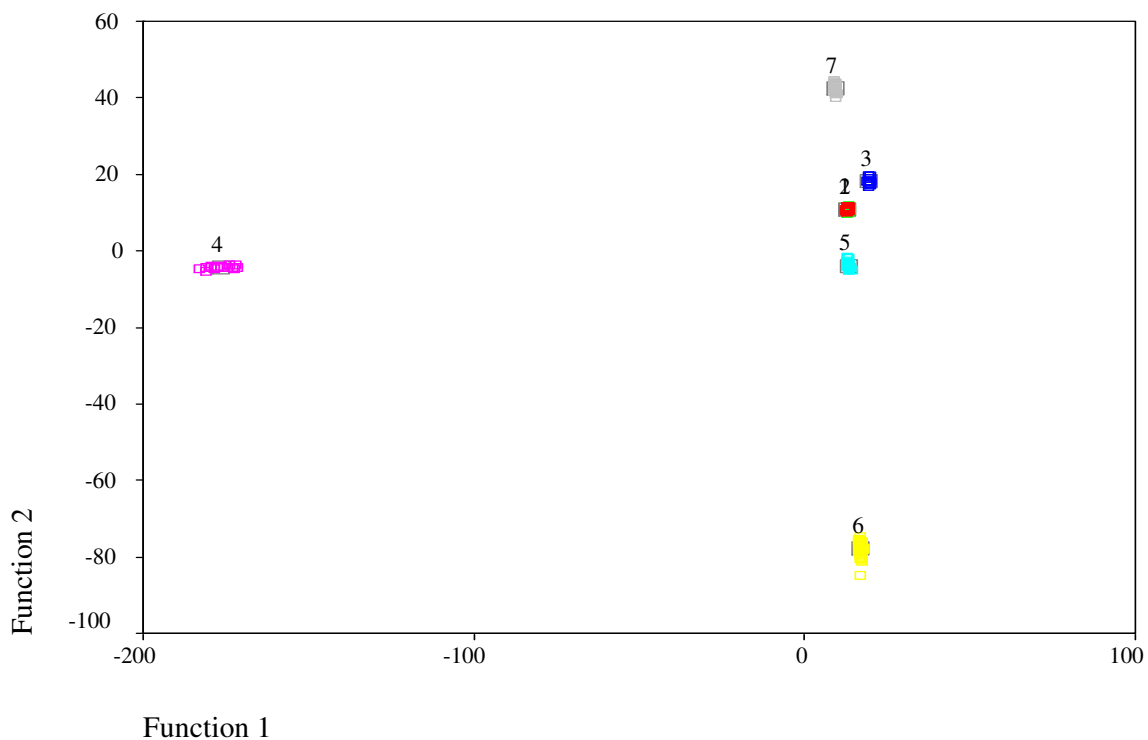
b 76.0% of original grouped cases correctly classified.
c 57.3% of cross-validated grouped cases correctly classified.

III/25. ábra Diszkriminancia-análzis a Spectralyzer műszer által rögzített spektrumok különböző hullámhossztartományai alapján

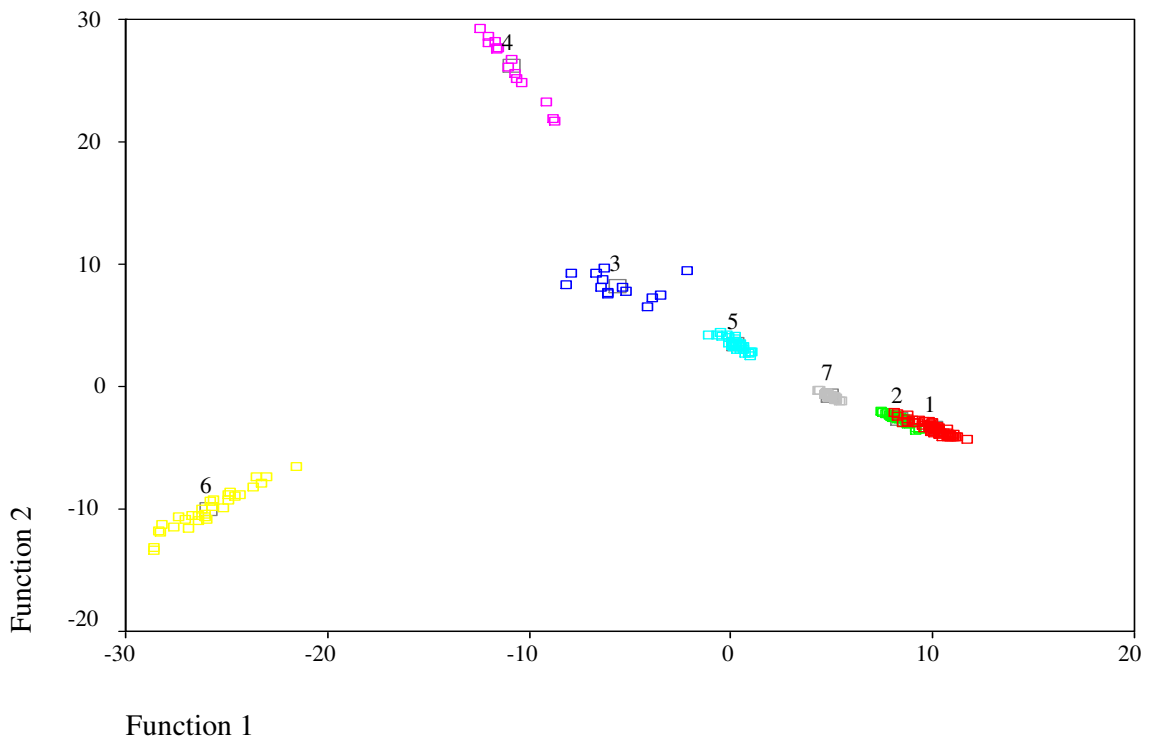
IV. MELLÉKLET



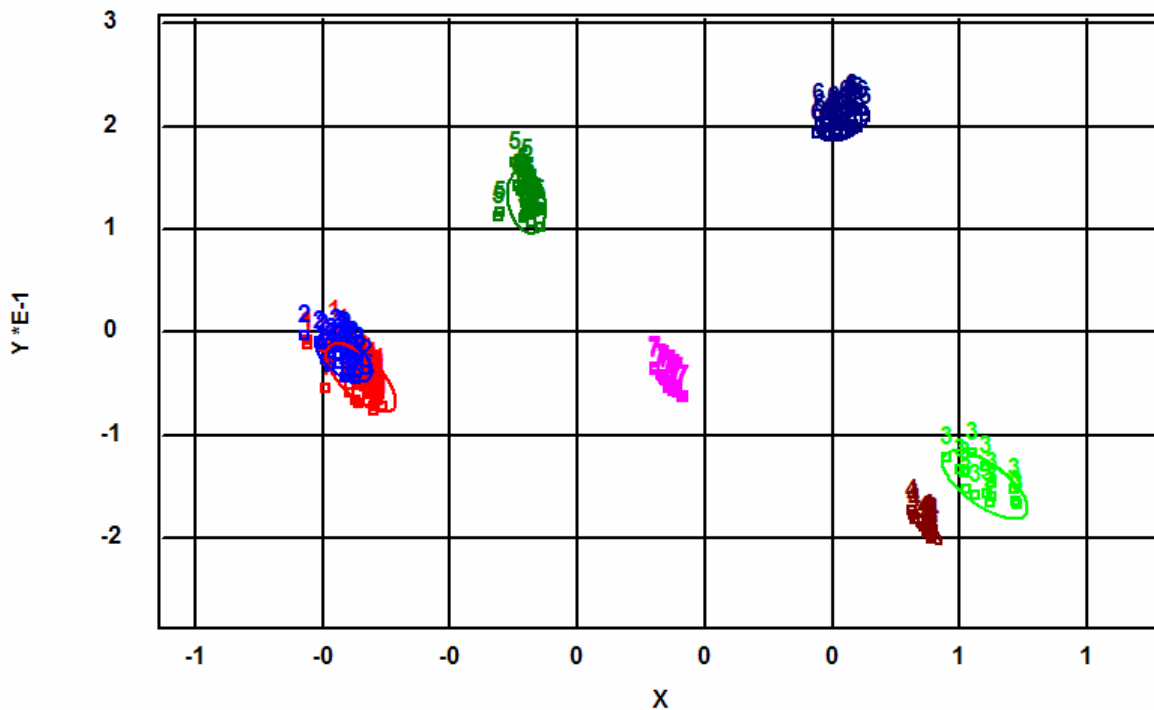
IV/1. ábra. A vizsgált polimer minták főkomponens analízis score plot-ja a PC2-PC3 által meghatározott vetítési síkon második derivált (kapu: 11p) előkezelés alkalmazásakor.



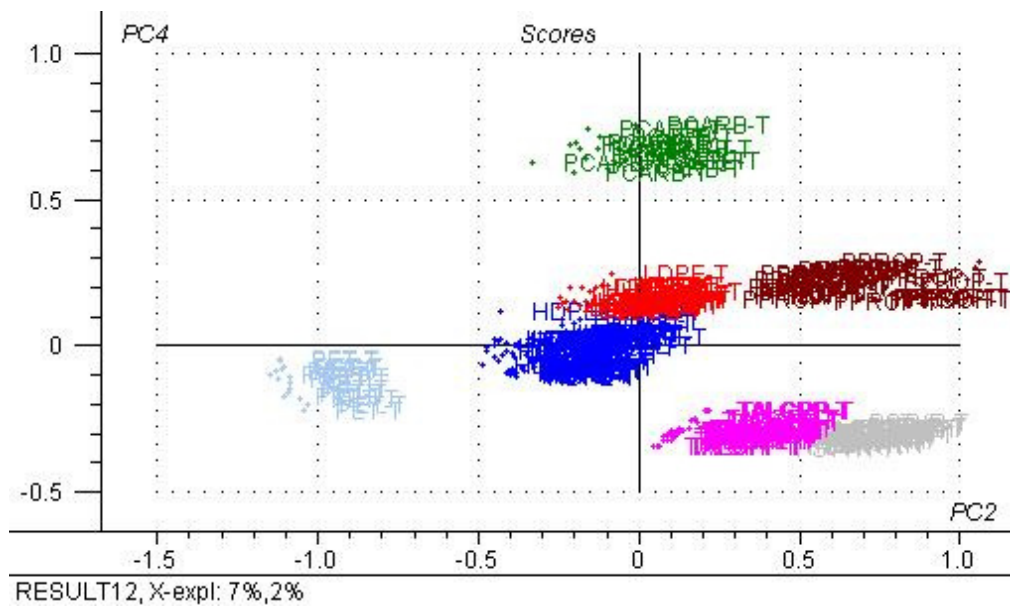
IV/2. ábra. A vizsgált polimer minták diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon második derivált (kapu: 11p) előkezelés alkalmazásakor.



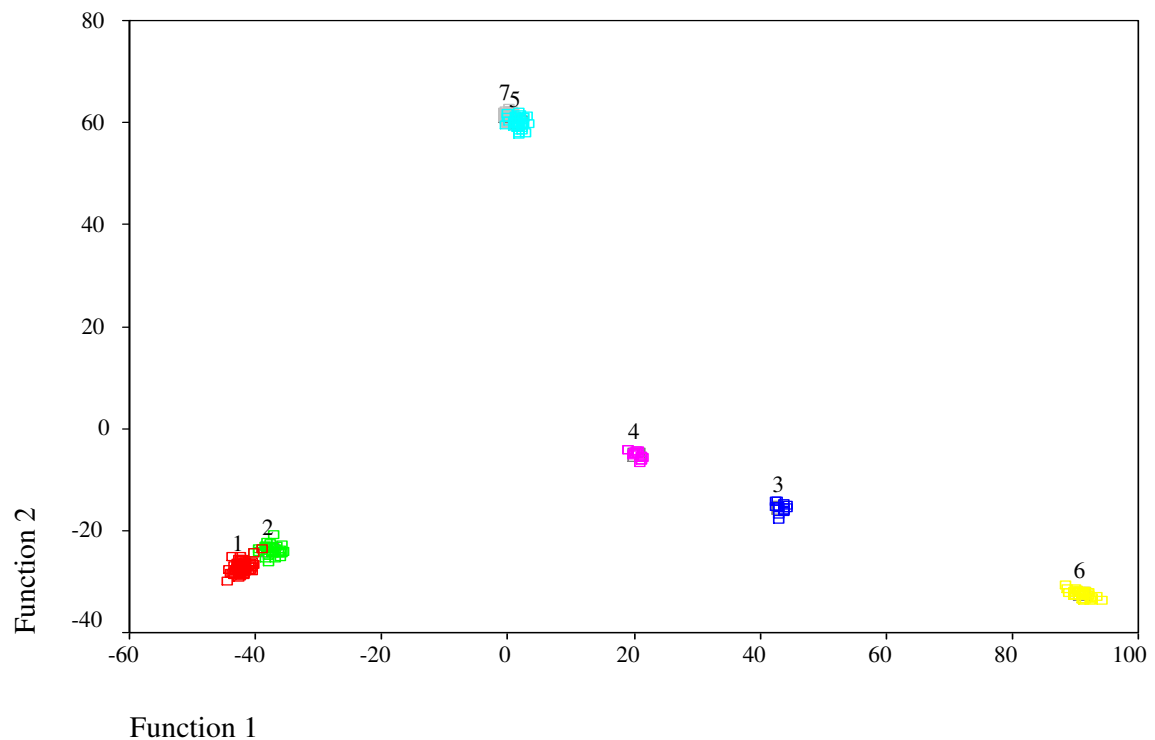
IV/3. ábra. A vizsgált polimer minták diszkriminancia analízis score plot-ja az ez elemzés bemenő adataként az összes variancia 95%-át leíró első nyolc főkomponens felhasználásával, második derivált (kapu: 11p) előkezelés alkalmazásakor.



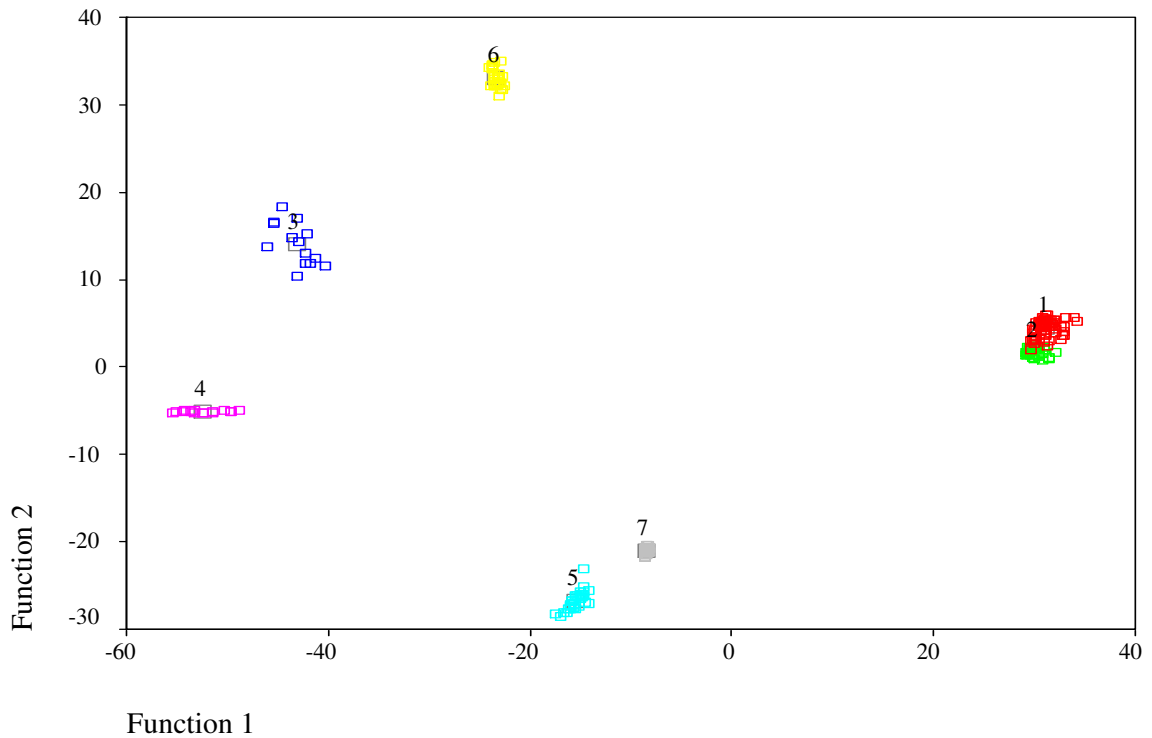
IV/4 ábra. A vizsgált polimer minták PQS minőségpontjainak elhelyezkedése ez elemzés bemenő adataként az összes variancia 95%-át leíró első nyolc főkomponens felhasználásával, második derivált (kapu: 11p) előkezelés alkalmazásakor.



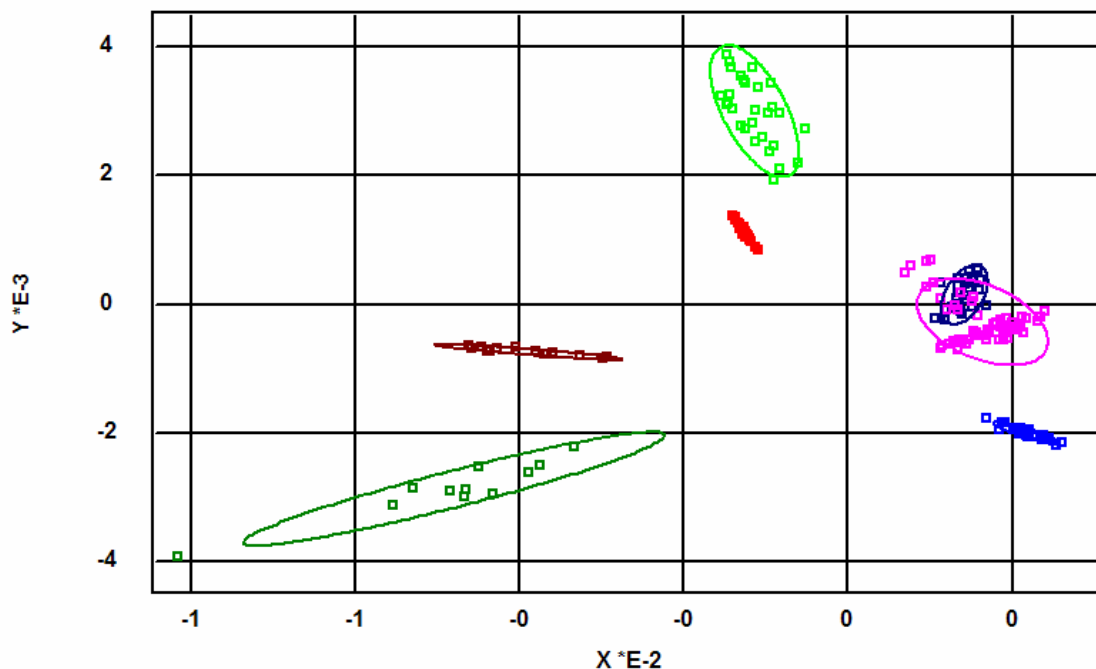
IV/5. ábra. A vizsgált polimer minták főkomponens analízis score plot-ja a PC2-PC4 által meghatározott vetítési síkon multiplicative scatter correction (MSC) előkezelés alkalmazásakor.



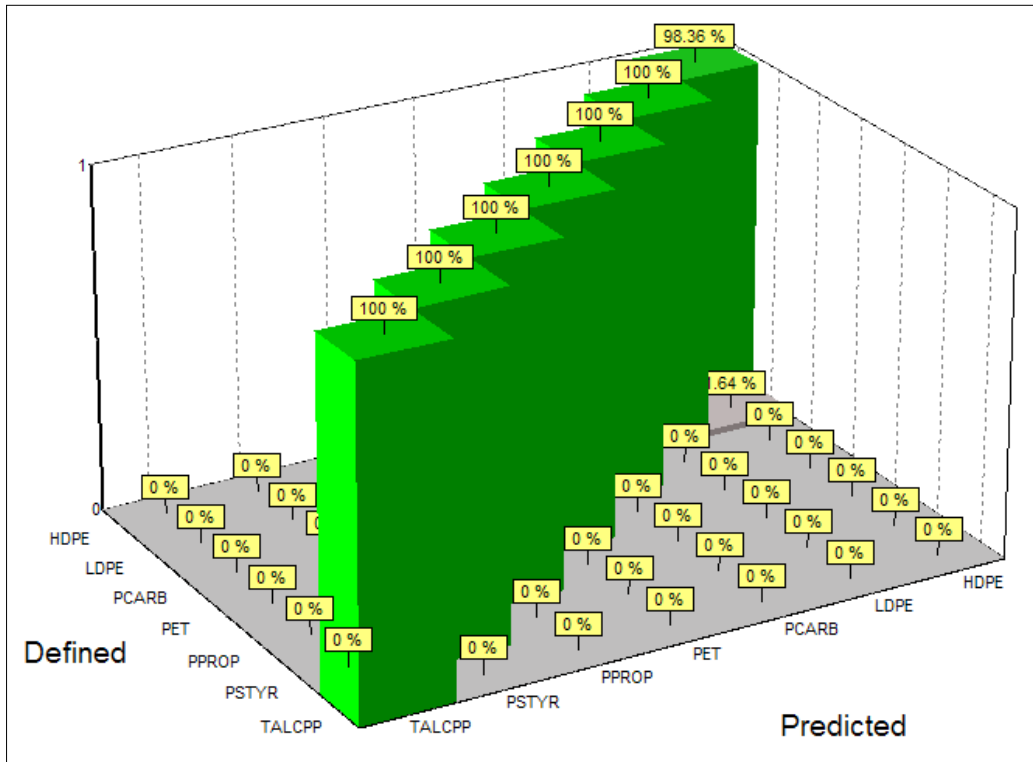
IV/6. ábra. A vizsgált polimer minták diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon multiplicative scatter correction (MSC) előkezelés alkalmazásakor.



IV/7. ábra. A vizsgált polimer minták diszkriminancia analízis score plot-ja az ez elemzés bemenő adataként az összes variancia 95%-át leíró első nyolc főkomponens felhasználásával, multiplicative scatter correction (MSC) előkezelés alkalmazásakor.

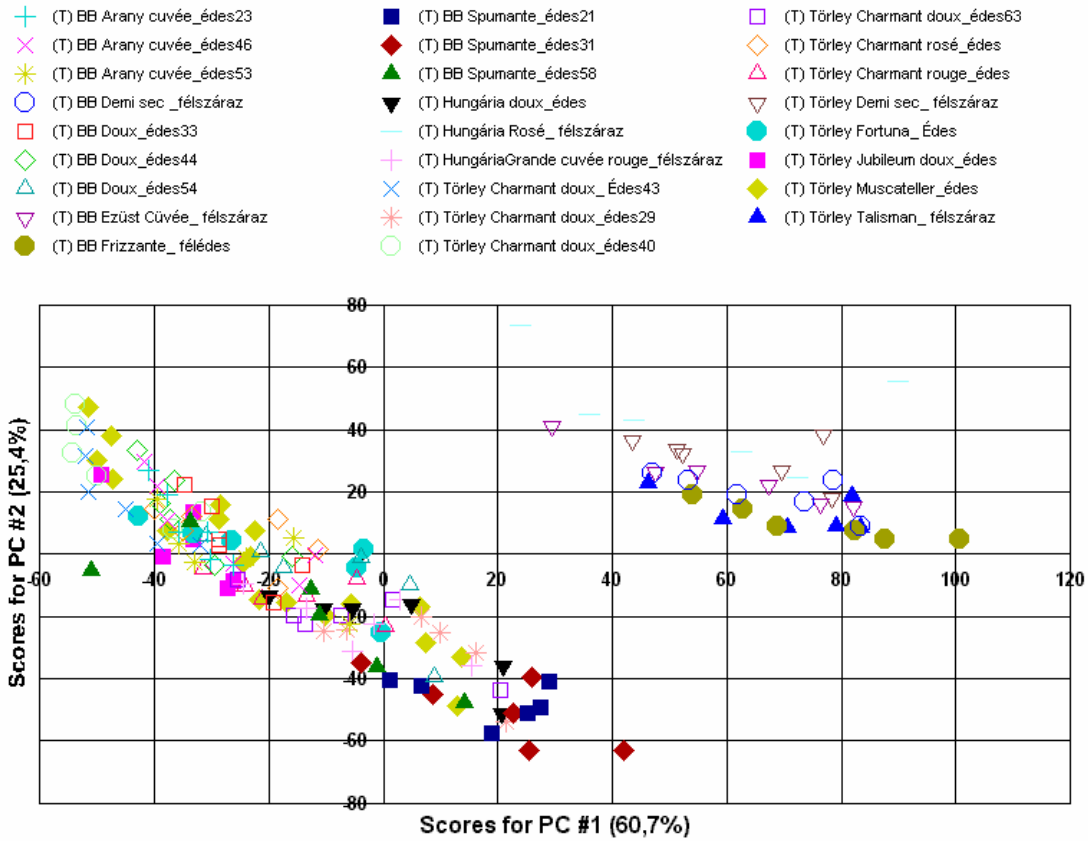


IV/8 ábra. A vizsgált polimer minták PQS minőségpontjainak elhelyezkedése ez elemzés bemenő adataként az összes variancia 95%-át leíró első nyolc főkomponens felhasználásával, multiplicative scatter correction (MSC) előkezelés alkalmazásakor.

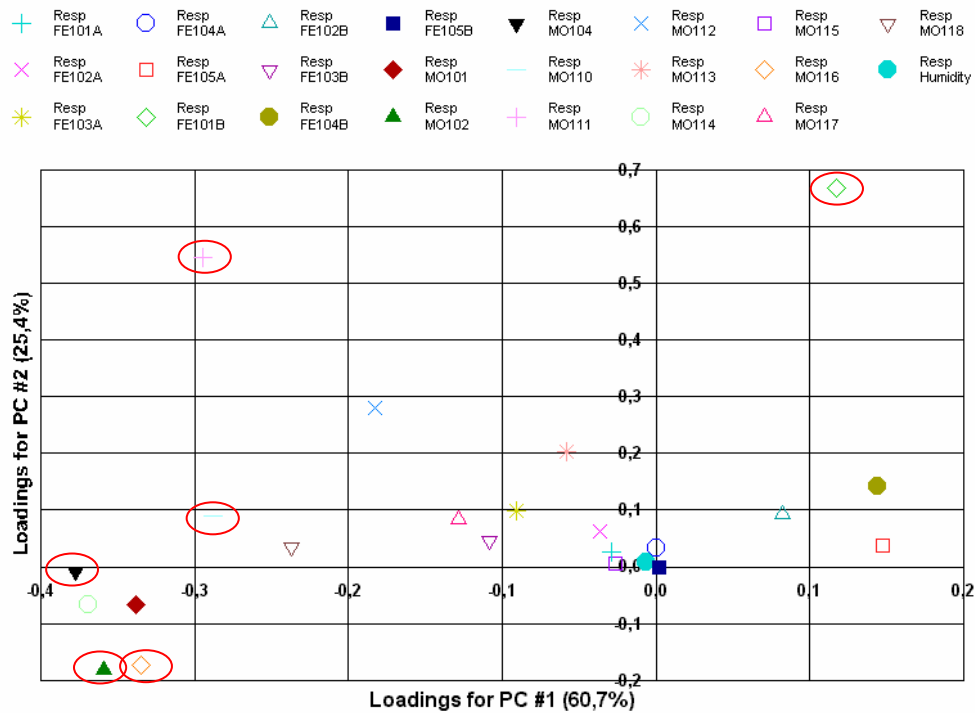


IV/9 ábra A vizsgált polimer minták 2. derivált (kapu: 11p) közeli infravörös spektrumainak felhasználásával meghatározott SRT keresztvalidációs téveszési mátrix grafikus megjelenítése.

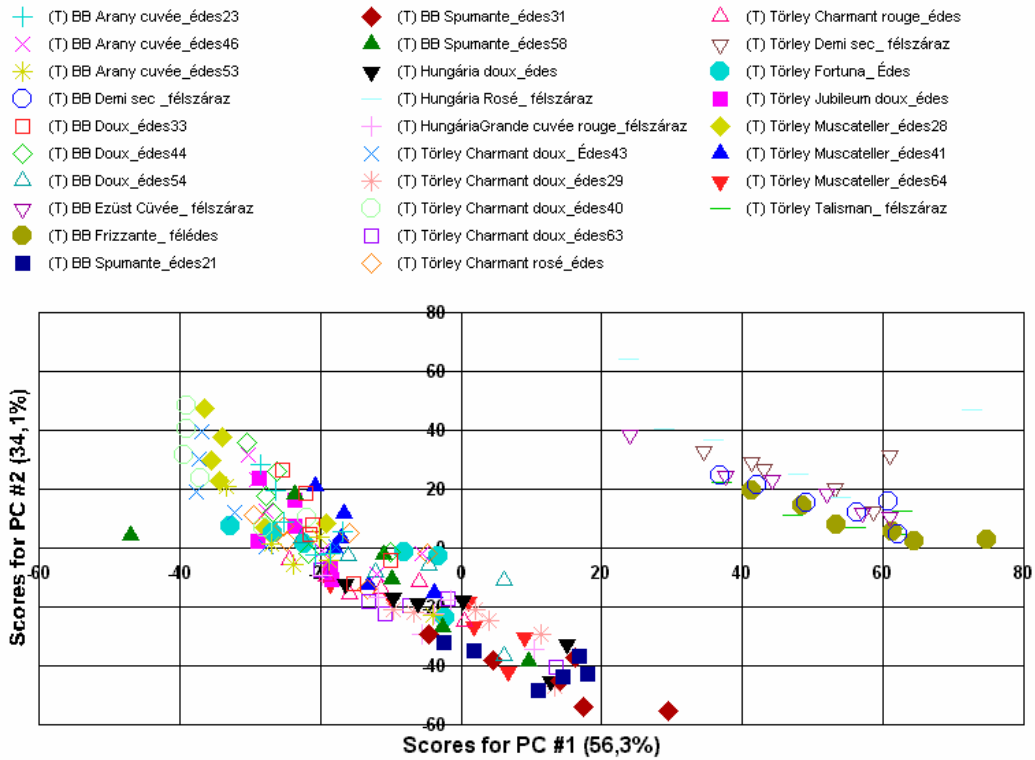
V. MELLÉKLET



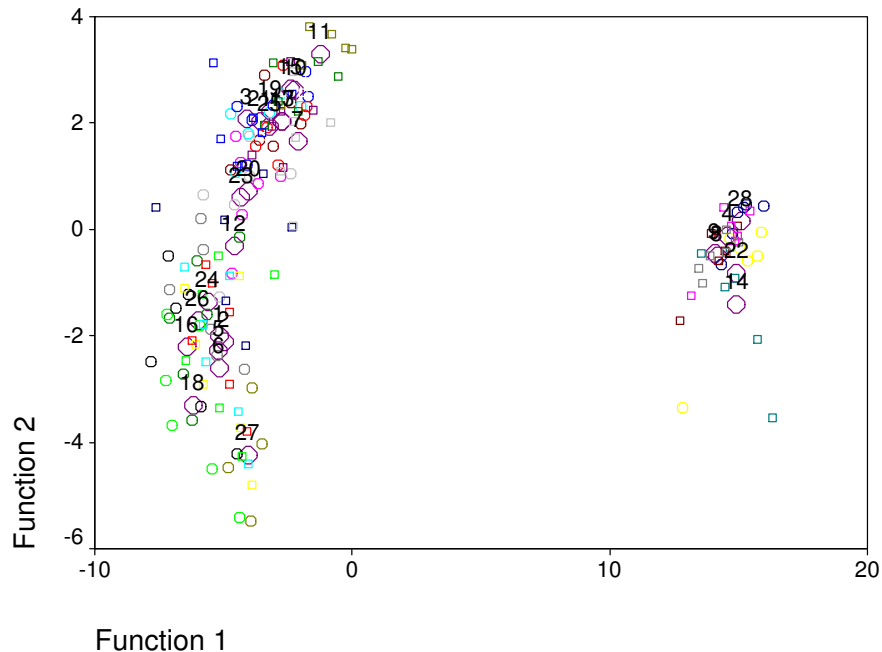
V/1. ábra. A vizsgált pezsgő minták főkomponens analízis score plot-ja a PC1-PC2 által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).



V/2. ábra. A vizsgált pezsgő minták főkomponens analízis loading plot-ja a PC1-PC2 által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).



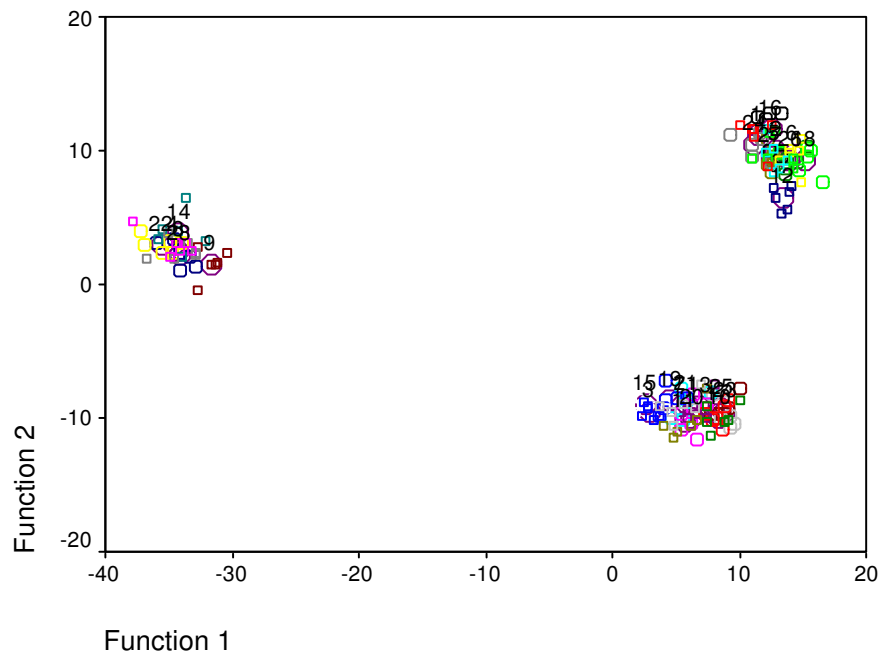
V/3. ábra. A vizsgált pezsgő minták főkomponens analízis score plot-ja a PC1-PC2 által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválaszából szenzorselektációs módszerrel meghatározott az adott alkalmazás szempontjából jelentő érzékelők alapján (6 adat).



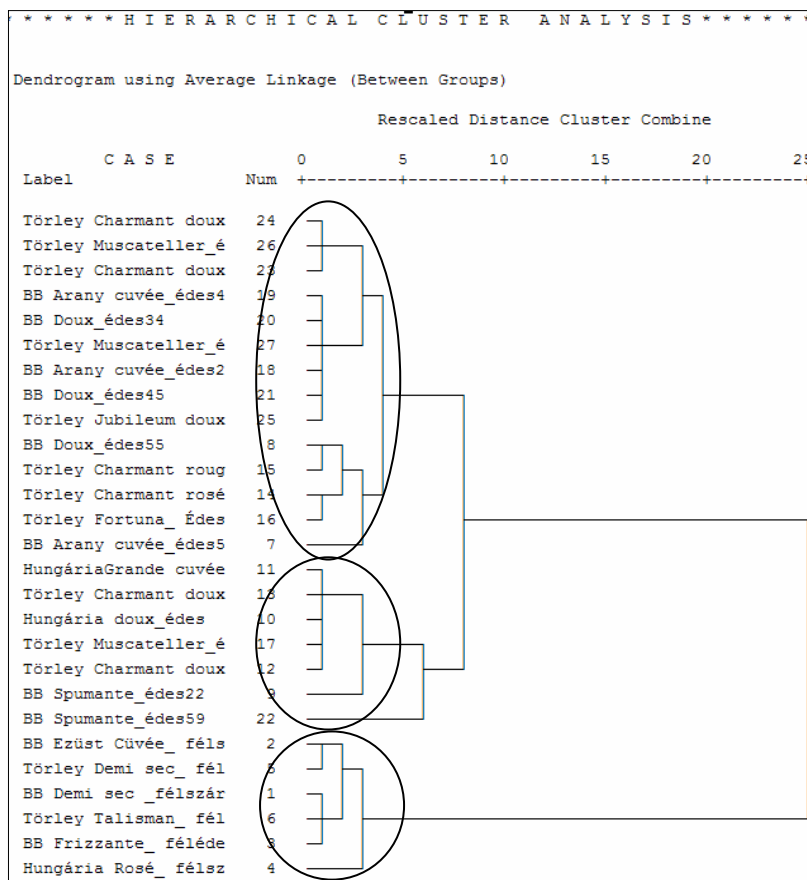
51.8% of original grouped cases correctly classified.
 34.9% of cross-validated grouped cases correctly classified.

V/4. ábra. A vizsgált pezsgő minták diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon főkomponens analízissel meghatározott, az összvariancia 98%-t leíró első 6 főkomponens felhasználásával.

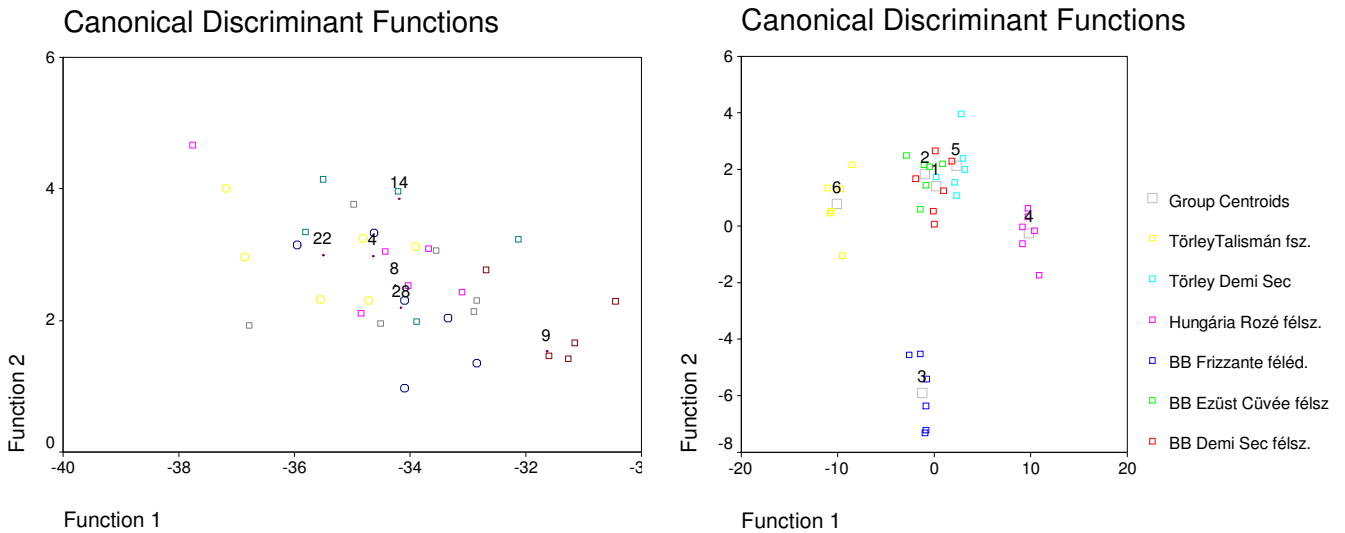
Canonical Discriminant Functions



V/5. ábra. A vizsgált pezsgő minták diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).

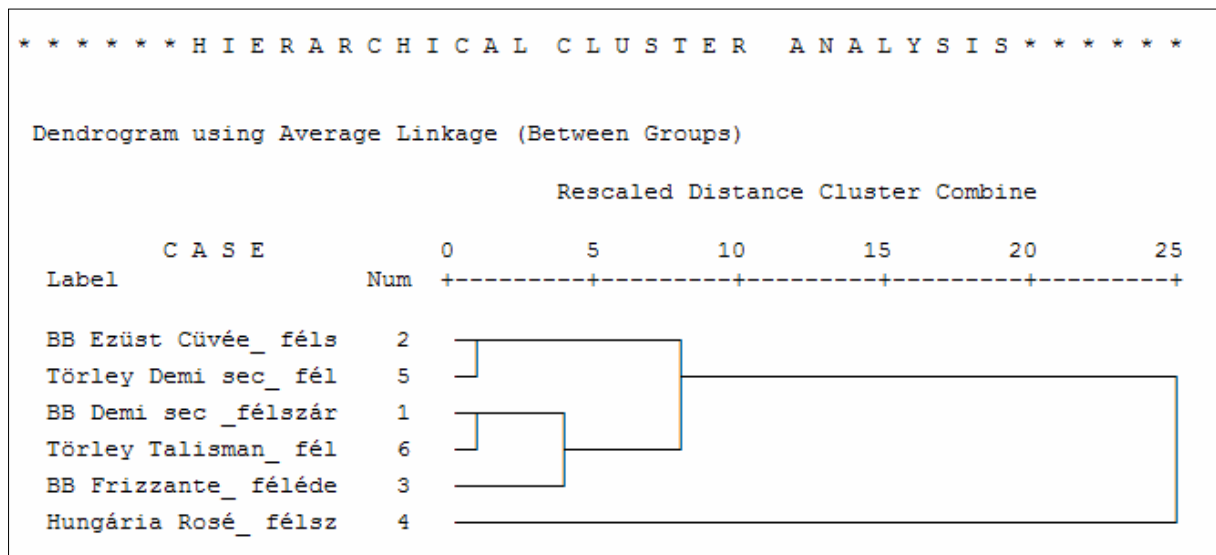


V/6. ábra. A vizsgált pezsgő minták hierarchikus klaszter analízis dendrogrammja az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).

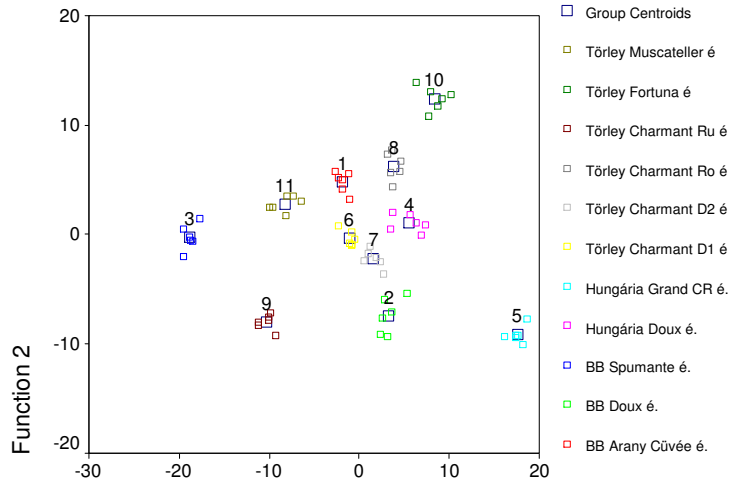
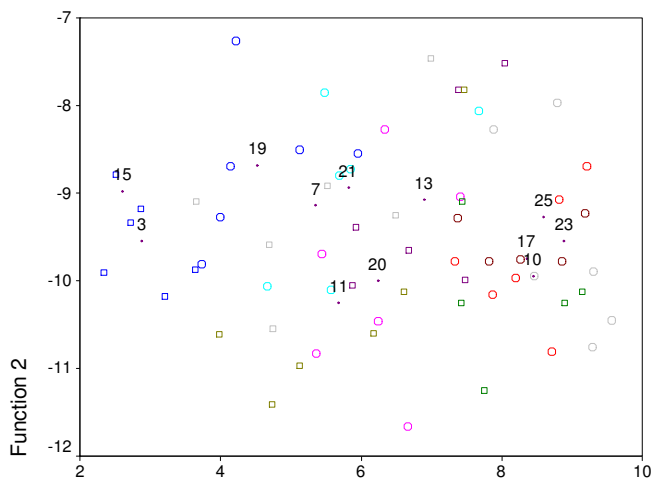


100.0% of original grouped cases correctly classified.
 75.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.

V/7. ábra. A IV/5 ábrán egy csoportot alkotó pezsgőminták kinagyított ábrarészlete (bal) és diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (jobb).



V/8. ábra. A A IV/5 ábrán egy csoportot alkotó pezsgő minták hierarchikus klaszter analízis dendrogramja az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).

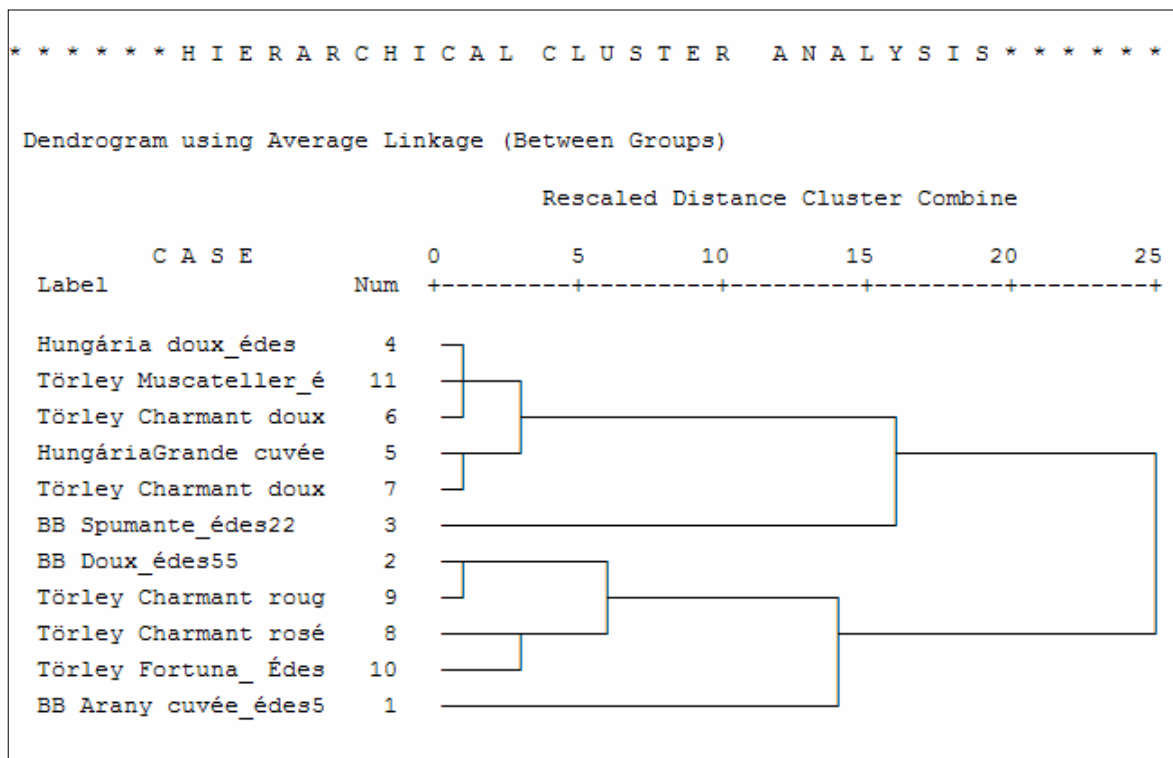


Function 1

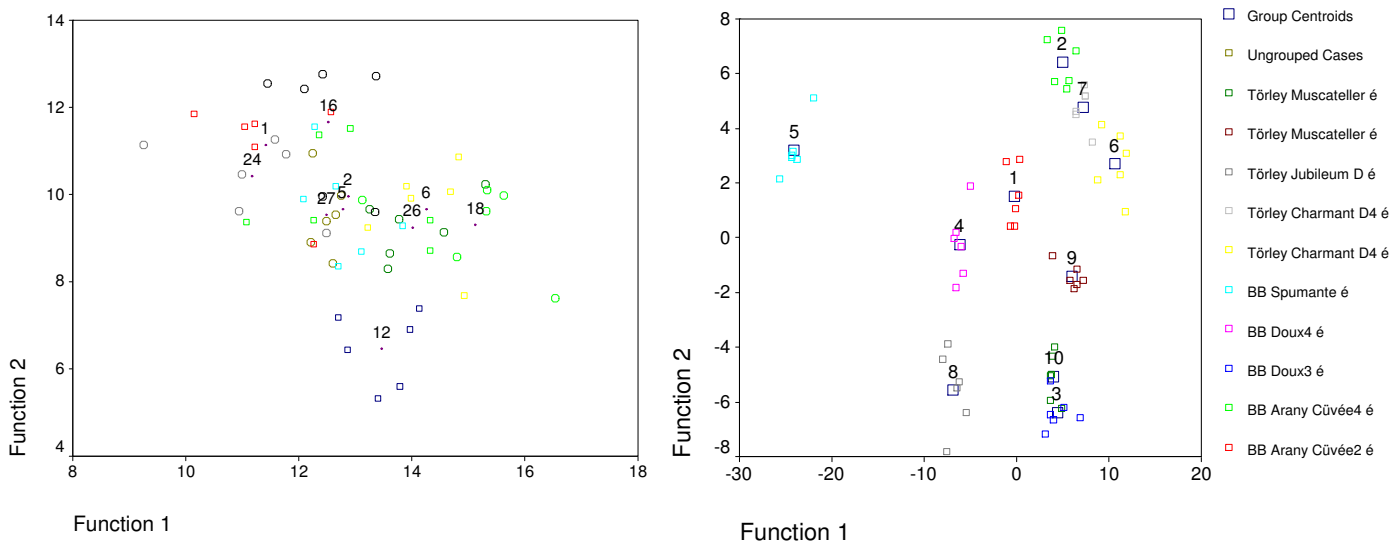
Function 1

100.0% of original grouped cases correctly classified.
95.5% of cross-validated grouped cases correctly classified.

V/9. ábra. A IV/5 ábrán egy csoportot alkotó pezsgőminták kinagyított ábrarészlete (bal) és diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (jobb).

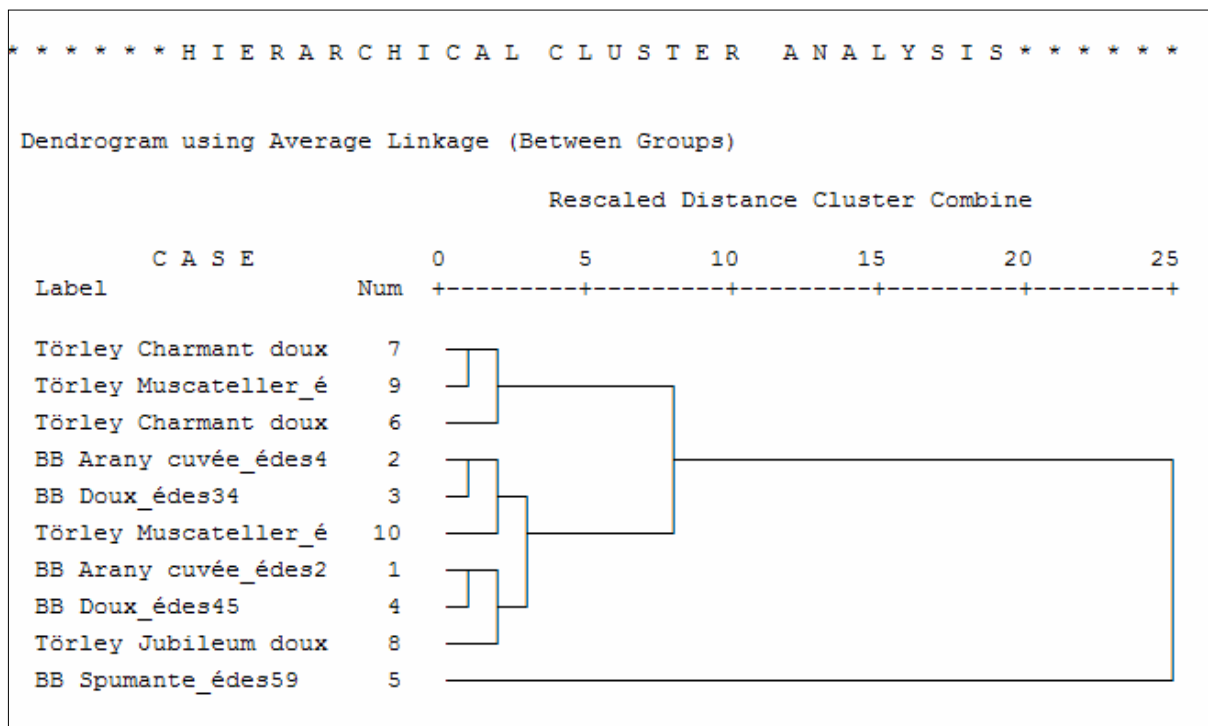


V/10. ábra. A A IV/5 ábrán egy csoportot alkotó pezsgő minták hierarchikus klaszter analízis dendrogrammja az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).

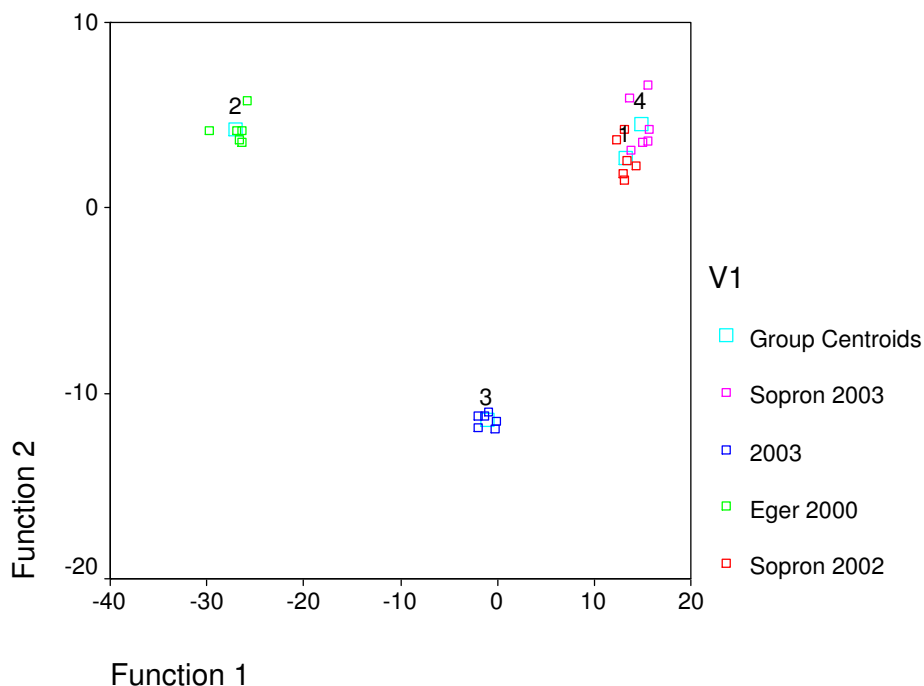


100.0% of original grouped cases correctly classified.
 95.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.

V/11. ábra. A IV/5 ábrán egy csoportot alkotó pezsgőminták kinagyított ábrarészlete (bal) és diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (jobb).

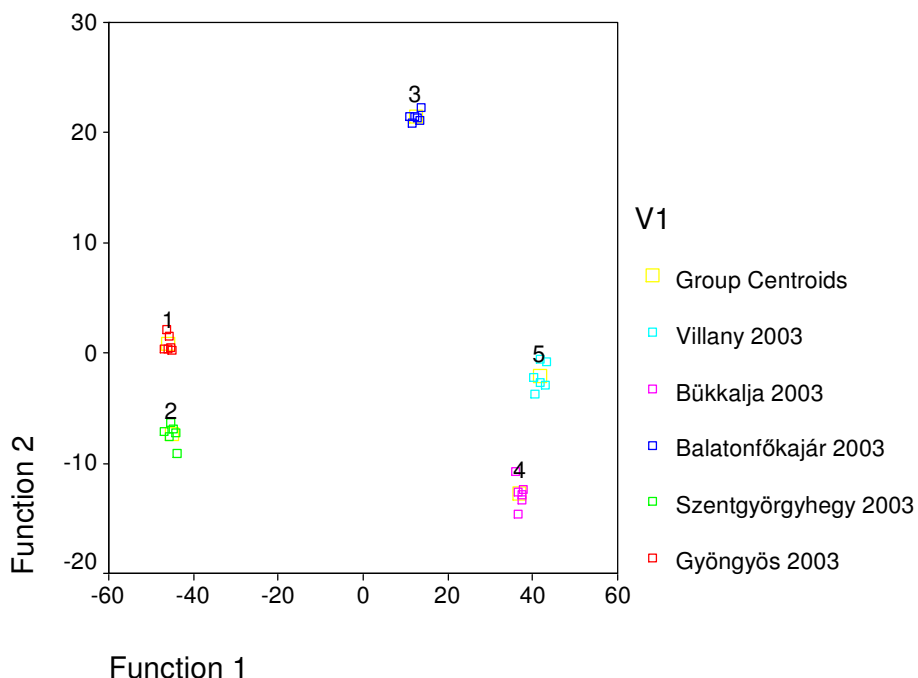


V/12. ábra. A A IV/5 ábrán egy csoportot alkotó pezsgő minták hierarchikus klaszter analízis dendrogrammja az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).



100.0% of original grouped cases correctly classified.
 95.8% of cross-validated grouped cases correctly classified.

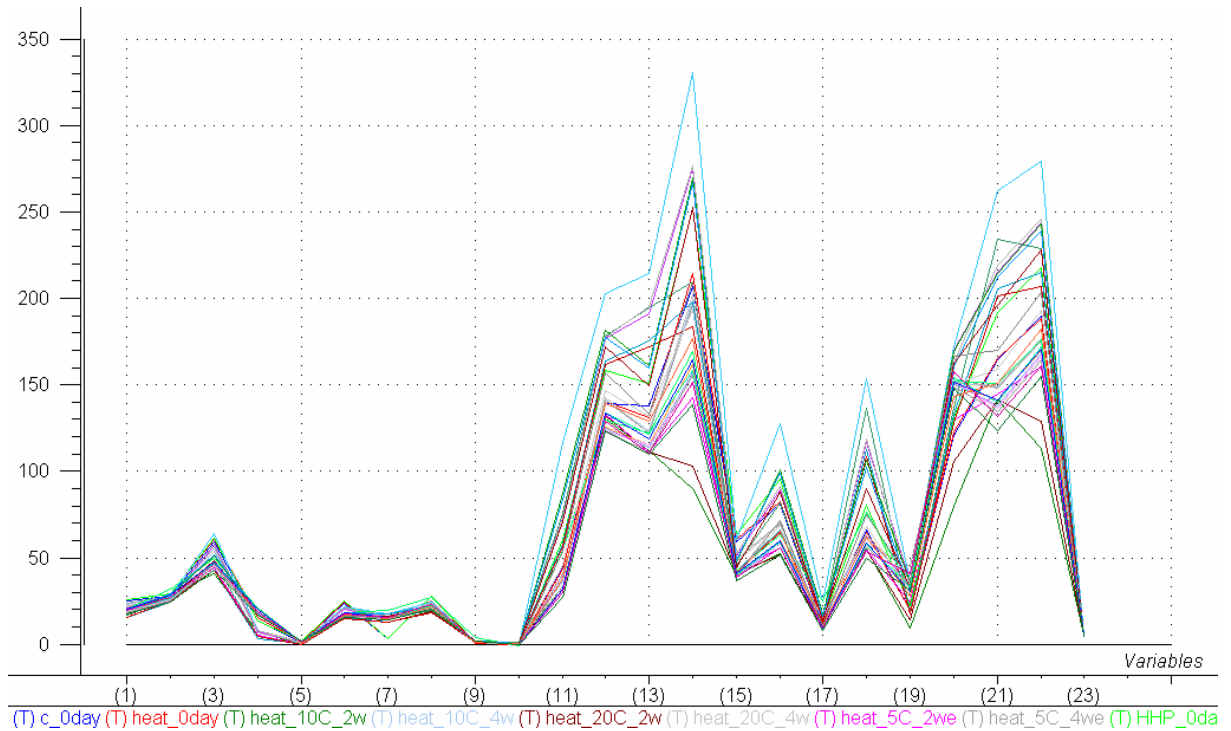
V/13. ábra. A vizsgált kékfrankos borminták diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).



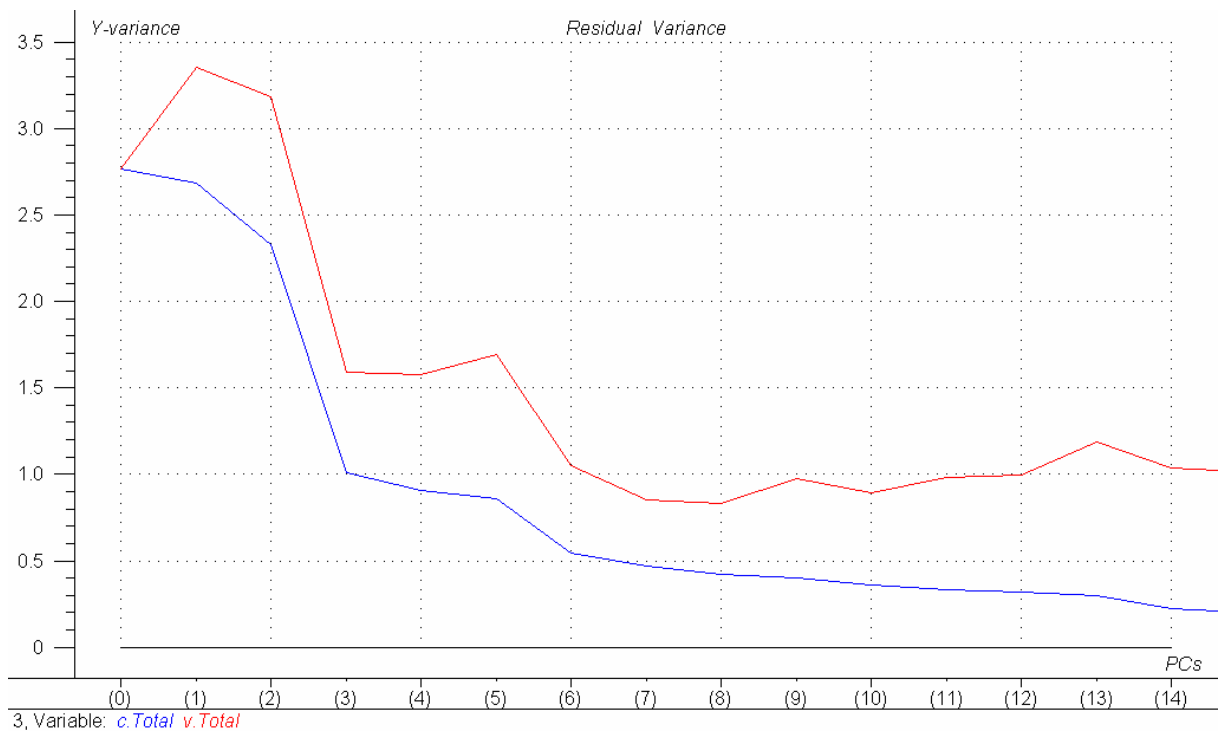
100.0% of original grouped cases correctly classified.
 100.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.

V/14. ábra. A vizsgált olaszrizling borminták diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).

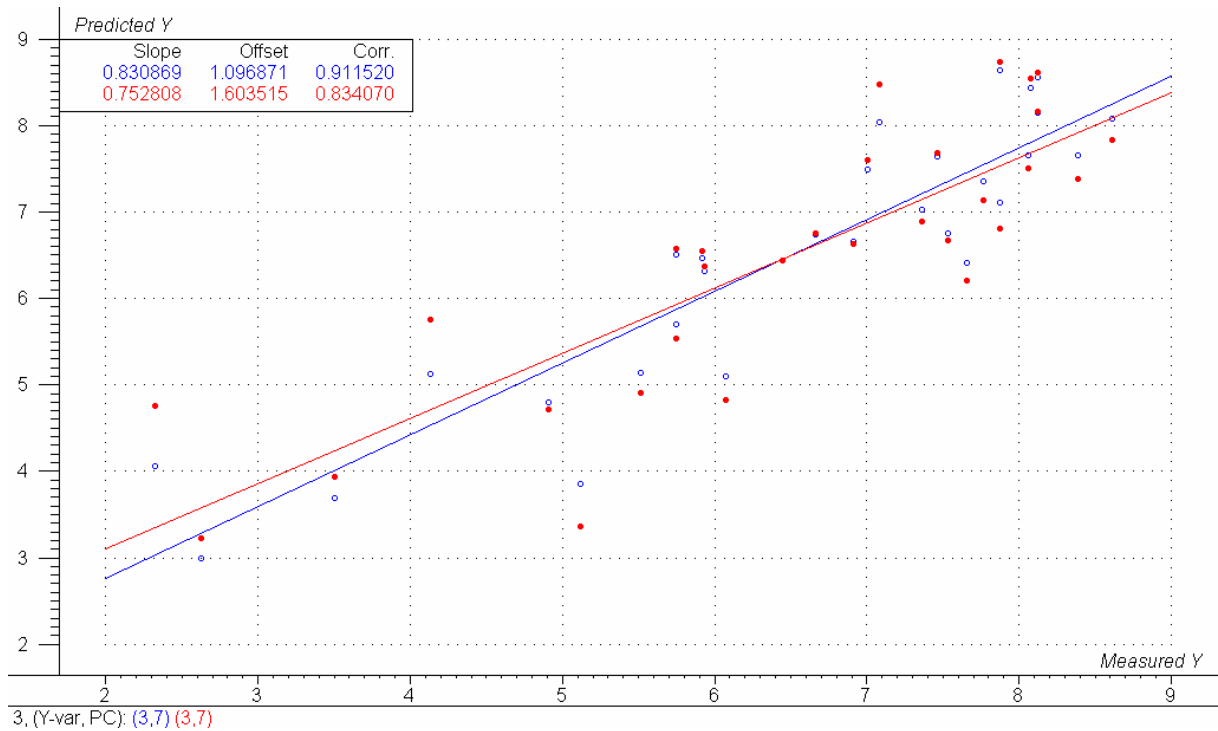
VI. MELLÉKLET



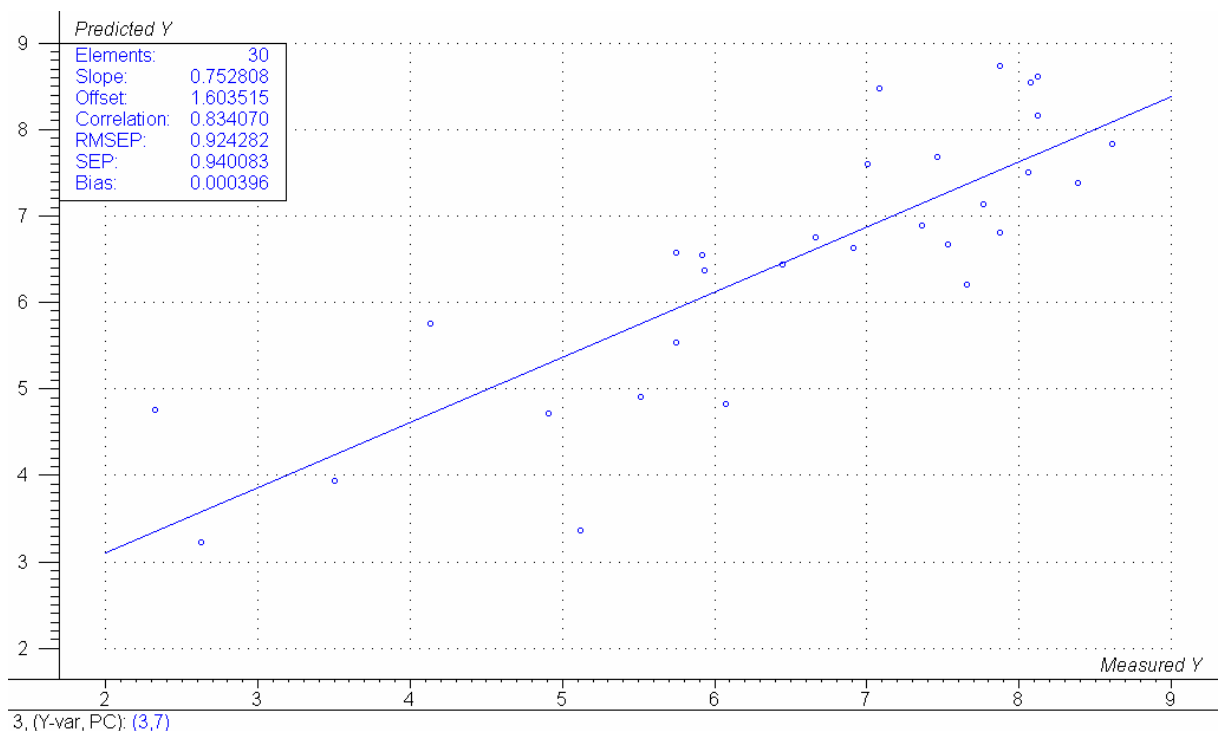
VI/1. ábra A vizsgált nyomáskezelt számoça minták elektronikus orr jelválaszai.



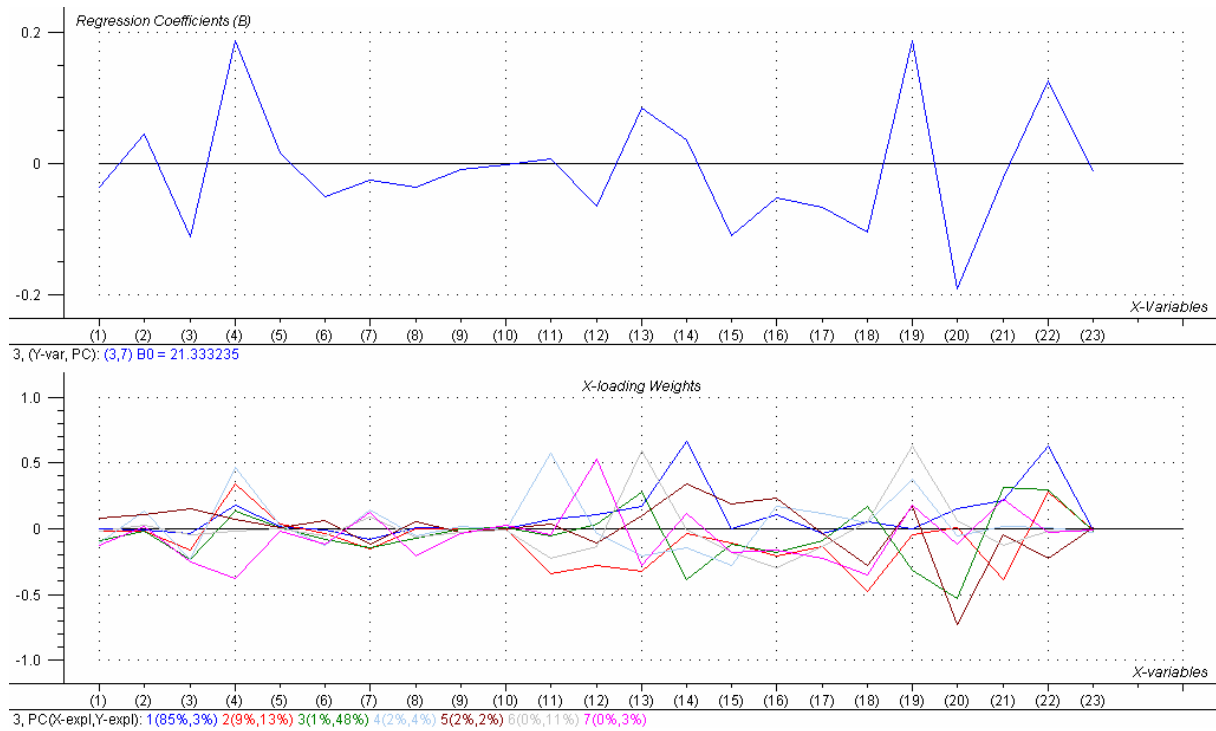
VI/2. ábra A vizsgált nyomáskezelt számoça minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „fött illat” érzékszervi paramétert becslő PLS modell által nem magyarázott maradandó variancia ábra (kék: kalibrációs mintaszett, piros: keresztvalidáció)



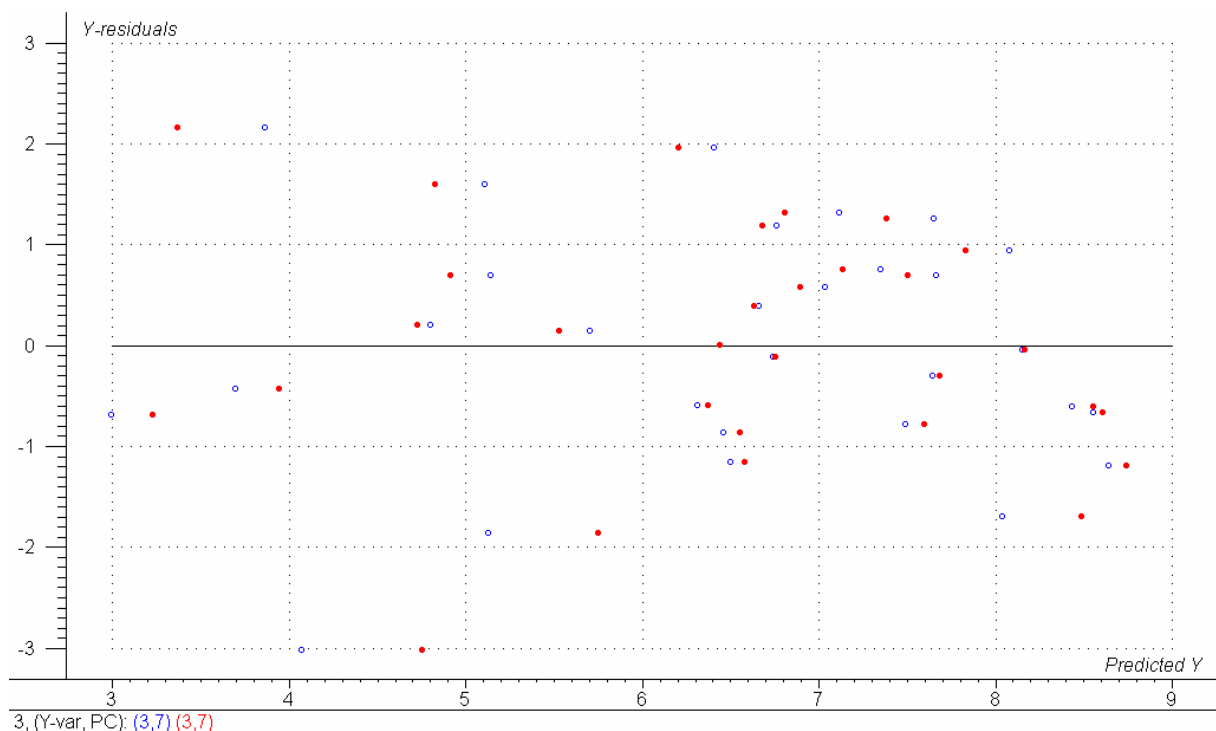
VI/3. ábra A vizsgált nyomáskezelt számoça minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „fött illat” érzékszervi paramétert becslő PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) (kék: kalibrációs mintaszett, piros: keresztvalidáció)



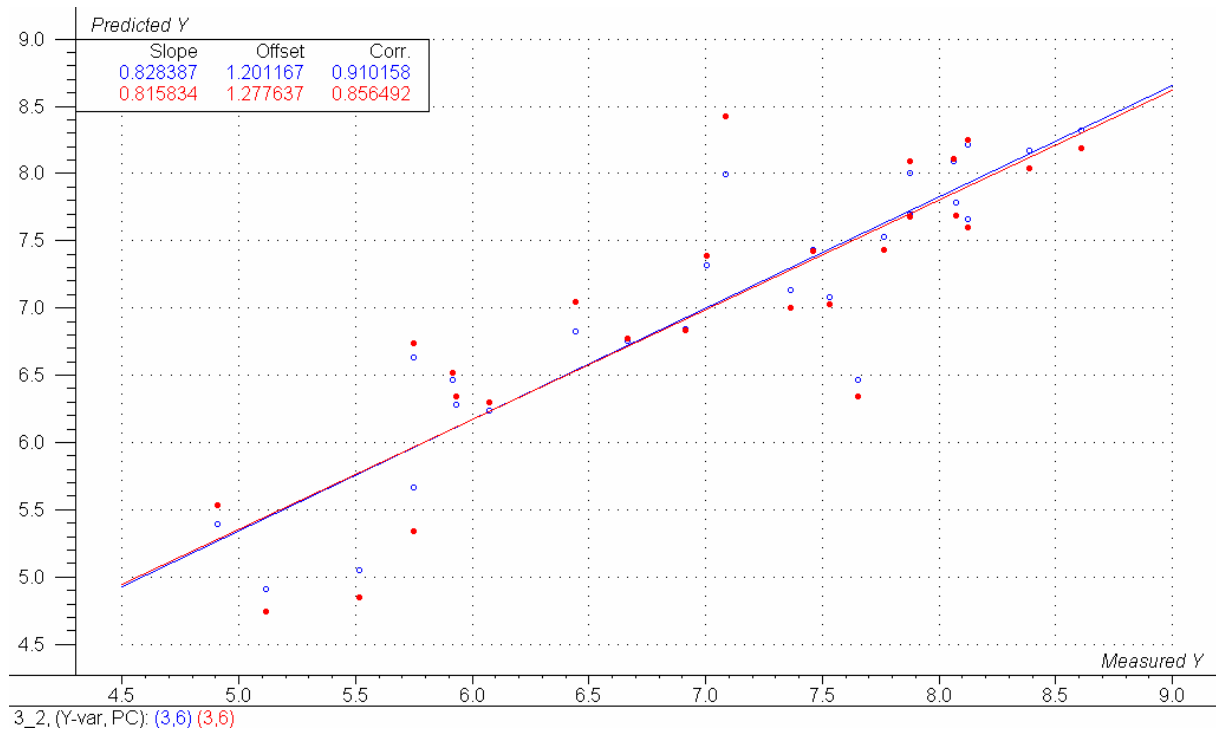
VI/4. ábra A vizsgált nyomáskezelt számoça minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „fött illat” érzékszervi paramétert becslő PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblával



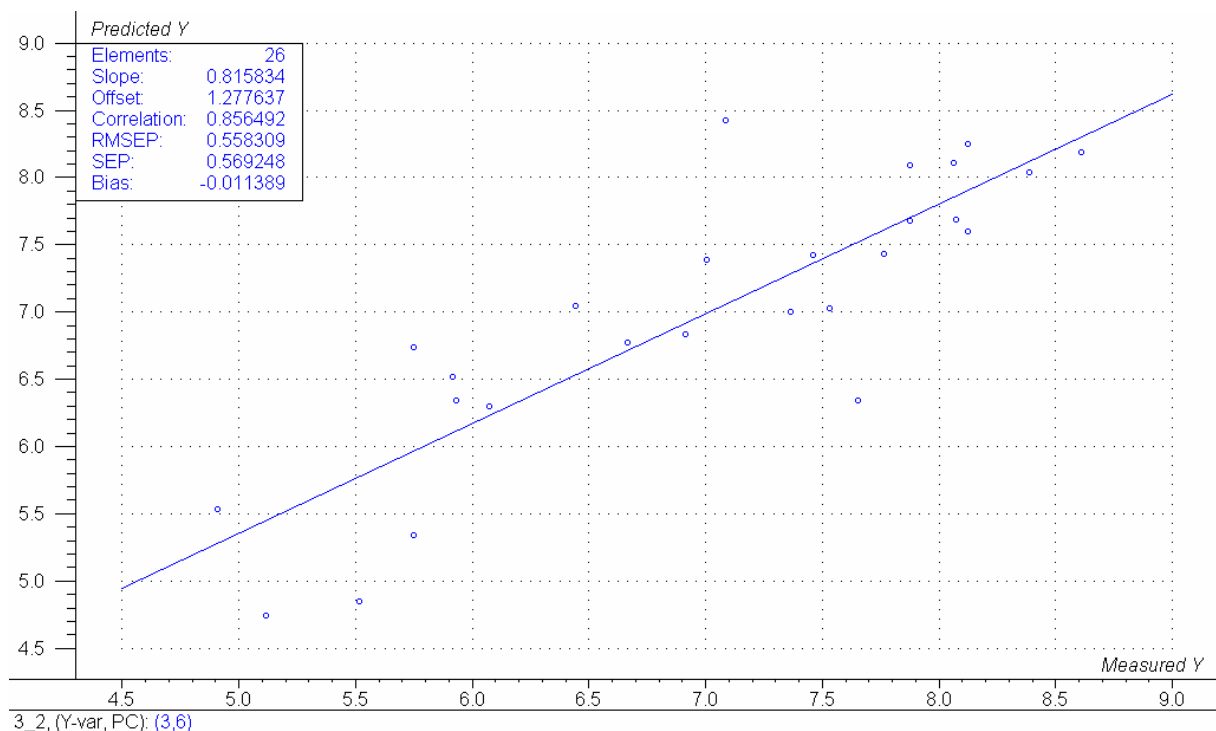
VI/5. ábra A vizsgált nyomáskezelt szamóca minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „főtt illat” érzékszervi paramétert becslő PLS modell regressziós koefficiensei hét faktor alkalmazása esetén (fent), illetve a hét alkalmazott faktorra külön-külön (lent)



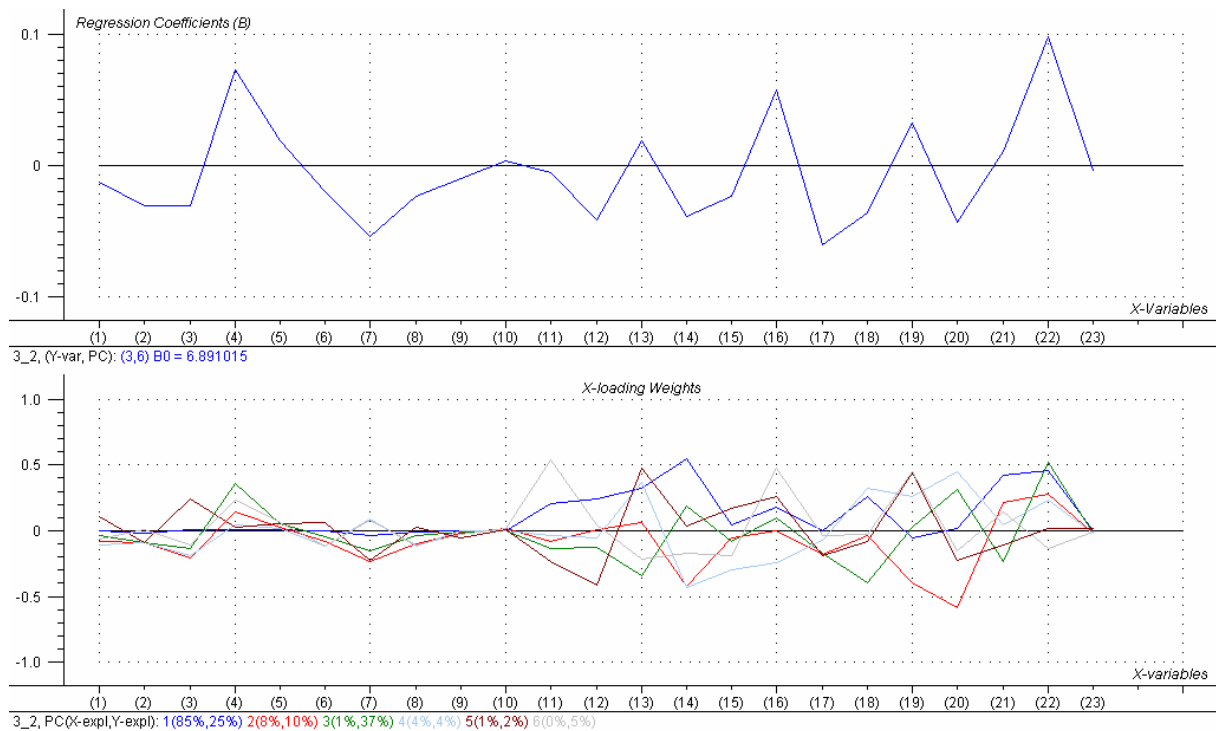
VI/6. ábra A vizsgált nyomáskezelt szamóca minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „főtt illat” érzékszervi paramétert becslő PLS modell eredménye (residual plot, az Y eltérések a becsült Y függvényében ábrázolva) (kék: kalibrációs mintaszett, piros: keresztvalidáció)



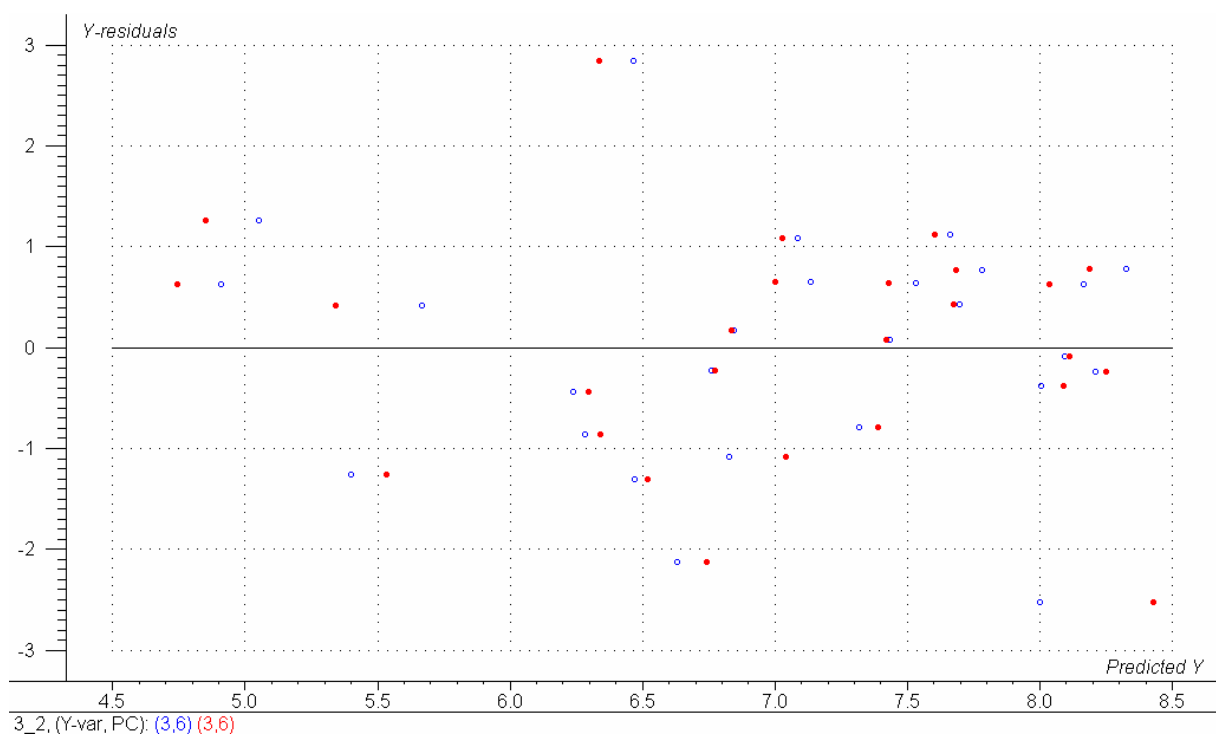
VI/7. ábra A vizsgált nyomáskezelt szamóca minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „főtt illat” érzékszervi paramétert becslő, az érzékszervileg kifogásolt 4 minta elhagyásával számított PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) (kék: kalibrációs mintaszett, piros: keresztvalidáció)



VI/8. ábra A vizsgált nyomáskezelt szamóca minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „főtt illat” érzékszervi paramétert becslő, az érzékszervileg kifogásolt 4 minta elhagyásával számított PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázzal

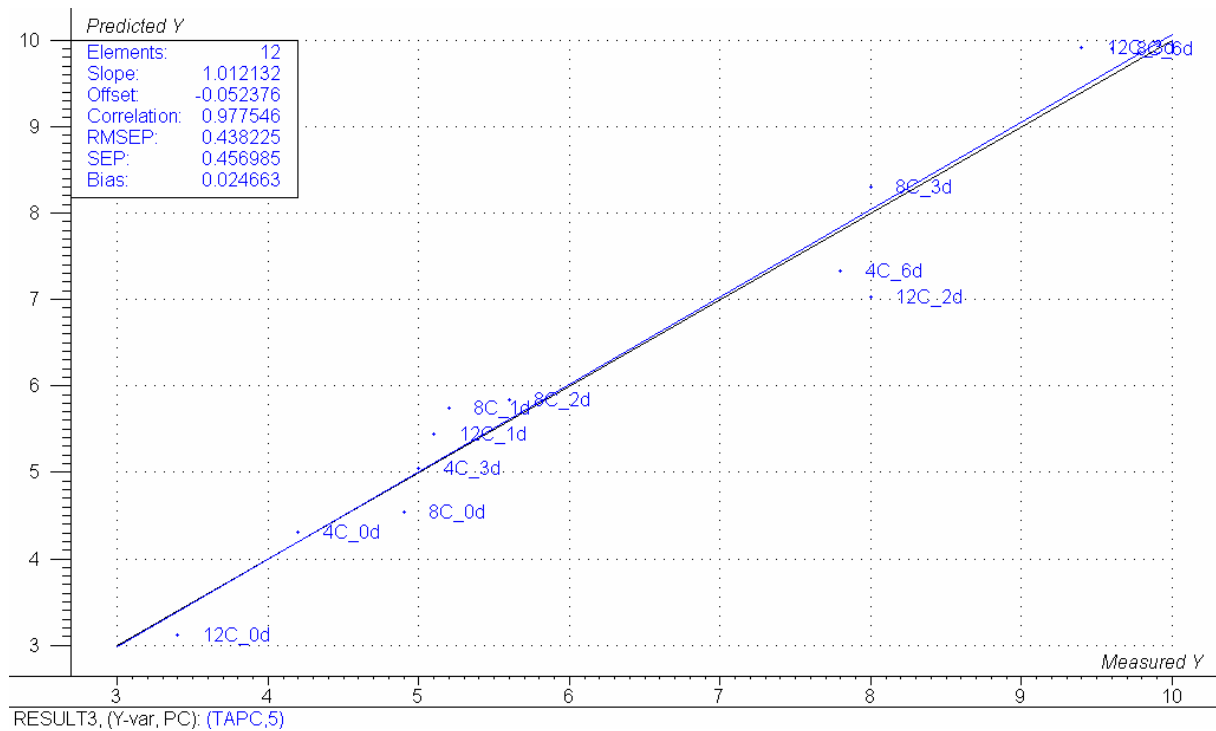


VI/9. ábra A vizsgált nyomáskezelt szamóca minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „főtt illat” érzékszervi paramétert becslő, az érzékszervileg kifogásolt 4 minta elhagyásával számított PLS modell regressziós koefficiensei hat faktor alkalmazása esetén (fent), illetve a hat alkalmazott faktorra külön-külön (lent)

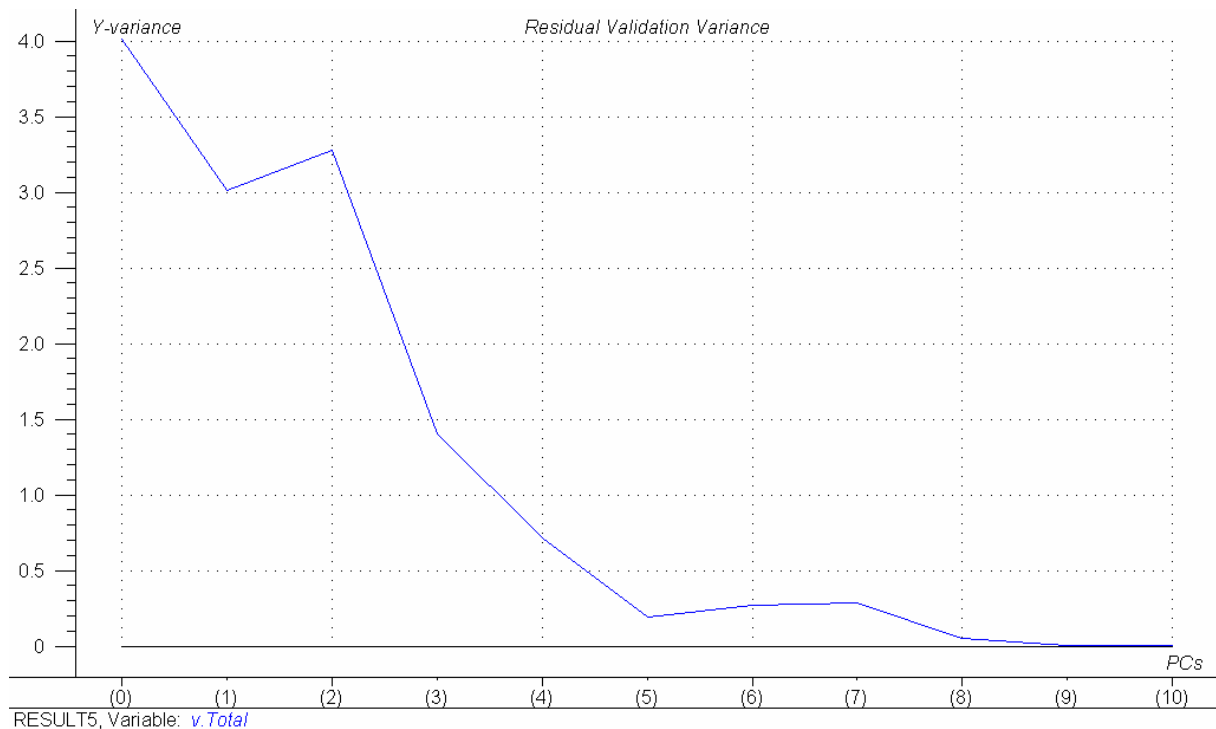


VI/10. ábra A vizsgált nyomáskezelt szamóca minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, a „főtt illat” érzékszervi paramétert becslő, az érzékszervileg kifogásolt 4 minta elhagyásával számított PLS modell eredménye (residual plot, az Y eltérések a becsült Y függvényében ábrázolva) (kék: kalibrációs mintaszett, piros: keresztvalidáció)

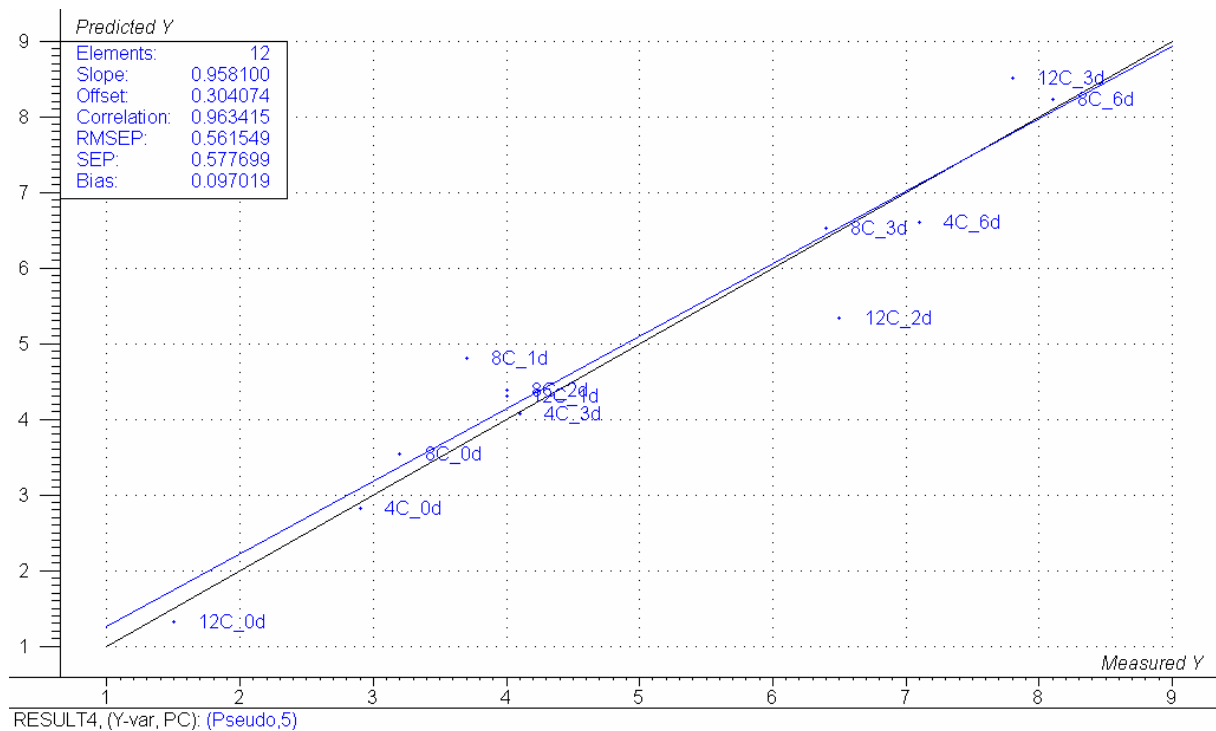
VII. MELLÉKLET



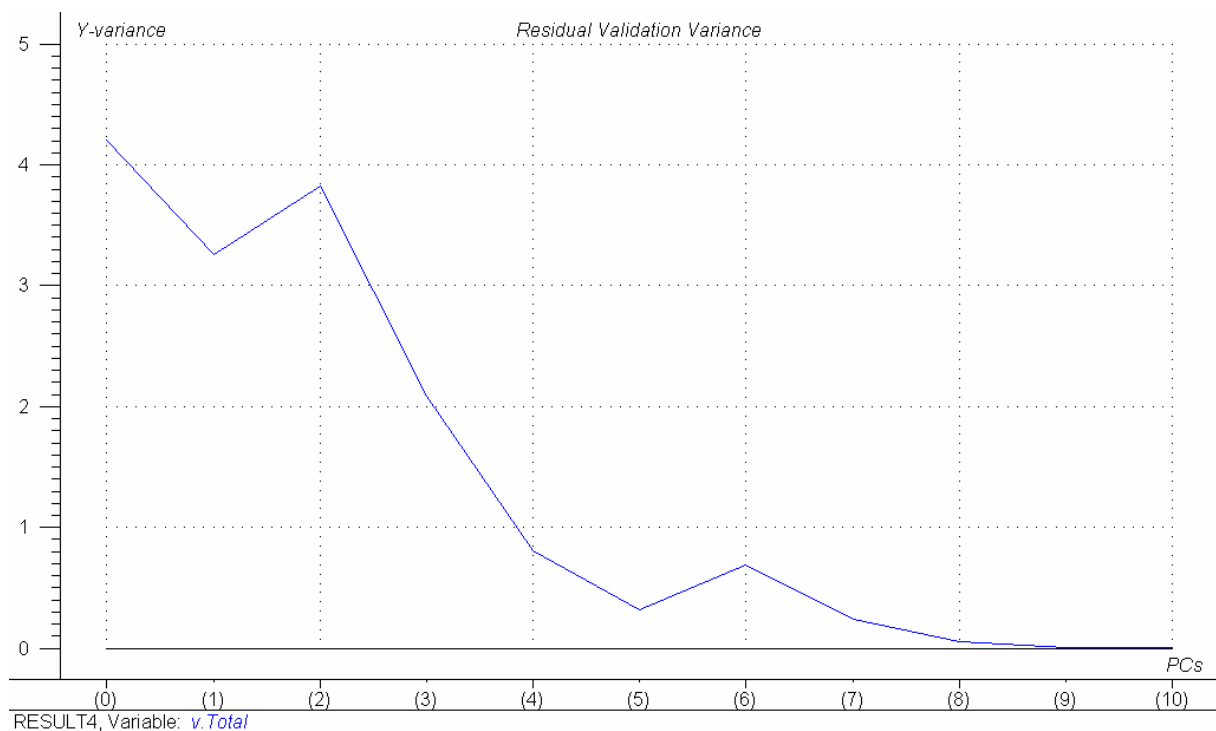
VII/1. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták 2. derivált közeli infravörös spektrumaiból számított, az aerob összcsíraszám értéket becsülő PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázzal.



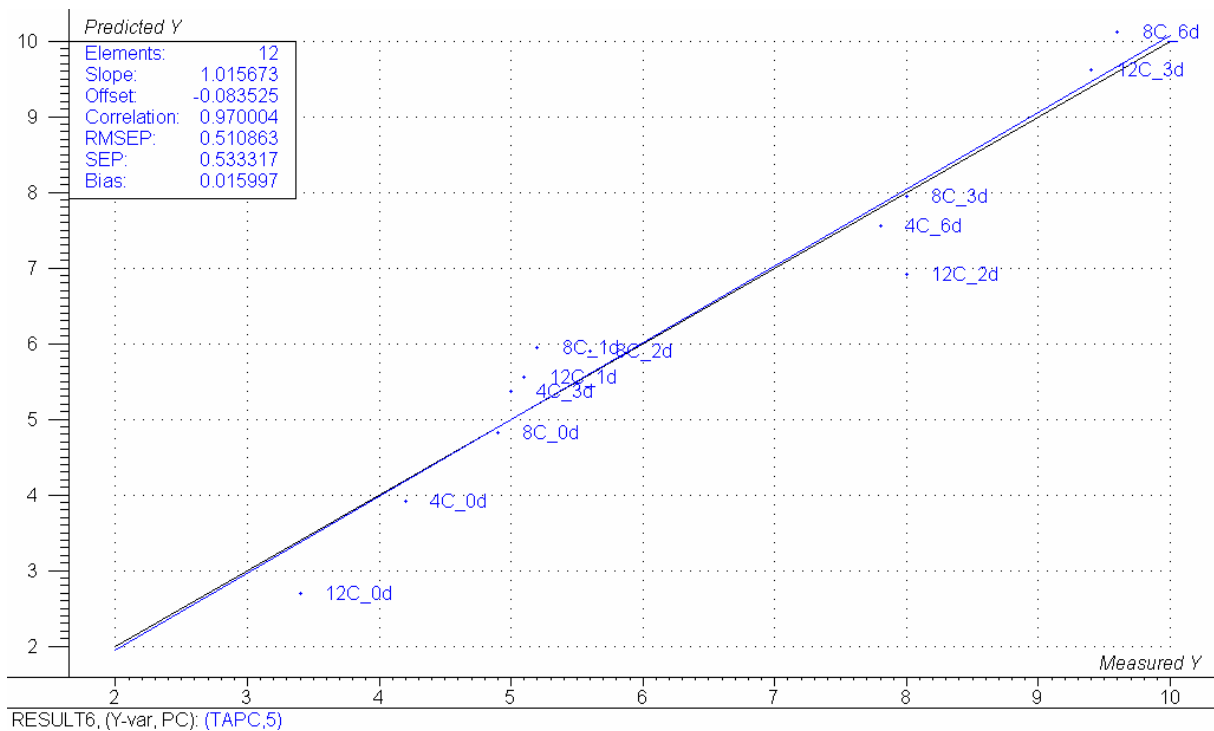
VII/2. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták 2. derivált közeli infravörös spektrumaiból számított, az aerob összcsíraszám értéket becsülő PLS modell által nem magyarázott maradandó variancia ábra.



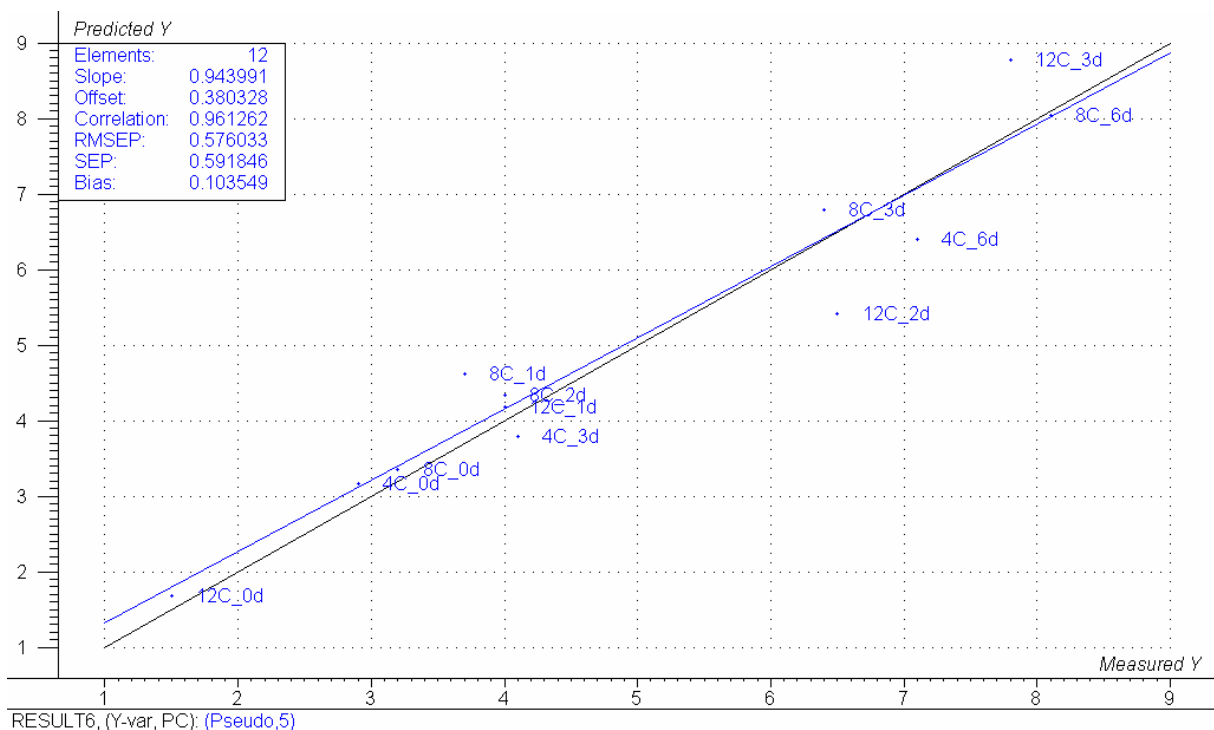
VII/3. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták 2. derivált közeli infravörös spektrumaiból számított, a pseudomonas szám értéket becsülő PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázattal.



VII/4. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták 2. derivált közeli infravörös spektrumaiból számított, a pseudomonas szám értéket becsülő PLS modell által nem magyarázott maradandó variancia ábra.

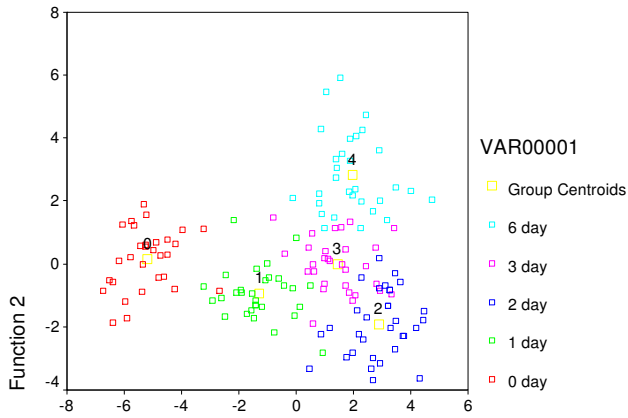


VII/5. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták 2. derivált közeli infravörös spektrumaiból számított, az aerob összcsíraszám értéket becsülő PLS2 modell eredménye (predicted versus measured plot) a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázzal.



VII/6. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták 2. derivált közeli infravörös spektrumaiból számított, a pseudomonas szám értéket becsülő PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázzal.

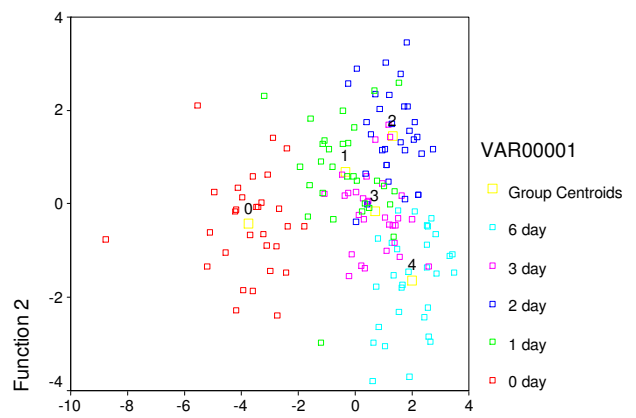
1000-1600 nm (8 °C)



Function 1

96.1% of original grouped cases correctly classified.
72.4% of cross-validated grouped cases correctly classified.

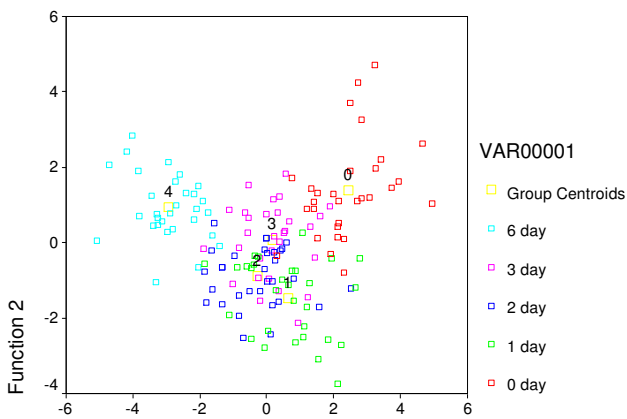
1100-1700 nm (8 °C)



Function 1

86.8% of original grouped cases correctly classified.
74.3% of cross-validated grouped cases correctly classified.

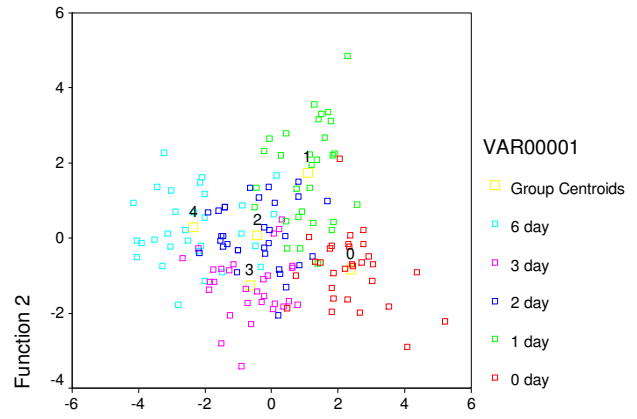
1200-1800 nm (8 °C)



Function 1

79.6% of original grouped cases correctly classified.
52.6% of cross-validated grouped cases correctly classified.

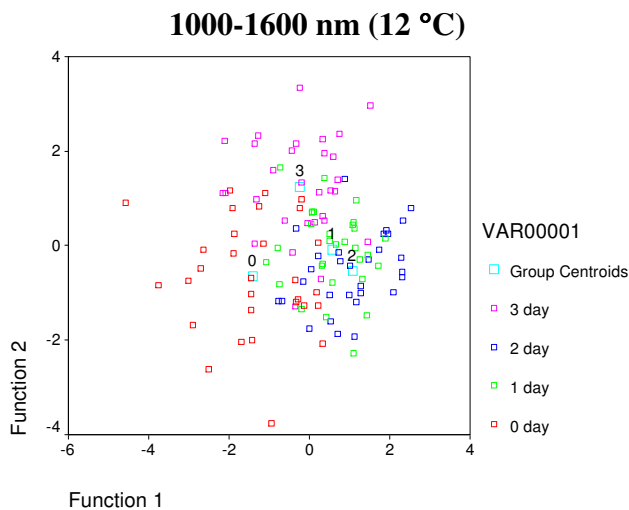
1300-1900 nm (8 °C)



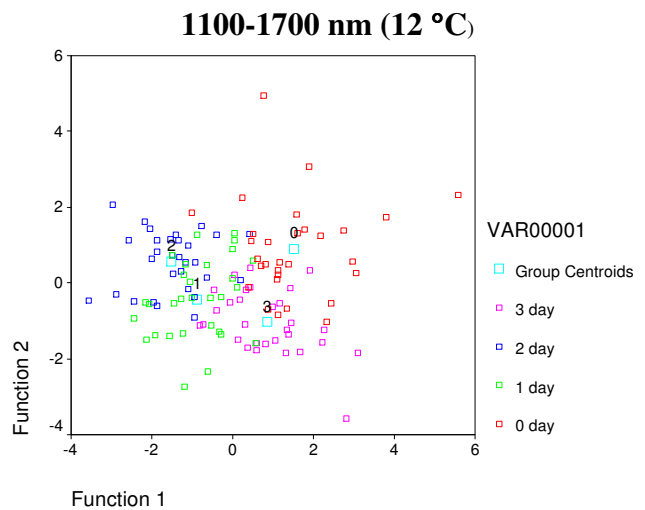
Function 1

79.6% of original grouped cases correctly classified.
47.4% of cross-validated grouped cases correctly classified.

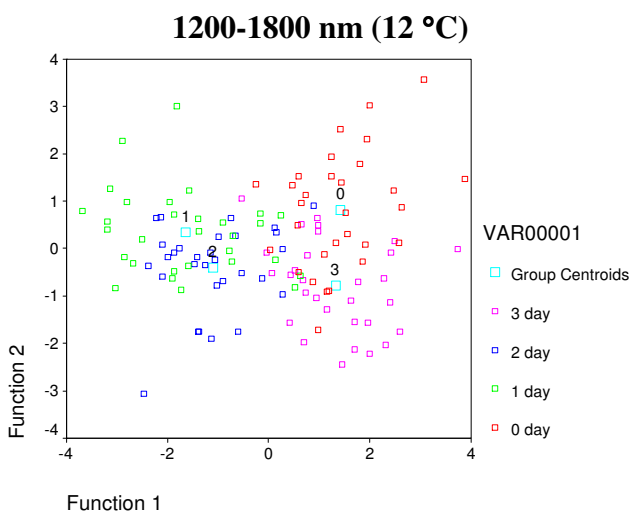
VII/7. ábra A 8 °C-on tárolt minták diszkriminancia-analízis eredményei MetriNIR műszer által rögzített spektrumok 2. deriváltjainak különböző hullámhossztartományai alapján



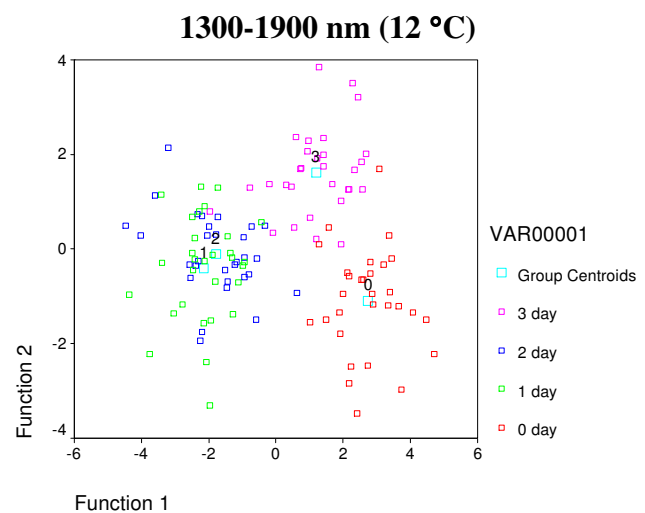
59.2% of original grouped cases correctly classified.
45.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.



b 75.0% of original grouped cases correctly classified.
c 51.7% of cross-validated grouped cases correctly classified.

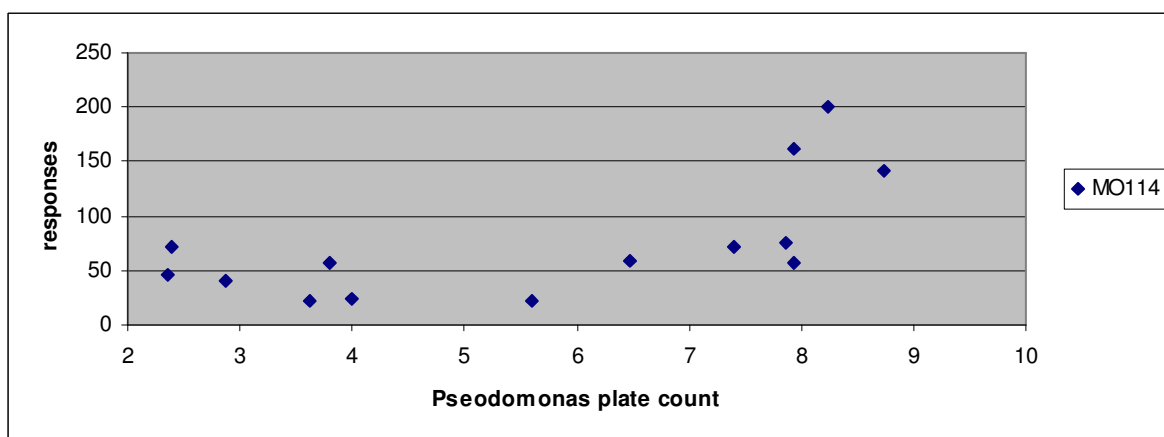
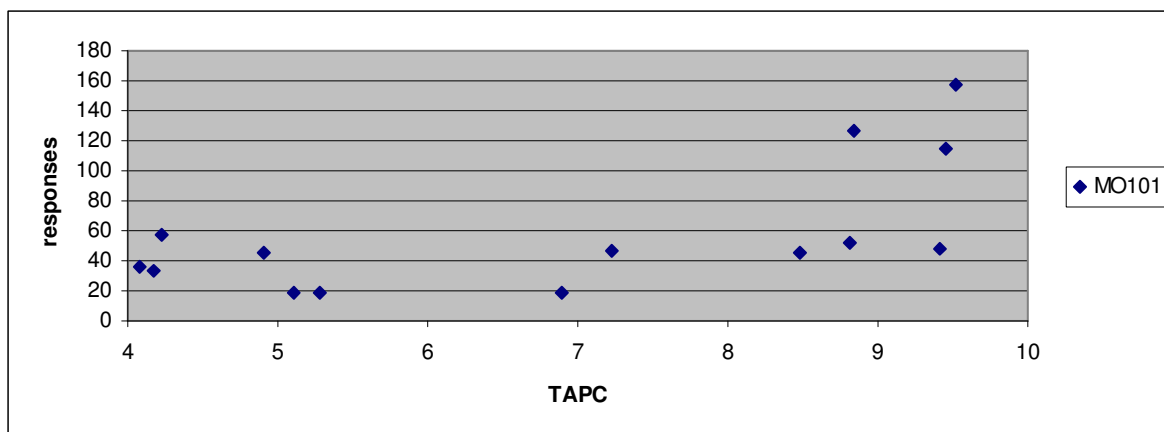


75.8% of original grouped cases correctly classified.
50.8% of cross-validated grouped cases correctly classified.



90.0% of original grouped cases correctly classified.
51.7% of cross-validated grouped cases correctly classified.

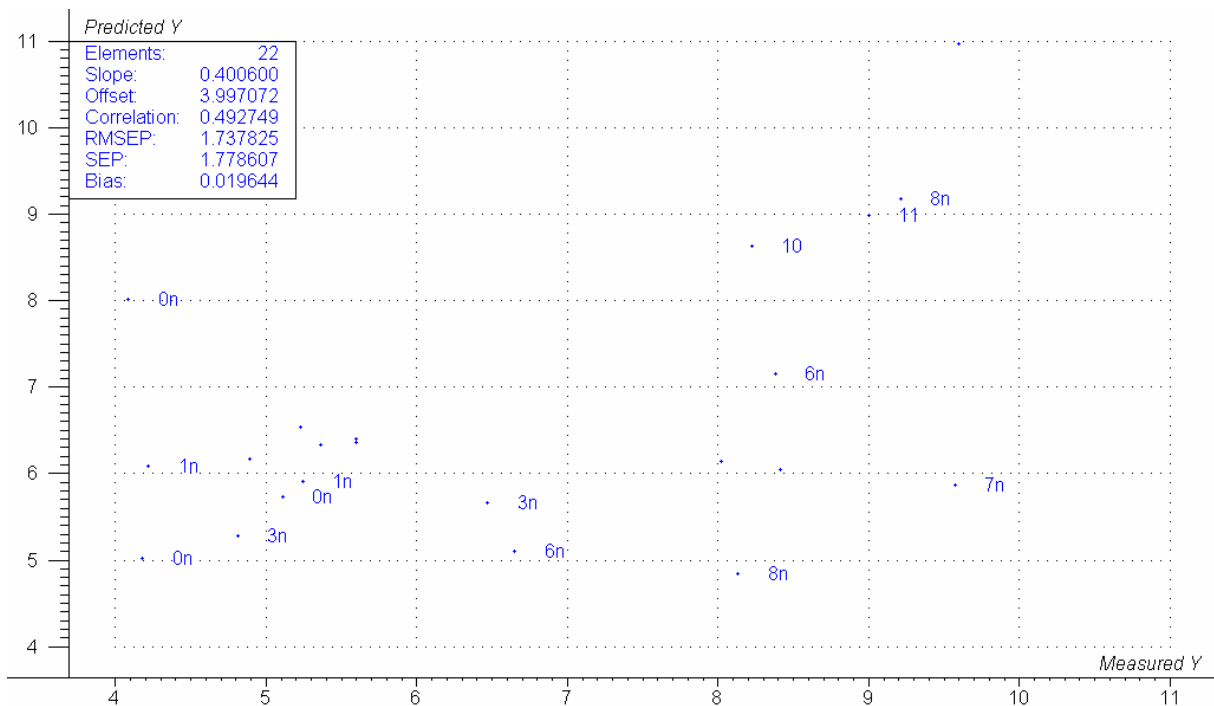
VII/8. ábra A 12 °C-on tárolt minták diszkriminancia-analízis eredményei MetriNIR műszer által rögzített spektrumok 2. deriváltjainak különböző hullámhossztartományai alapján



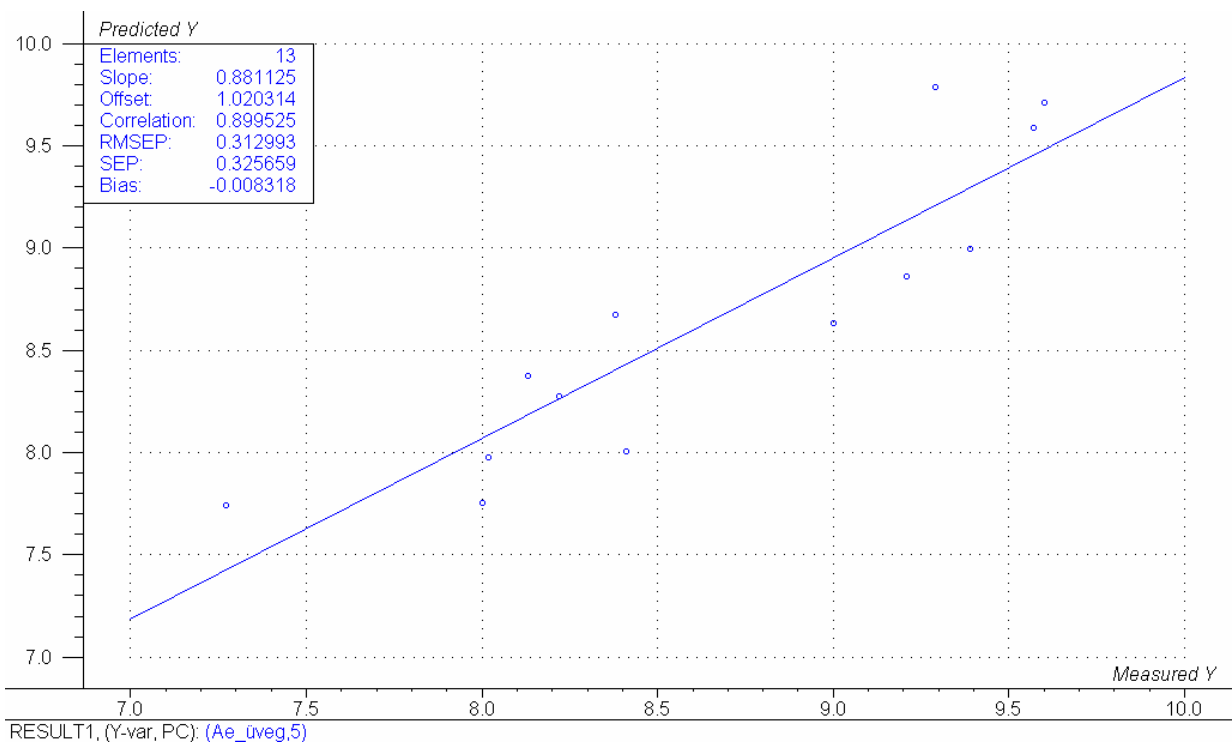
VII/9. ábra Az elektronikus orr érzékelő sorának két kiválasztott egyedi érzékelőjének (MO101, fent MO114, lent) a jelválasza a vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt, különböző aerob összcsíra, illetve pseudomonas számú sertéshús minták mérésekor.

Name	Aerob	Pseudo
FE101A	0.12	-0.09
FE102A	0.52	0.34
FE103A	0.36	0.11
FE104A	0.51	0.23
FE105A	0.26	0.25
FE101B	0.42	0.17
FE102B	0.42	0.34
FE103B	0.71	0.55
FE104B	0.41	0.32
FE105B	-0.36	-0.37
MO101	0.68	0.53
MO102	0.64	0.66
MO104	0.63	0.51
MO110	0.36	0.33
MO111	0.05	-0.04
MO112	0.47	0.32
MO113	0.54	0.32
MO114	0.65	0.54
MO115	0.76	0.73
MO116	0.76	0.83
MO117	0.71	0.57
MO118	0.74	0.68
Humidity	0.14	0.01

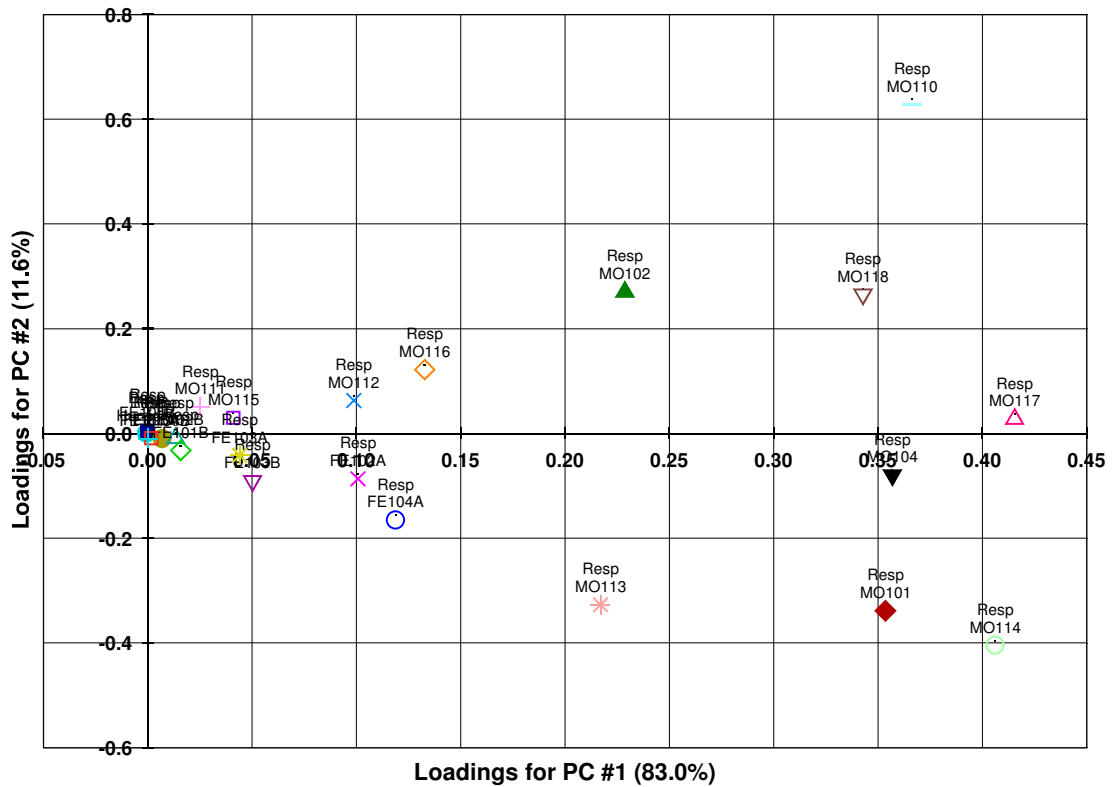
VII/1. táblázat Az elektronikus orr egyedi érzékelőinek korreláció értékei a meghatározandó mikrobiológiai jellemzőkkel.



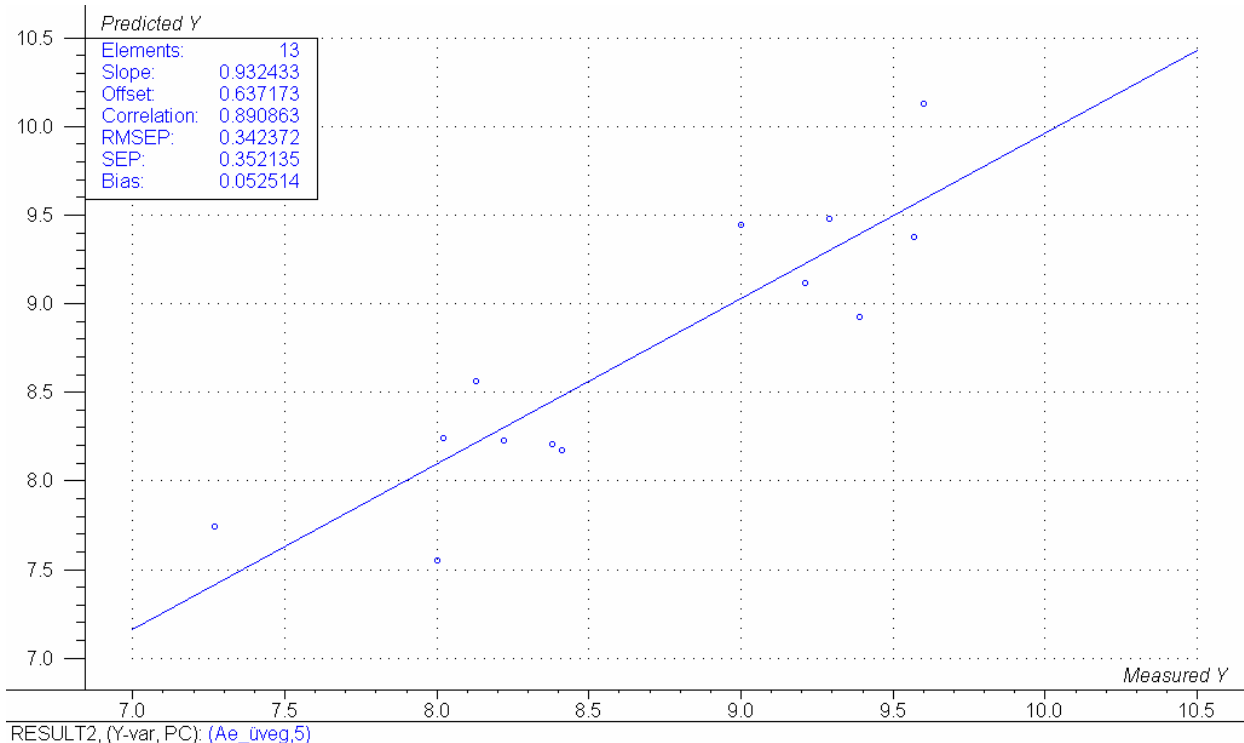
VII/10. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták elektronikus orr jelvélaszaiból számított, az aerob összcsíraszám értéket becsülő PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázattal, valamennyi vizsgált csíraszám érték figyelembevételével.



VII/11. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták elektronikus orr jelvélaszaiból számított, az aerob összcsíraszám értéket becsülő PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblázattal, a 10^7 CFU/g-nál nagyobb csíraszám érték figyelembevételével.

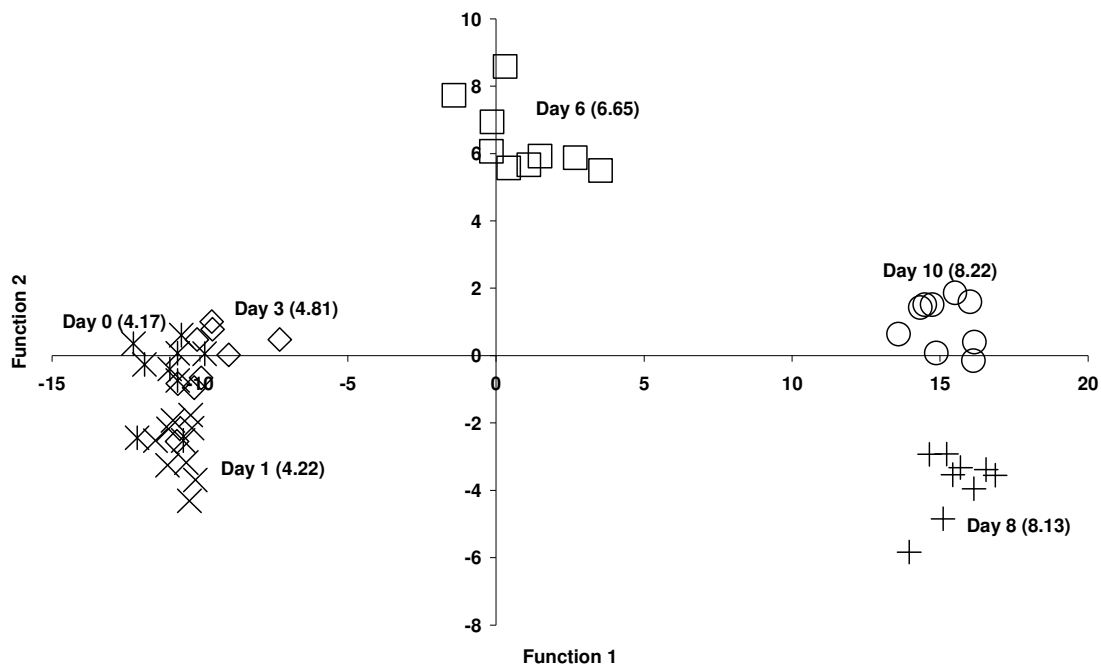


VII/12. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták elektronikus orr jelválaszaiból számított PLS loading plot a 10^7 -nél nagyobb csíraszám érték figyelembevételével.

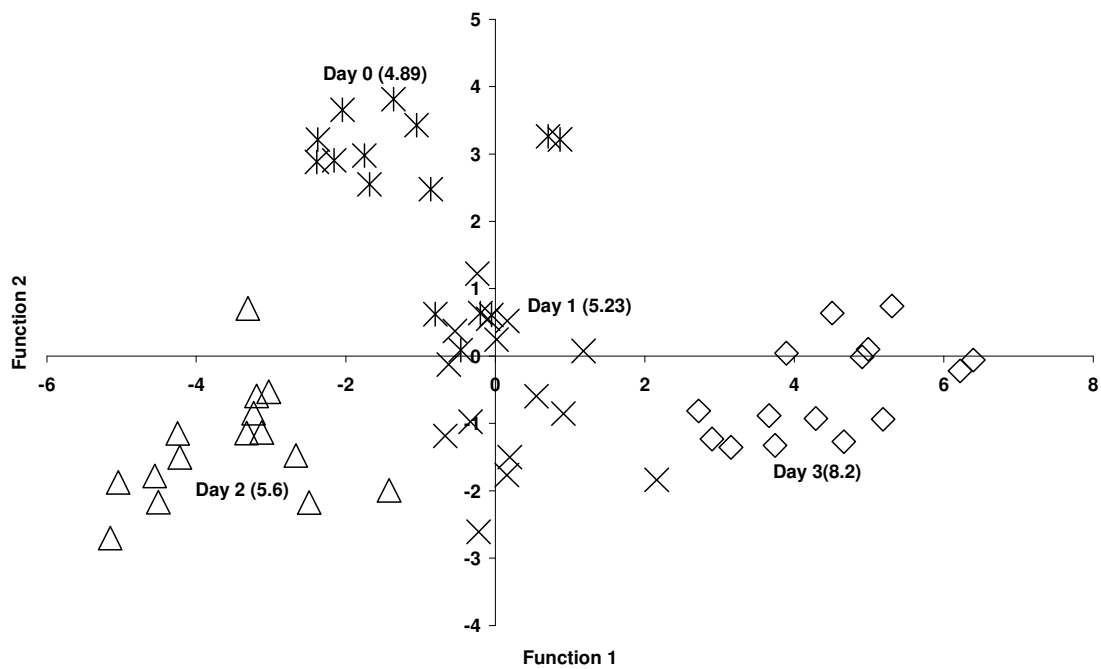


RESULT2, (Y-var, PC): (Ae_uveg,5)

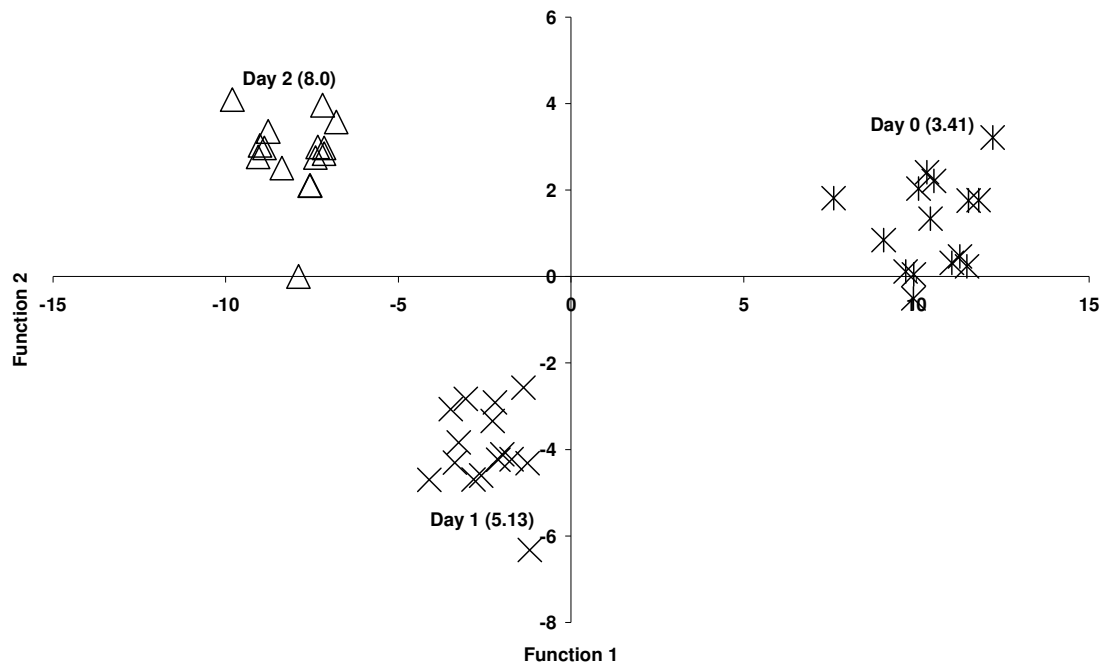
VII/13. ábra A vizsgált különböző hőmérsékleten tárolt sertéshús minták elektronikus orr jelválaszaiból számított, az aerob összcsíraszám értéket becsülő PLS modell eredménye (predicted versus measured plot) a keresztvalidáció minőségjellemzőit kifejtő eredménytáblával, a 10^7 CFU/g-nál nagyobb csíraszám érték figyelembevételével, szenzorselektiót követően ($R > 0.6$, kilenc érzékelő).



VII/14. ábra. A vizsgált 4 °C-on tárolt sertéshús minták diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).



VII/15. ábra. A vizsgált 8 °C-on tárolt sertéshús minták diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).



VIII/16. ábra. A vizsgált 12 °C-on tárolt sertéshús minták diszkriminancia analízis score plot-ja az első két diszkrimináló függvény által meghatározott vetítési síkon az elektronikus orr komplex jelválasza alapján (23 adat).