



---

**Élelmiszertudományi Kar**

## DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Módszer elektronikus nyelvvel végzett méréseknél  
fellépő zavaró hatások csökkentésére

Készítette:

**Kovács Zoltán**

Témavezető:

**Dr. Fekete András**  
Egyetemi tanár

Budapest, 2012



## A doktori iskola

**megnevezése:** Élelmiszertudományi Doktori Iskola

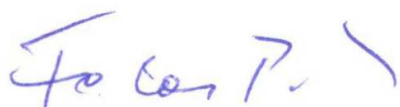
**tudományága:** Élelmiszertudományok

**vezetője:** Dr. Fodor Péter  
Egyetemi tanár, az MTA doktora  
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar  
Alkalmazott Kémia Tanszék

**Témavezető:** Dr. Fekete András  
Egyetemi tanár, az MTA doktora  
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar  
Fizika-Automatika Tanszék

### A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsátható.



.....  
Az iskolavezető jóváhagyása



.....  
A témavezető jóváhagyása

## A MUNKA ELŐZMÉNYEI

Az érzékszervi vizsgálatokkal foglalkozó szakemberek egy része azon az állásponton van, hogy az emberi ízlelő szerv csak csekély mértékben helyettesíthető mérőműszerekkel. Tény azonban, hogy nem szűrhető ki teljesen a szubjektivitás egy érzékszervi bírálat során, ezen kívül vannak olyan feladatok, melyek esetén egészségkárosító hatásuk miatt nem végezhető humán érzékszervi elemzés. Ezek alapján kijelenthető, hogy szükség van olyan vizsgálati eljárásokra, melyek objektív, pontos és jól reprodukálható eredményeket adnak az elemzésre szánt minták kívánt paramétereire vonatkozólag. Ezen kívánalmak kielégítésére fejlesztettek ki mesterséges érzékszerveket, mint amilyen az elektronikus orr, az elektronikus nyelv és az íz-szenzorok. A folyadékok elemzésére kifejlesztett elektronikus nyelv az emberi nyelv működését lemásolva, gyors, objektív és megbízható módon képes a folyadékokban lévő komplex oldott szerves és szervetlen komponensek elemzésére. Ez az ún. „ujjlenyomat” elemző technológia.

A szakirodalomban már a 90-es évek eleje óta fellelhetők folyadékok műszeres ízelemzésével foglalkozó kutatások. Ezek száma az elmúlt két évtizedben jelentős növekedést mutatott. Az egyre nagyobb számú publikáció ellenére az elektronikus nyelvek iparban való rutinszerű alkalmazásának egyelőre gátat szab a műszerrel nyert eredmények nem elég jó reprodukálhatósága. Néhány tanulmányban megállapítják, hogy a szenzor driftet ki kell küszöbölni ahhoz, hogy nyomon követésre is alkalmas legyen a műszer (Krantz-Rülcker et al. 2001).

Vlasov és munkatársai (2002) szerint ehhez a terület empirikus úton való mélyebb megismerése szükséges. Escuder-Gilbert és Peris (2010) leírták, hogy a driftet csökkenteni lehet a hőmérséklet megfelelő szabályozásával, valamint a szenzorok megfelelő tisztításával. Ivarsson és munkatársai (2001) szerint két lehetőség van a drift csökkentésére: a matematikai korrekció, valamint magának a rendszernek a fejlesztése. Az általuk bemutatott, elektronikus nyelvek driftkorrekciójára alkalmazott matematikai módszerek hátránya, hogy azok sikerességéhez szükséges az azonos drift a referencia oldaton és a mért mintákon.

A hosszú távú stabilitási problémák fokozottan érdekesek az ISFET alapú potenciometrikus nyelv esetén. Ugyanis ennél az eljárásnál az érzékenység növekedésével együtt jár a zavaró hatások felerősödése, tehát a driftre való hajlam jelentős lehet (Oelssner et al. 2005).

A szakirodalomban tapasztaltak alapján megállapítom, hogy fellelhetők kutatások, amelyekben megemlítik a driftet, de nem áll rendelkezésre olyan tanulmány, amely kellő részletességgel foglalkozna a driftet okozó hatásokkal.

A drift matematikai korrekciójára az eddig létrehozott matematikai módszerek nem alkalmazhatók széles körben, mert sikerességükhöz szükséges, hogy azonos legyen a drift a referencia oldaton és a mért mintákon. Ezért szükséges további, általánosabban használható driftkorrekciós módszer kidolgozása.

# CÉLOK

Doktori munkám célja:

- Alpha Astree elektronikus nyelvvel végzett mérések során fellépő zavaró hatások és azok szenzorjelekre gyakorolt hatásának meghatározása. Ennek érdekében feladat volt:
  - A mérési hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatásának meghatározása és matematikai modell kidolgozása a hőmérséklet zavaró hatásának korrigálására.
  - A keresztzennyeződés szenzorjelekre gyakorolt hatásának meghatározása, valamint módszer kidolgozása a hatás csökkentésére.
  - A szenzorjelekre gyakorolt memóriahatás meghatározása és módszer kidolgozása a memóriahatás csökkentésére.
- Az említett feladatok megoldása során szerzett tapasztalatok alapján általánosan használható driftkorrekciós módszer kidolgozása kémiai és matematikai eljárások együttes alkalmazásával az Alpha Astree elektronikus nyelvhez.

# ANYAG ÉS MÓDSZER

Kísérleteim során az Alpha Astree típusú elektronikus nyelv készülékkel dolgoztam. A berendezés hét darab élelmiszerek elemzésére specializált szenzorból álló, ISFET alapú szenzorsort és egy Ag/AgCl referencia elektródot (Methrom) tartalmaz. A szenzorokat különböző szerves membránburkolat fedi, így minden szenzor érzékeny a folyadékban oldott kémiai komponensekre, de eltérő érzékenységgel. Ezzel a vizsgálati mintára jellemző mintázat, ujjlenyomat nyerhető.

## Hőmérséklet hatása a szenzorjelekre

A hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatásának megállapításához méréseket végeztem 5-35°C-os hőmérsékletű modell oldatokon és almaleveken, 5, 15, 25 és 35°C-os mintákat elemezve.

Egy mérési alkalommal csak egyféle modell oldatot mértem (0,01M-os koncentrációjú citromsav vagy glükóz vagy nátrium-klorid vagy koffein vagy nátrium-glutamát oldat).

Az almaleveken végzett kísérletek esetében kereskedelmi forgalmú, (100%-os) teljes gyümölcstartalmú almaléből desztillált vizes hígítással 80, 85 90, 95%-os koncentrációjú mintákat állítottam elő. A mintatartóban a minták a növekvő hőmérsékletnek, valamint növekvő koncentrációnak megfelelő sorrendben helyezkedtek el.

## A keresztzennyeződés hatása

A keresztzennyeződés elemzéséhez mértem az elektronikus nyelvvel vizsgált minták és tisztító folyadékaiknak a pH-ját és vezetőképességét a mérés során több alkalommal. Ehhez 100%-os almalé mintákat használtam fel. Az elektronikus nyelv szekvencia kilenc ismétlést tartalmazott, ezek közül minden páratlan ismétlés (1, 3, 5, 7, 9) előtt meghatároztam a minták és tisztító folyadékaik pH és vezetőképesség értékeit.

## Memóriahatás elemzése

A memóriahatás elemzését modelloldatok és valódi élelmiszerek mérésével végeztem.

Kilenc mérési sorból álló mérési sorozatot végeztem 100%-os almaleveken és 0,01M-os modell oldatokon (MSG, citromsav, NaCl) három különböző mérési sorrendet alkalmazva.

A memóriahatás vizsgálatát különböző koncentrációjú instant kávéminták elemzésével is elvégeztem. A kávé italt három különböző koncentrációban (3,6g/100ml, 0,36g/100ml, 0,036g/100ml) mértem. Mind a három koncentrációból 3-3 párhuzamos mintát készítettem.

## Optimális mérési koncentráció megállapítása

Szójaitalok elemzését végeztem különböző hígítási fokon (4, 10, 100 szoros). Minden mérés alkalmával 5-5 mintát elemeztem azonos hígítás mellett azonos sorrendben.

## **Driftkorrekciós módszerek összehasonlítása**

Driftkorrekciós módszert dolgoztam ki az Astree elektronikus nyelvhez, amelynek használhatóságát almaléminták elemzésén próbáltam ki.

Az AlphaSoft driftkorrekciós módszere, a szakirodalomban leírt úgynevezett „component correction” nevű módszer, amit Holmin és munkatársai (2001) fejlesztettek, valamint a saját fejlesztésű driftkorrekciós módszer összehasonlításához almaleveken és modelloldatokon (mint 0,01M citromsav, MSG és NaCl) végeztem méréseket. Öt alkalommal végeztem el ugyanazt a mérési sorozatot.

Az első négy alkalommal minden lehetséges zavaró hatást igyekeztem kiszűrni. Ezért ennél a négy alkalomnál szabályozottan 25°C-on történtek a mérések és minden mérési ismétléskor új tisztító folyadék került az automata mintavevőbe.

Ezek után az ötödik alkalommal a tisztító folyadékokat nem cseréltem ki, de a hőmérséklet ebben az esetben is 25°C-on szabályozott volt.

## **Felhasznált statisztikai módszerek és szoftverek**

Az eredmények értékeléséhez céltól függően különböző statisztikai módszereket használtam.

A szenzorjelek mérési (minta) hőmérséklettől való függésének megállapításához többek között főkomponens-elemzést (PCA) használtam. A kapcsolat ellenőrzéséhez residuum elemzést és Durbin-Watson hipotézis vizsgálatot folytattam. Ezeken felül az almalevek elemzésének értékeléséhez lineáris diszkriminancia-elemzést (LDA) is használtam.

A keresztszennyeződés és a memóriahatás elemzéséhez két- és egytényezős variancia analízist végeztem. Ahol az eredmények indokolták ott Tukey tesztet alkalmaztam.

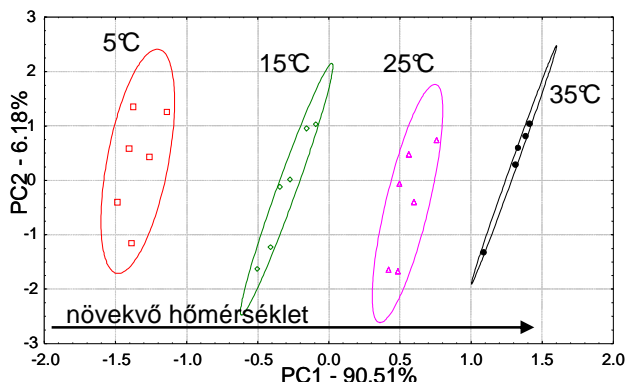
A memóriahatás értékeléséhez főkomponens-elemzést és a vizsgált minták csoportközepei közti távolságok (euklideszi távolság) kiszámítását alkalmaztam.

A saját fejlesztésű driftkorrekciós módszerhez a MathCad ver 14.0 matematikai szoftvert használtam, amelyben írtam egy programot, mely képes a nyers mérési adatok betáplálása után a matematikai transzformáció elvégzésére és kinyerhető belőle a korrigált mérési pontokat tartalmazó adatmátrix. A driftkorrekciós módszerek eredményességének összehasonlításához lineáris diszkriminancia-elemzést végeztem, valamint kiszámítottam és értékeltem a mintacsoportok közepei közti Mahalanobis távolságokat.

# EREDMÉNYEK

## Hőmérséklet hatása a szenzorjelekre

A **citromsav oldatokon** végzett mérések eredményének főkomponens térképét az 1. ábra mutatja be. A különböző hőmérsékletű minták csoportjai PC1 alapján jól elkülönülnek a

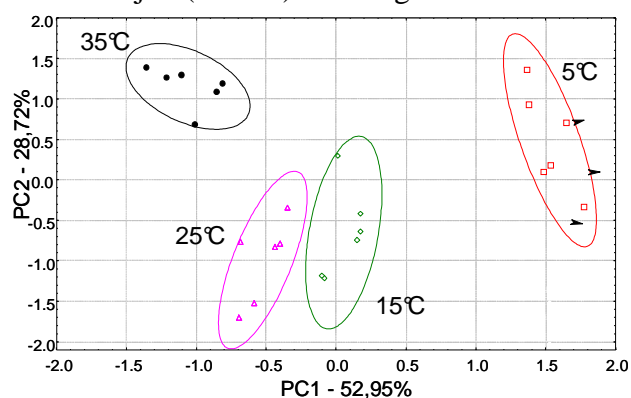


**1. ábra** Különböző hőmérsékletű citromsav modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2)

hőmérsékletüknek megfelelő sorrendben, ez egyértelműen jelzi, hogy a hőmérsékletnek jelentős hatása van a mért szenzorjelekre. A részletesebb elemzések alapján megállapítottam, hogy citromsav oldatoknál két szenzort kivéve a minta hőmérséklete és a szenzorjelek közötti összefüggés lineáris kapcsolattal volt jellemezhető. A lineáris transzformáció kielégítő eredményt ad a hőmérséklet zavaró hatásának korrekciójához.

**Glükóz és NaCl oldatok**, valamint **almaléminták** esetén három szenzort kivéve a minta hőmérséklete és a szenzorjelek közötti összefüggés lineáris kapcsolattal jellemezhető. A lineáris transzformáció ezek esetén is kielégítő eredményt ad a hőmérséklet hatásának korrekciójához.

A **koffein oldatokra** kapott eredmények főkomponens ábráján (2. ábra) az eddigiektől eltérően a különböző hőmérsékletű minták csoportjai nem csak az első főkomponens mentén mutattak elkülönülést. A részletesebb elemzések azt mutatták, hogy a koffein modelloldat esetén a szenzorjelek hőmérséklettől való függése nem írható le lineáris összefüggéssel. A hőmérséklet zavaró hatásának korrekciója csak non-lineáris függvényekkel valósítható meg.



**2. ábra** Különböző hőmérsékletű koffein modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2)

**MSG oldatok** esetén a koffein oldatokhoz

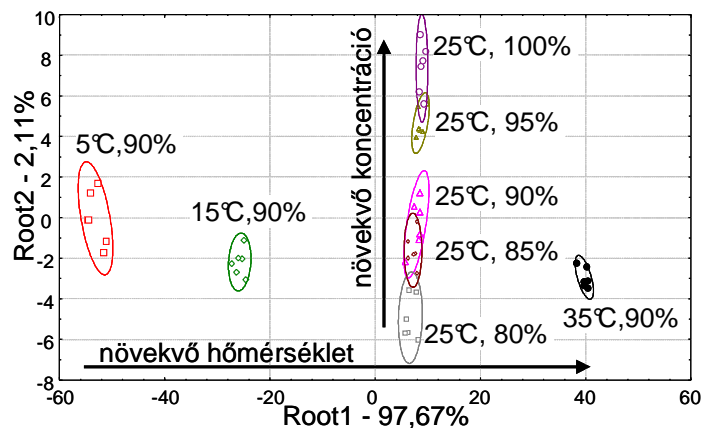
hasonló eredményeket tapasztaltam, tehát a szenzorjelek hőmérséklettől való függése nem volt leírható lineáris összefüggéssel. Ebben az esetben a hőmérsékletkorrekció csak non-lineáris függvényekkel valósítható meg.

A különböző hőmérsékletű és koncentrációjú **almaléminták** mérési eredményeit lineáris diszkriminancia-elemzéssel is értékeltem. A 3. ábra mutatja be az értékelés eredményét. Jól látható, hogy még a diszkriminancia-elemzés esetében is, (mely módszer lényege a csoportok közti különbségek maximalizálása) a csoportok közti variancia közel 98%-a alapján csak a különböző hőmérsékletű minták csoportjai különültek el (Root1). A koncentráció szerinti elkülönülés az alig több mint 2%-ot tartalmazó második diszkrimináns változó (Root2) mentén volt tapasztalható.

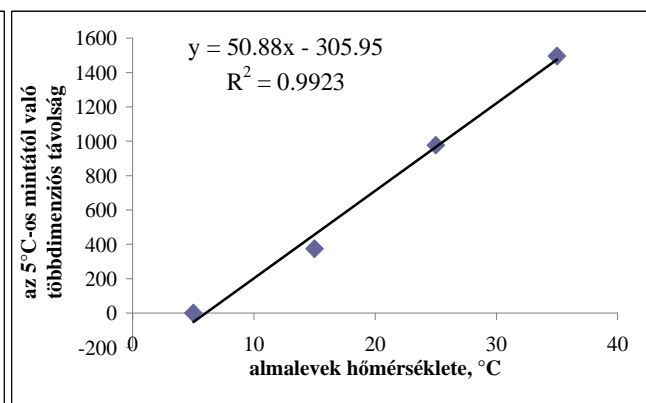
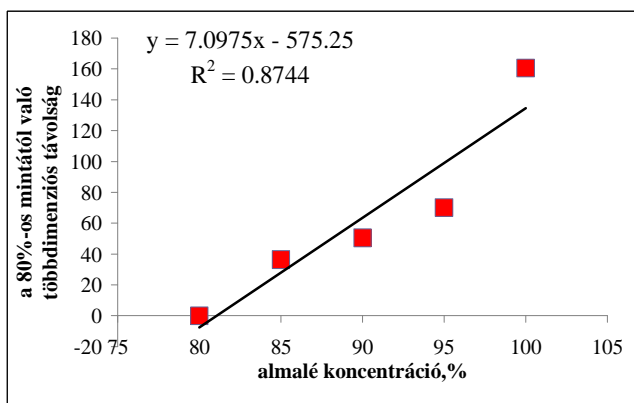


Kiszámítottam egy-egy kiválasztott minta csoportjára a többi mintacsoporthoz viszonyított többdimenziós euklideszi távolságát. A hőmérséklet okozta szenzorjel változásoknál az 5°C-os minta csoportját vettem alapul, míg a koncentráció okozta szenzorjel változásoknál a 80%-os minta csoportját vettem alapul (4. ábra).

1°C hőmérséklet különbség átlagosan kb. 50 intenzitás egység, míg 1% koncentrációkülönbség átlagosan kb. 7 intenzitás egység különbséget okozott a szenzorjelek többdimenziós euklideszi távolságában.



**3. ábra** Különböző hőmérsékletű és koncentrációjú almaleminták lineáris diszkriminancia-elemzés ábrája

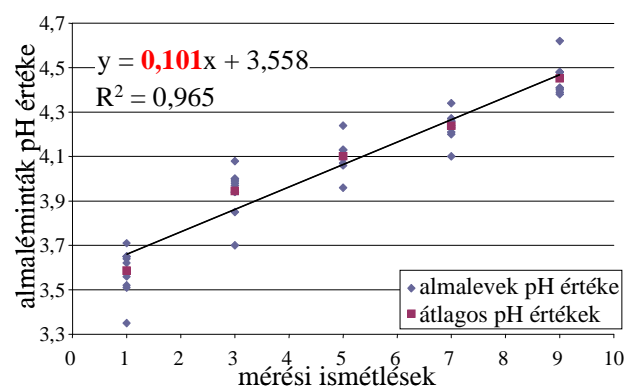


**4. ábra** A különböző koncentrációjú (a) és különböző hőmérsékletű (b) almaleminták csoportközepei közti többdimenziós euklideszi távolságok

### A keresztzennyeződés hatása

A keresztzennyeződés jelenségének leírásához 100%-os almaleminták és tisztító folyadékaik pH-ját és vezetőképességét mértem az elektronikus nyelvvel végzett mérések ismétléseikor. Ábrázoltam az almalevek pH értékét a mérési ismétlések függvényében (5. ábra). Egy alkalommal a szenzorfej által a mintába átvitt desztillált víz hatására átlagosan kb.

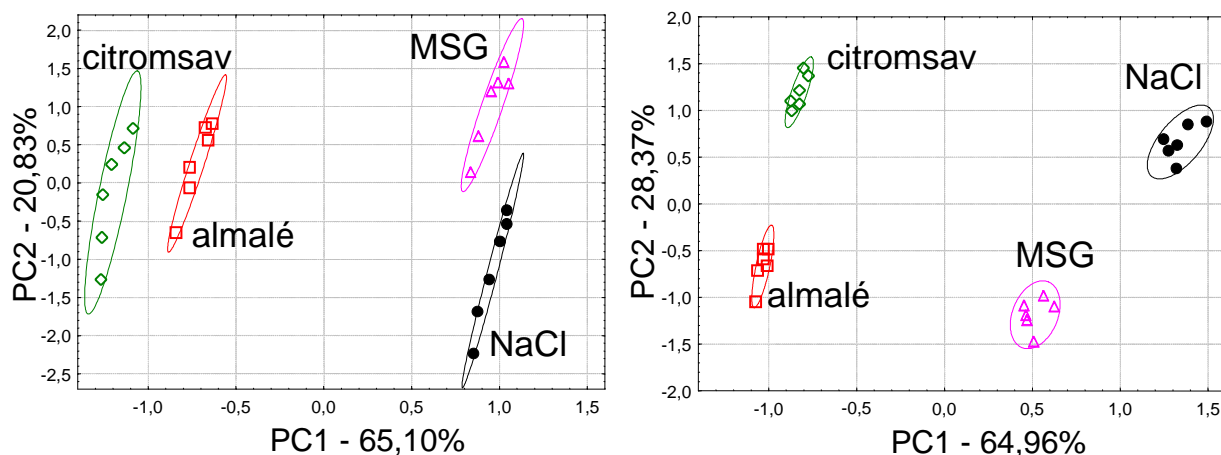
0,1 értékkel nő az almalevek pH értéke. Eredményeim alapján megállapítottam, hogy a mérés során a szenzorfej által átvitt folyadék az almaleminták és azok tisztító folyadékainak pH-ját és vezetőképességét szignifikánsan módosította. Ezek az eredmények bizonyítják, hogy a jelenség zavart okozhat az elektronikus nyelvvel végzett mérésekben.



**5. ábra** Almaleminták pH-jának növekedése a mérési ismétlések függvényében

## Memória hatás elemzése

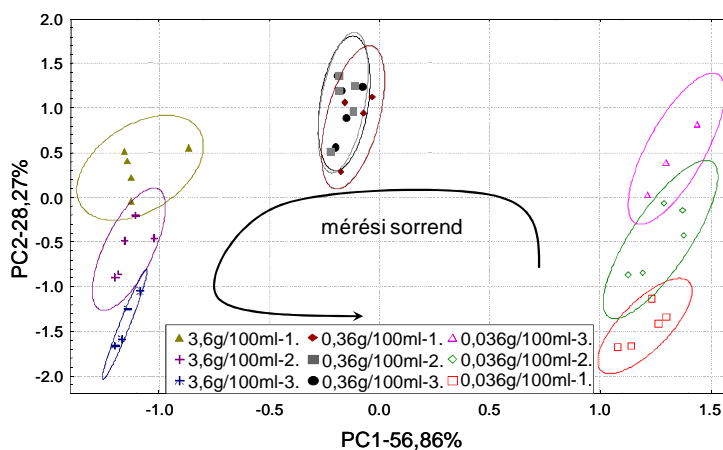
Két eltérő mérési sorrendben lemerített modelloldatok és almaminták elemzésének főkomponens-elemzés eredményeit mutatja a 6. ábra. Attól függően, hogy a minták sorrendje „citromsav → NaCl → MSG → almamlé” elrendezést (baloldali ábra) vagy „almamlé → MSG → NaCl → citromsav” elrendezést (jobb oldali ábra) követett a mérési szekvenciában, a minta csoportok relatív helyzete módosult a főkomponens térben (PC1-PC2).



**6. ábra** Különböző sorrendben mért almaminták és modelloldatok főkomponens-elemzése

A részletesebb értékelés eredményei azt mutatták, hogy a 100%-os almamlévek, valamint modelloldatok eltérő sorrendű mérésekor az egyes mintacsoportok többdimenziós euklideszi távolsága szignifikánsan eltér egymástól, ez a memória hatás következménye.

A 7. ábra a három különböző (0,036g/100ml, 0,36g/100ml és 3,6g/100ml-es) koncentrációjú instant kávé főkomponens-elemzését mutatja. PC1 szerint látható a mintacsoportok koncentráció szerinti elkülönülése. A 3,6g/100ml-es és a 0,036g/100ml-es minták mérési ismétlései, az adatok varianciájának több mint 28%-át tartalmazó második főkomponens mentén



**7. ábra** Különböző koncentrációjú instant kávé minták mérésének főkomponens-elemzése

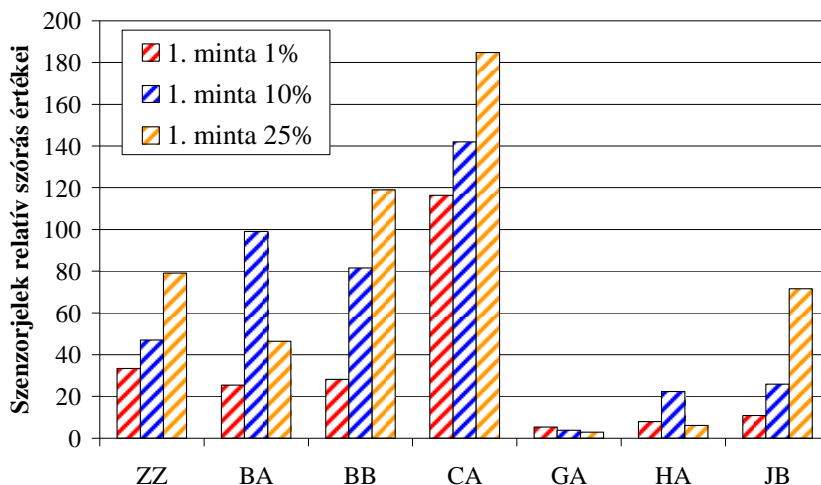
közel azonos nagyságú eltéréseket mutattak, a 0,36g/100ml-es minták teljes átfedésben voltak. Az is megfigyelhető, hogy a csoportok elhelyezkedése a mérési sorrenddel megegyező tendenciát mutat. Ez alátámasztja a memória hatást.

Különböző koncentrációjú NaCl oldatokon végzett kísérletekkel megállapítottam, hogy romlik az osztályozás hatékonysága, ha nem szisztematikus elrendezésben, hanem teljes véletlen elrendezésben történik a mérés.

## Optimális mérési koncentráció megállapítása

A 8. ábra három különböző koncentrációban mért szójaital elemzésekor kapott relatív szórás értékeit mutatja be. A GA szenzor kivételével, minden esetben a 100 szoros hígítású, 1%-os minta szórása a legkisebb.

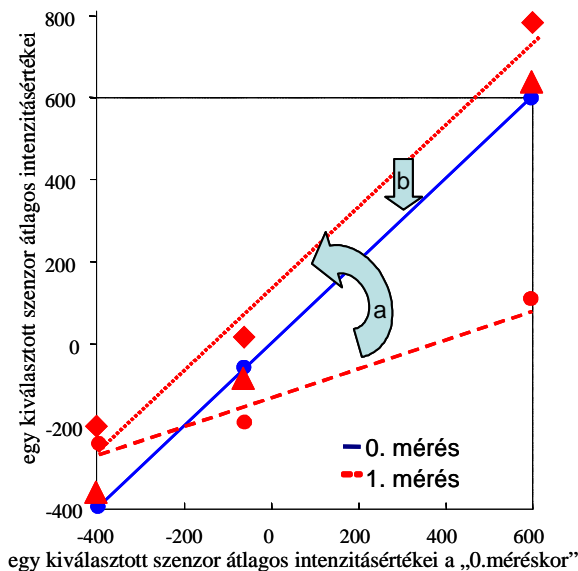
**8. ábra** Szójaital három különböző koncentrációban történő elektronikus nyelvi elemzésének szenzoronkénti relatív szórás értékei



Az instant kávé és szójaital minták esetén a mérési eredmények szórása függ a vizsgált minták koncentrációjától, tehát meghatározható olyan optimális koncentráció tartomány, amely esetében csökkenthető a mérések szórása.

## Driftkorrekciós módszerek összehasonlítása

Az eltérő időben végzett mérések eredményeinek összevethetősége érdekében driftkorrekciós



**9. ábra** A matematikai driftkorrekció elvi vázlat

folytonos vonal). Ehhez az egyeneshez lesznek transzformálva a későbbi mérések értékei.

3. lépés: a következő mérési alkalom (1. mérés) eredményeinek kiugróérték kezelt adataiból a referencia minták csoport középértékeinek kiszámítása. Ezek után az így kiszámított 1. mérés referencia minta csoportjainak középértékeit a 0. mérés középértékeinek a függvényében ábrázoljuk (piros pontok).

módszer alkalmazására van szükség. Kidolgoztam egy driftkorrekciós módszert, melynek lényege, hogy minden egyes mérési alkalommal a driftkorrekciós mintákat a szekvenciába helyezve a vizsgálandó mintákkal együtt mérjük. Ezek után a matematikai korrekció következik:

1. lépés: a 0. mérés során felvett eredmények kiugró érték kezelése.

2. lépés: az egyes referencia oldatokra vonatkozó mérési ismétlések átlagainak kiszámítása szenzoronként. Ezek után a középértékek ábrázolása

úgy, hogy az  $y = x$  legyen (kék pontok és kék

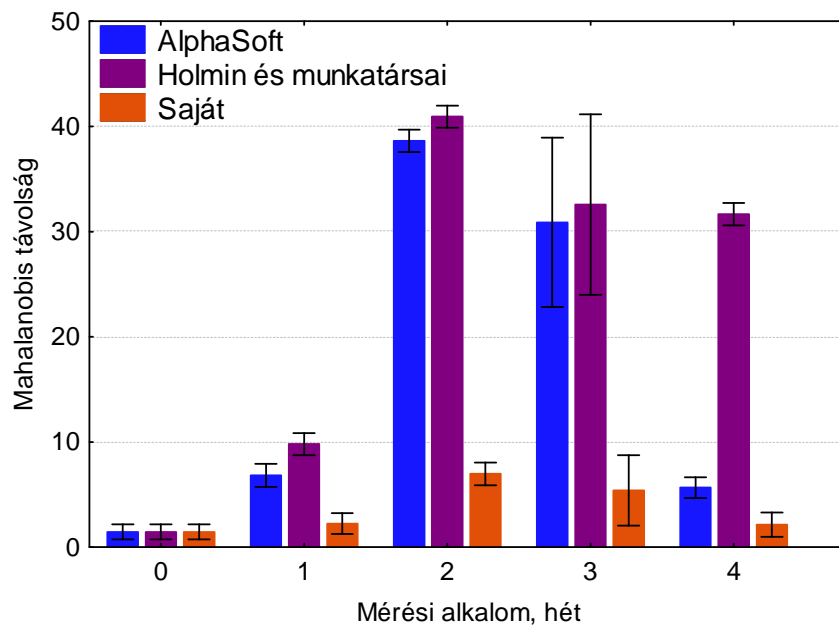
4. lépés: az így kapott pontokra legjobban illeszkedő egyenes paramétereinek meghatározása legkisebb négyzetek módszerével (piros szaggatott vonal).

5. lépés: a piros szaggatott vonal egyenletének transzformálása a kék folytonos (egyes meredekségű és nulla tengelymetszetű) egyenesre. Először a meredekség transzformálása történik forgatással („a” jelű nyíl), ez adja a piros rombuszokat és piros vonalat, majd lineáris eltolással („b” jelű nyíl) fejeződik be a transzformáció, ami a piros háromszögeket eredményezi.

Ezeket a lépéseket szenzoronként kell elvégezni.

Háromféle driftkorrekciós módszert hasonlítottam össze almaleveken végzett kísérletek eredményei alapján:

- a gyártó által nyújtott (**AlphaSoft**),
- **Holmin és munkatársai** (2001) által elektronikus nyelv mérési adataira fejlesztett és
- az általam kidolgozott (**saját fejlesztésű driftkorrekciós** eljárás).



**10. ábra** A különböző driftkorrekciós módszerek almale mintára kapott mérési pontjainak a 0. heti mérés csoportközéptől mért Mahalanobis távolságai a hibásávok a kétszeres szórást mutatják

A Mahalanobis távolságok is azt mutatták, hogy a három alkalmazott driftkorrekciós módszer közül a saját fejlesztésű módszer eredményesebb korrekciót adott. A zavaró hatások minimalizálása és megjelenése mellett is alkalmas a saját fejlesztésű driftkorrekciós módszer a szenzordrift korrigálására.

# ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Alpha Atree elektronikus nyelvvel az élelmiszerek elemzésére specializált - gyártó jelölése szerint ZZ, BA, BB, CA, GA, HA és JB típusjelű érzékelőket tartalmazó (1# jelű) - szenzorsorral végzett kísérletek eredményeként a következő új tudományos eredményeket fogalmaztam meg:

## **Hőmérsékletfüggés**

1. Mérési eredményekkel igazoltam, hogy az egyes alapízeket jól szemléltető 0,01M citromsav, glükóz, NaCl, koffein és MSG modelloldatok, valamint 90%-os almaléminták esetén a szenzorjelek hőmérséklet-érzékenysége függ az adott mintától és az adott szenzortól.
2. Bebizonyítottam, hogy az 5, 15 és 35°C-os hőmérsékletű mintákra kapott szenzorjelek
  - 0,01M koncentrációjú citromsav, glükóz és NaCl modell oldatok és 90%-os almaléminták esetében lineáris transzformációval,
  - 0,01M koncentrációjú koffein és MSG modell oldatok esetében csak non-lineáris függvényekkel

transzformálhatók 25°C-os hőmérsékletű mintára kapott szenzorjelekre.

3. Mérésekkel igazoltam, hogy az azonos koncentrációjú, de 30°C hőmérséklet különbségű almaléminták elemzése során kapott szenzorjelek esetén nagyobb a különbség, mint a 20% koncentráció különbségű, de azonos hőmérsékletű mintáknál. Az 5-35°C-os hőmérséklet tartományban a 80-100%-os koncentrációjú almaléminták esetén a hét szenzor hétdimenziós terében kiszámítottam a mintacsoport-közéértékek közötti euklideszi távolságokat. Ennek alapján megállapítottam, hogy a hőmérséklet 1°C-kal történő megváltozásának a szenzorjelekre gyakorolt hatása mintegy hétszeres a koncentráció 1%-kal történő megváltozásához képest.

## **Keresztszennyeződés**

4. Almaleveken végzett kísérletekkel igazoltam, hogy a mérés során a szenzorfej (referencia elektród, szenzorok és keverőelem) által átvitt folyadék, mind az almaléminták, mind pedig azok tisztító folyadékainak pH-ját és vezetőképességét szignifikánsan módosítja, ami bizonyítja, hogy keresztszennyeződés történik a mérés során. Almaléminták esetén a szenzorfej átvitele átlagosan mintegy 0,1 pH növekedést okozott ismétlésenként. Almaléminták tisztító folyadékai esetén a szenzorfej átvitele átlagosan mintegy  $0,04\text{mScm}^{-1}$  növekedést okozott a vezetőképességben ismétlésenként.

## **Memória hatás**

5. Igazoltam, hogy különböző koncentrációjú NaCl oldatok esetében romlik a lineáris diszkriminancia-elemzéssel végzett osztályozás hatékonysága a memória hatás miatt, ha teljes véletlen elrendezésben történik a minták mérése és nem a növekvő koncentrációnak megfelelő szisztematikus elrendezésben. A vizsgált különböző koncentrációjú NaCl oldatok ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  és  $10^{-6}$  M) és desztillált víz esetén az átlagos osztályba sorolás hatékonysága a

növekvő koncentrációnak megfelelő elrendezésben mintegy 91%, míg teljes véletlen elrendezésben megközelítőleg 80% volt.

6. Kísérletekkel igazoltam, hogy 100%-os almalevek, valamint 0,01M-os NaCl, MSG és citromsav modelloldatok eltérő sorrendű mérésekor az egyes mintacsoportok többdimenziós távolsága a memóriahatás miatt szignifikánsan eltér egymástól. Ezt bizonyítja az almalével és modelloldatokkal végzett mérések eredményeinek főkomponens-elemzése.
7. Mérési eredményekkel igazoltam, hogy két nagyságrendnyi koncentráció különbségű (3,6; 0,36 és 0,036g/100ml) instant kávé minták elemzése esetén is fellép a memóriahatás. Ezt bizonyítja, hogy a főkomponens-elemzés (56. ábra) szerint az eredeti mérési adatok varianciájának mintegy 28%-át tartalmazó második főkomponens mentén a mérési sorrendnek megfelelően elkülönültek a 3,6g/100ml-es és a 0,036g/100ml-es minták ismétlései .

### **Optimális mérési koncentráció**

8. Megállapítottam, hogy szójaitaloknál és instant kávéknál a mérési eredmények szórása függ a vizsgált minták koncentrációjától, tehát meghatározható olyan optimális koncentráció tartomány, amely esetében csökkenthető a mérések szórása. Szója italoknál az 1%-os minta, instant kávéknál a 0,36g/100ml-es minta szórása volt a legkisebb a vizsgált tartományban.

### **Driftkorrekció**

9. Driftkorrekciós módszert dolgoztam ki az Alpha Astree elektronikus nyelv műszerhez az eltérő időben történő mérések összehasonlítására. A módszer lényege, hogy a mérendő mintával együtt, a mintának megfelelő minimum két referencia oldatot is mérni kell és ügyelni kell a mérési sorrendre. Ezután matematikai transzformáció következik. Ennek főbb lépései szenzoronként a következők:

- Kiszámítjuk az egyes referencia oldatokra vonatkozó mérési ismétlések átlagait az első és a következő mérési alkalom eredményeire. Az utóbbit ábrázoljuk az első mérési alkalom középértékeinek a függvényében.
- Meghatározzuk az így kapott pontokra legjobban illeszkedő egyenes paramétereit a legkisebb négyzetes eltérések módszerével.
- Elvégezzük az egyenes egyenletének transzformálását az  $y = x$  egyenletű egyenesre. Először a meredekség transzformálása történik forgatással, majd lineáris eltolás.
- Ezt a transzformációt alkalmazzuk a mért minta eredményeire is.

A módszer alkalmasságát almalé mintákon és modelloldatokon végzett kísérletekkel igazoltam. Az eredmények azt mutatták, hogy az ismert zavaró hatások minimalizálása mellett, de megléte esetén is jól alkalmazható ez a módszer. Az eltérő időben mért almalémintákra kapott mérési pontok Mahalanobis távolságai az első mérés almaléminta mérési csoportjának középértékéhez képest a saját fejlesztésű driftkorrekciós módszerrel korrigált adatok esetében a legkisebbek.

## KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

A szakirodalom feldolgozás és a kísérletek során tapasztaltak alapján javaslataim a következők:

- A szenzorok hőmérséklet függésének további, részletesebb elemzése szükséges mintacsoportok szerint, biztosítva ezzel az eltérő hőmérsékleten végzett mérések összehasonlíthatóságát. Ezzel elősegítve, hogy az üzemben használt műszer eredményei összevethetőek legyenek a laboratóriumi mérések eredményeivel.
- A tapasztalatok azt mutatják, hogy a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatása nem minden anyagra lineáris, így javasolt mintacsoportonként optimális mérési hőmérséklet meghatározása. Ezzel csökkenthető a mérések szórása kinyerhetőek a minták közti kisebb különbségek is.
- A keresztzennyeződés csökkentéséhez javasolok kísérleteket különböző síkosító anyagokkal.
- A memóriahatás csökkentéséhez javaslom különböző mintacsoport függő tisztító folyadékok kikísérletezését.
- Az optimális mérési koncentrációval kapcsolatosan javasolt mintacsoportok szerinti optimális koncentrációk meghatározása az elektronikus nyelv mérések szórásának minimálisra csökkentéséhez.
- A driftkorrekció széleskörű alkalmazhatóságához javasolt adott mintacsoportokhoz jól alkalmazható referencia oldatok kikísérletezése, melyek a vizsgálati mintákhoz hasonló összetételűek, így csökkenthető a memóriahatás.
- A driftkorrekciós módszer alkalmazását javaslom a további mérésekhez, lehetővé téve ezzel adatbázis felállítását.

### Irodalomjegyzék

- Escuder-Gilabert L., Peris M. (2010): Review: Highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis. *Analytica Chimica Acta*, 665 15-25. p.
- Holmin S., Krantz-Rülcker C., Lundström I., Winqvist F. (2001): Drift correction of electronic tongue responses. *Measurement Science and Technology*, 12 1348-1354. p.
- Ivarsson P., Holmin S., Höjer N. E., Krantz-Rülcker C., Winqvist F. (2001): Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 76 449-454. p.
- Krantz-Rülcker C., Stenberg M., Winqvist F., Lundström I. (2001): Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review. *Analytica Chimica Acta*, 426 217-226. p.
- Oelssner W., Zosel J., Guth U., Pechstein T., Babel W., Connery J. G., Demuth C., Grote Gansey M., Verburg J. B. (2005): Encapsulation of ISFET sensor chips. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105 104-117. p.
- Susanne Holmin and Christina Krantz-Rülcker and Ingemar Lundström and Fredrik W. (2001): Drift correction of electronic tongue responses. *Measurement Science and Technology*, 12 1348. p.
- Vlasov Y. G., Legin A., Rudnitskaya A. (2002): Electronic tongues and their analytical application. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373 136-146. p.

# AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

## **Impakt faktoros folyóiratcikkek:**

- Kaszab T., Kovacs Z., Szollosi D., Fekete A. (2011): Prediction of Carrot Sensory Attributes by Mechanical Tests and Electronic Tongue. *Acta Alimentaria*, 40 41-58. p.
- Kovacs Z., Dalmadi I., Lukacs L., Sipos L., Szantai-Kohegyi K., Kokai Z., Fekete A. (2010): Geographical origin identification of pure Sri Lanka tea infusions with electronic nose, electronic tongue and sensory profile analysis. *Journal of Chemometrics*, 24 121-130. p.
- Kovacs Z., Sipos L., Szollosi D., Kokai Z., Szekely G., Fekete A. (2011): Electronic Tongue and Sensory Evaluation for Sensing Apple Juice Taste Attributes. *Sensor Letters*, 9 1273-1281. p.
- Sipos L., Kovács Z., Sági-Kiss V., Csiki T., Kókai Z., Fekete A., Héberger K. (2012): Discrimination of mineral waters by electronic tongue, sensory evaluation and chemical analysis. *Food Chemistry*, 135 2947-2953. p.
- Sipos L., Kovacs Z., Szollosi D., Kokai Z., Dalmadi I., Fekete A. (2011): Comparison of novel sensory panel performance evaluation techniques with e-nose analysis integration. *Journal of Chemometrics*, 25 275-286. p.
- Szöllősi D., Dénes D. L., Firtha F., Kovács Z., Fekete A. (2012): Comparison of six multiclass classifiers by the use of different classification performance indicators. *Journal of Chemometrics*, 26 76-84. p.
- Szollosi D., Kovacs Z., Gere A., Sipos L., Kokai Z., Fekete A. (2012): Sweetener Recognition and Taste Prediction of Coke Drinks by Electronic Tongue *Sensors Journal*, 12 3119 - 3123. p.

## **Néhány kiválasztott nem IF-es folyóiratban közölt folyóirat cikk:**

- Kovacs Z., Sipos L., Kantor D. B., Kokai Z., Fekete A. (2009): Mineral water taste attributes evaluated by sensory panel and electronic tongue. 489-492. p. In: *AIP Conference Proceedings*. Brescia.
- Kovács Z., Szöllősi D., Fekete A. (2009): Application of electronic tongue to soya drink discrimination. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, 5 75-96. p.
- Kovacs Z., Szollosi D., Fekete A., Isz S. (2011): Sensing Basic Tastes by Electronic Tongue Sensors. *AIP Conference Proceedings*, 1362 73-74. p.
- Szöllősi D., Kovács Z., Fekete A. (2010): Hőmérséklet hatása model oldatok és almalevek elektronikus nyelvvel mért eredményeire. *Élelmiszer tudomány technológia*, LXIV. 40-43. p.
- Szollosi D., Kovacs Z., Gere A., Sipos L., Kokai Z., Fekete A. (2011): Sensory evaluation and electronic tongue analysis for sweetener recognition in coke drinks. *AIP Conference Proceedings*, 1362 193-194. p.

## **Néhány kiválasztott hazai és nemzetközi konferenciákon ismertetett publikáció:**

- Kovacs Z., Kantor D. B., Fekete A. (2008): Comparison of quantitative determination techniques with electronic tongue measurements. 6603-6615. p. In: *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting 2008*. Providence, RI.
- Kovács Z., Kántor D. B., Fekete A. "Gyümölcslevek minőségi jellemzése elektronikus nyelvvel." In *XVI. Élelmiszer Minőségellenőrzési Tudományos Konferencia*. Tihany: Élelmiszeranalitikai vizsgálatok, 2008a.
- Kovács Z., Kántor D. B., Fekete A. "Instant kávék koncentrációjának mérése elektronikus nyelv alkalmazásával." In *XXXII. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozás*. Gödöllő: Konferencia kiadvány 2. kötet: 104-108. o., 2008b.
- Kovacs Z., Lambert-Meretei A., Fekete A. "Influence of post-baking cooling on texture properties and taste of fresh bread." In *Synergy and Technical Development (Synergy2009)*. Gödöllő, Hungary, 2009.
- Kovács Z., Németh V., Szöllősi D., Fekete A. (2009): Szójaitalok ízének összehasonlítása. 224. p. In: *Lippay János – Ormos Imre – Vas Károly Tudományos Ülésszak, Műveletek és mérés technika szekció*. Budapest, Hungary.
- Kovács Z., Szöllősi D., Fekete A. (2011): Sensing basic tastes by electronic tongue sensors. p. In: *14th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN 2011)*. New York city, New York, USA.



## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni a szakmai segítséget és a támogatást:

- Témavezetőmnek: **Dr. Fekete Andrásnak,**
- **Dr. Zsorné dr. Muha Viktóriának,**
- **Dr. Felföldi Józsefnek,**
- **Dr. Dalmadi Istvánnak**
- **Dr. Zana Jánosnak és**
- A Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Kar  
**Fizika-Automatika Tanszék munkatársainak.**

Köszönettel tartozom továbbá a dolgozat megszületése során nyújtott közreműködésért:

- **Szöllősi Dánielnek**
- **Várvölgyi Evelinnek,** valamint további
- **kollegáimnak és hallgatóimnak.**

Ezúton mondok köszönetet az együttműködésekre, amelyek során szakmai tudást szereztem

- **Dr. Sági-Kiss Virágnak,**
- **Dr. Héberger Károlynak,**
- **Dr. Sipos Lászlónak és**
- **Dr. Kókai Zoltánnak.**

Szeretném megköszönni **Dr. Karai Jánosnének** a Karai Predoktori Ösztöndíjjal nyújtott segítségét.

Köszönetemet fejezem ki továbbá **feleségemnek** és **egész családomnak** az éveken keresztül nyújtott támogatásért.

Köszönöm a TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KMR/-2010-0005 és 4.2.2/B-10/1-2010-0023 pályázat nyújtotta támogatásokat.