



---

**Élelmiszertudományi Kar**

**ÍZ-KÖLCSÖNHATÁSOK ELEMZÉSE  
ELEKTRONIKUS NYELVVEL**

**Doktori értekezés tézisei**

**SZÖLLŐSI DÁNIEL**

**Budapest  
2015**

## A doktori iskola

**megnevezése:** Élelmiszertudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Élelmiszertudományok

**vezetője:** **Dr. Felföldi József**  
egyetemi tanár, PhD  
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar  
Fizika-Automatika Tanszék

**Témavezető:** Dr. Fekete András†,  
Egyetemi tanár, az MTA doktora  
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar  
Fizika-Automatika Tanszék  
témavezetés időtartama: 2010-2013

Dr. Felföldi József,  
Egyetemi tanár, PhD  
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar  
Fizika-Automatika Tanszék  
témavezetés időtartama: 2013-

Dr. Kovács Zoltán,  
Egyetemi adjunktus, PhD  
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar  
Fizika-Automatika Tanszék  
témavezetés időtartama: 2013-

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 nyilvános vitára bocsátható.

.....  
**Az iskolavezető jóváhagyása**

.....  
**A témavezetők jóváhagyása**

## **1. A munka előzményei**

Az élelmiszerek és gyógyszerek íze igen fontos minőségi jellemző, melyet analitikailag különösen nehéz mérni, hisz az összetevők pontos ismerete is csak távolról jellemzi a minta ízét. Erre a problémára nyújt egy lehetséges megoldást az elektronikus nyelv.

Az elektronikus nyelv koncepció nem kívánja a mintát összetétel szinten leírni, hanem más mintákkal való összefüggésben a hasonlóságokról, de még inkább a különbségekről ad felvilágosítást. A műszerrel kapcsolatban (főleg az alkalmazások terén) jelenleg is igen aktív kutatás folyik, a Web of Science 2015 decemberében az 'electronic tongue' kereső kifejezésre 5192 tudományos művet talált (1226-ot, ha csak a címben keresünk) és a publikációk száma évről évre egyre nő.

Az elektronikus nyelvről rendelkezésünkre álló ismereteknek egy fontos és egyben érdekes szelete a mért mintákban található összetevők közötti, szenzorjeleket meghatározó kölcsönhatások jellege. Mivel az elektronikus nyelvvel mért minták szinte mindig egynél több oldott komponenszt tartalmaznak (ezért is mérik elektronikus nyelvvel és nem valamelyik klasszikus analitikai módszerrel) magától értetődő a kölcsönhatások gyakori és meghatározó jelenléte vagy legalábbis lehetősége. Az eddig publikált kölcsönhatásokkal foglalkozó tudományos cikkekben jobbra csak a keserű íz különböző módú elfedését/maszkolását vizsgálták, mely leginkább a gyógyszeriparnak fontos.

Munkámban az Alpha Astree elektronikus nyelv mérési eredményeit befolyásoló íz kölcsönhatásokat igyekeztem felderíteni a hatások globális és szenzor szintű elemzésével. Az elektronikus nyelvet érintő mintaösszetevő kölcsönhatások vizsgálata jelentősen hozzájárul az elektronikus nyelvről szerzett elméleti tudásunkhoz. Ezen túlmenően hasznos gyakorlati javaslatokkal szolgál mind kísérlettervezési, mind kiértékelési szempontból. A kölcsönhatások vizsgálatához az öt szabványosnak tekinthető, alapízeknek megfelelő vegyületből készített tiszta és kombinált oldatokat és élelmiszer mintákat vizsgáltam egy, az ismert zavaró hatásokat minimalizáló mérési módszerrel.

A minta összetevők közötti kölcsönhatások elektronikus nyelvre gyakorolt hatásának vizsgálata új kutatási irányvonalat képvisel a tanszéken folyó eddigi kutatásokhoz képest.

## 2. Célkitűzések

Az elektronikus nyelvvel vizsgált oldatok elsöprő többsége egynél több összetevőből áll, nem számítva ide az oldószert. Ebből kifolyólag az elektronikus nyelvvel végzett mérések ugyanekkora részében az oldott komponensek közötti kölcsönhatásokkal is számolni kell és a kölcsönhatások megértése szinte minden elektronikus nyelv mérési eredmény értelmezését érinti. Munkámban azt tűztem ki célul, hogy modell oldatok és néhány folyékony élelmiszer minta segítségével felderítsem az Alpha Astree elektronikus nyelvet érintő lehetséges iz-kölcsönhatásokat és a következményeket elemezve gyakorlati javaslatokat tegyek a későbbi mérések támogatására. Ennek érdekében az alábbi rész-célokat tartottam szem előtt:

- A kölcsönhatások vizsgálatát ki kell terjeszteni minden alapízre és azok különféle kombinációira.
- A kölcsönhatásokat kvalitatív és kvantitatív módon szükséges jellemezni a szokásos többváltozós elemzések és az egyedi elektronikus nyelv érzékelők szintjén is.
- A cél elérésének érdekében létre kell hozni egy mérési módszert, mely minimalizálja az elektronikus nyelv ismert zavaró hatásait.

## 3. Anyagok és módszerek

### 3.1 *Az elektronikus nyelv*

Méréseim során az Alpha M.O.S. (Toulouse, Franciaország) Alpha Astree 2 típusú potenciometriás elven működő elektronikus nyelvét használtam. A műszer lelke a mérőfej, mely 7 munkaelektrodból (azonosítóik: ZZ, JE, BB, CA, GA, HA és JB), egy Ag/AgCl referencia elektrodból és egy keverőből áll. Az érzékelősor egy automatikus mintavevő egységhez csatlakozik (Metrohm, USA), mely 16 hellyel rendelkezik. A szenzorok jeleit közvetlenül az elektronikus egység dolgozza fel, mely csatlakozik a számítógéphez ahol az AlphaSoft szoftver (ver. 12.4) gyűjti, tárolja és dolgozza fel az adatokat, valamint vezérli a mintavevőt és az elektronikus egységet. A mérések előtt az érzékelők kondicionálását és kalibrációját a gyártó ajánlásának megfelelően végeztem el.

### 3.2 *Mintaoldatok*

Kísérleteim egy részét modell oldatokkal végeztem, a vizsgált anyagokat és koncentrációjukat az érzékszervi analízis számára készült szabvány [ISO/FIDS 3972:2011] alapján határoztam

meg. Az 1. táblázat az alkalmazott vegyületeket és koncentrációkat, valamint az adott vegyület íz-küszöb értékeit tünteti fel, mind emberekre mind az elektronikus nyelvre vonatkoztatva. Koncentráció sorozatok mérése esetén ezektől a koncentrációktól tértem el hígabb és töményebb irányba.

Az összehasonlítás során nemcsak egymáshoz viszonyítottam a mintákat, hanem semlegesnek tekintett mintákhoz is. Erre a célra desztillált vizet, melyet a szövegben és ábrákon 'DV' jelöl és egy minden modell anyagot (citromsav 0,089 g/L, NaCl 0,376 g/L, Na-glutamát 0,092 g/L, koffein 0,062 g/L és szacharóz 1,821 g/L) tartalmazó keveréket használtam, mely utóbbit 'centrum' mintaként említek. E két minta további haszna, hogy felhasználhatóak utólagos matematikai korrekció elvégzésére és a mérés jóságának ellenőrzésére is.

1. táblázat Modell oldatok koncentrációi és íz-küszöb értékei.

Vegyületek	Koncentráció*, g/L	Koncentráció, M	Centrum koncentráció, g/L	Emberi íz-küszöb**, M	Elektronikus nyelv íz-küszöb**, M
citromsav	0,280	0,0015	0,0885	0,0001	0,0000001
NaCl	1,190	0,0204	0,3763	0,001	0,000001
Na-glutamát	0,290	0,0017	0,0917	0,0005	0,0001
koffein	0,195	0,0010	0,0617	0,0005	0,0001
szacharóz	5,760	0,0168	1,8215	0,00065	0,00001

\*[ISO/FIDS\_3972:2011 2011] \*\*[AlphaM.O.S. 2002a]

Modell oldataimból két és háromkomponensű kombinációkat is vizsgáltam az elektronikus nyelvvel, esetenként több koncentrációt is vizsgálva. A keverékek jelölésében az összetevőket ']' jellel választottam el.

NaCl-ból és koffeinből készítettem egykomponensű koncentráció sorozatot is, mivel egyes következtetéseimet becselő modellek elkészítésével tudtam megfogalmazni. A koncentrációkat tízes alapú logaritmikus skálán határoztam meg úgy, hogy a fent leírt modell oldat koncentráció a 'középső' (medián) koncentráció legyen.

A citromsav és NaCl viszonyában valamint a NaCl és Na-glutamát kölcsönhatásainak elemzéséhez a modell vegyületek többféle páros koncentráció kombinációit használtam. Ezen esetekben is az 1. táblázatban látható koncentrációk képezték a közepes koncentrációt és ehhez képest tízszeres valamint tized akkora koncentrációkat alkalmaztam.

Az édes és keserű ízű vegyületek vizsgálata során kinint és aszpartámot is vizsgáltam tisztán és kettős kombinációkban is (koffein 0,195 g/L, szacharóz 5,76 g/L kinin 0,00269 g/L,

aszpartám 0,0288 g/L). A kinin koncentrációt az emberi íz-küszöb értékének megfelelően határoztam meg, míg az aszpartám az alkalmazott (5,76 g/L) szacharózzal ekvivalens édességű koncentrációban került a mérésbe.

Vizsgálataimba bevontam élelmiszer mintákat is: kereskedelmi forgalomból származó 100%-os paradicsomlé hígítási sorát, egy 2009-ben lemerített szójaital hígítási sor eredményeit, két kereskedelmi forgalomból származó 100%-os almalé eredményeit (2012, tízszeres hígításban voltak a mérésben tisztán valamint 5,0 g/L NaCl-dal kiegészítve), valamint egy kereskedelmi forgalomból származó 100%-os almalevet 10-szeresére hígítva tisztán és glükóz - fruktóz 1:3 arányú keverékével kiegészítve (1; 2,5; 5; 10; 20 g/L; 2010-ben végzett mérés).

A mérések során a kontroll minták sorrend szerint a mérés elején és végén helyezkedtek el, a kölcsönhatás szempontjából érdekes minták pedig ezek között véletlenszerű sorrendben. A mintákat kilenc ismétléssel vizsgáltam és minden minta oldat után egy tisztító oldatba (desztillált víz) került a szenzor sor. A mérés egyéb beállítása a gyártó által javasolt standard beállítás volt.

### **3.3 *Korrekción és statisztikai módszerek***

Mivel egy-egy mérés meglehetősen hosszú időt vesz igénybe (~ 4 óra), elkerülhetetlen a szenzorjelek csúszása azaz 'driftje'. Ezt a driftet a mérés elején és végén lemerített centrum minta segítségével mértem és korrigáltam, feltételezve, hogy a drift egy mérési alkalmon belül lineáris.

Két mintát az elektronikus nyelv szempontjából akkor tekintettem különbözőnek, ha legalább egy szenzor eredményei alapján szignifikáns különbséget lehetett kimutatni kétmintás nem egyenlő szórásokat feltételező t-próba segítségével (Welch-próba,  $p < 0,01$ ).

Az elektronikus nyelv eredményeit legtöbbször diszkriminancia elemzésnek vettem alá. A diszkriminancia elemzés (DA) előnye, hogy úgy transzformálja a szenzorjelek által meghatározott hét dimenziós teret, hogy a minták közötti különbségeket kiemeli, míg az azonos mintán belüli szórás hatását csökkenti a modellben. A minta csoportok diszkriminációs térbeli elhelyezkedése jellemzi a minták hasonlóságát.

A parciális legkisebb négyzetek regresszióját (Partial Least Squares, PLS) használtam a munkában olvasható koncentráció becslések elkészítéséhez.

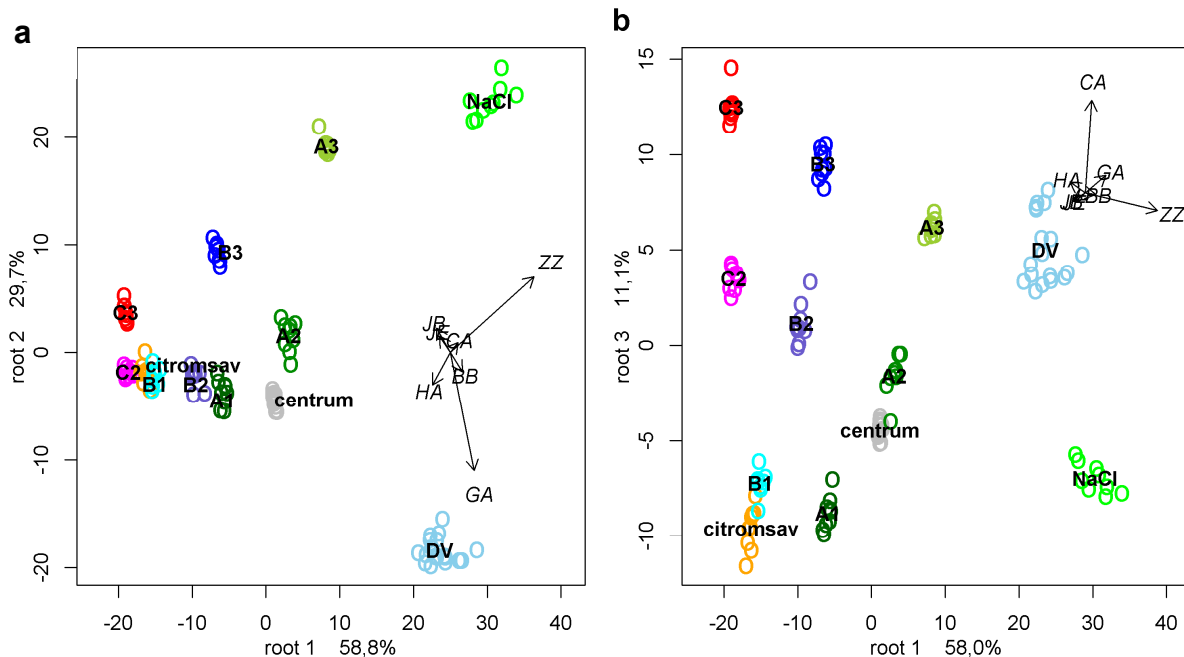
## 4. Az eredmények összefoglalása

### 4.1 A citromsav és a NaCl kölcsönhatása

A citromsav és a NaCl interakcióit modell oldatok segítségével elemeztem, ahol a két anyag egyszerre és külön - esetenként többféle koncentrációban - is jelen volt. Az összes modell oldatot tartalmazó egy komponensű modell oldatok lineáris diszkriminancia elemzése szerint a citromsav és a NaCl különbözik a leginkább egymástól, ráadásul a DV minta e kettő között helyezkedik el, azt mutatva, hogy a semleges ízű DV-hez képest a citromsav az egyik, a NaCl a másik irányba módosítja a szenzorjeleket, azaz az elektronikus nyelv szempontjából ellentétes hatásúak. A kétkomponensű oldatok mérési eredményeire készített diszkriminancia elemzés kimutatta, hogy míg a citromsav és NaCl keverékek pozíciója jelentősen megváltozott a tiszta oldatokéhoz képest. Az eltérés az első és a második diszkriminációs változó szerint nem a tiszta NaCl felé történik, hanem a DV minta irányába, ami arra utal, hogy a NaCl a kombinált minták citromsav jelét csökkenti.

Citromsav és NaCl különböző koncentrációjú keverékeit vizsgálva citromsavhoz NaCl-t adva a tapasztalható jelszint közelít a DV-hez olyannyira, hogy a 0,028 g/L citromsavat és 11,9 g/L NaCl-t tartalmazó kombináció gyakorlatilag desztillált víznek tűnik a ZZ szenzor szerint. A növekvő citromsav mennyiséget egyre kevésbé módosítja a NaCl. A BB szenzor esetében minél több a citromsav az oldatban annál kisebbek az eltérő NaCl-t tartalmazó minták között a különbségek csak úgy, mint a ZZ szenzor esetében csupán kisebb minták közötti abszolút különbséggel. A CA szenzor esetében figyeltem meg, hogy bár a tiszta citromsav minta jól megkülönböztethető a DV mintától (t-próba,  $p < 2,2 \cdot 10^{-16}$ ), a NaCl-t is tartalmazó minták jelszintjét gyakorlatilag a NaCl tartalom határozza meg (holott az érzékelési küszöb erre a szenzorra citromsav esetén  $10^{-7}$  M). A HA szenzor jelszintjét szintén a NaCl tartalom határozza meg. Érdekes, hogy a kevés NaCl-t és tetszőleges mennyiségű citromsavat tartalmazó minták gyakorlatilag egybe esnek a DV mintával (NaCl 0,119 g/L, t-próba,  $p=0,30$  és  $p=0,44$ ) holott a műszer gyártója szerint a HA szenzor érzékenysége messze meghaladja a használt citromsav (érezékelési küszöb:  $10^{-6}$  M) és NaCl ( $10^{-4}$  M) koncentrációkat.

Ugyanezen eredmények diszkriminancia elemzése (1. b, ábra) kimutatta, hogy egy adott citromsav koncentrációt tartalmazó minták egy sorozatként helyezkednek el, minél magasabb a NaCl tartalom annál jobban távolodva a tiszta citromsavtól, de nem a tiszta NaCl felé, hanem a DV irányába az első és a harmadik root szerint.



1. ábra Citromsav és NaCl különböző koncentrációjú keverékeinek elektronikus nyelv mérési eredménye diszkriminancia elemzés után. A citromsav koncentrációkat A,B,C-vel (0,028 g/L; 0,28 g/L; 2,8 g/L) a NaCl töménységét pedig 1,2,3-mal (0,119 g/L; 1,19 g/L; 11,9 g/L) jelöltem. A nyilak hossza az elektronikus nyelv szenzorok súlyát, irányuk pedig az eredeti szenzorjelekkel való korrelációját reprezentálják a diszkriminancia modellben.

A citromsav és NaCl ellentétes hatásának további bizonyítására PLS modellt készítettem egy NaCl hígítási sor segítségével (a koncentrációk logaritmusát használva,  $R^2=0.96$ ; RMSEP=0.2665 logaritmusos NaCl koncentráció) és ezzel becsültem a citromsav|NaCl kombinációk 'látszólagos' NaCl tartalmát. A becslés szerint a tiszta citromsav, valamint a magas citromsav tartalmú minták látszólagos NaCl koncentrációja még a DV becsült NaCl koncentrációjánál is kisebb.

A bemutatott bizonyítékok arra utalnak, hogy bár a citromsav igen dominánsan meghatározza az elektronikus nyelv szenzorjeleit, a NaCl azt képes csökkenteni és a citromsavval ellentétes módon hatni. Eredményeimet irodalmi adatokkal összevetve azt találtam, hogy a kereskedelmi forgalomban megtalálható másik elektronikus nyelvvel (összesen kettő ilyen van: a francia Astree és a japán TS-5000Z) is hasonló eredményre jutottak japán kutatók.

#### 4.2 A NaCl és a Na-glutamát kölcsönhatása

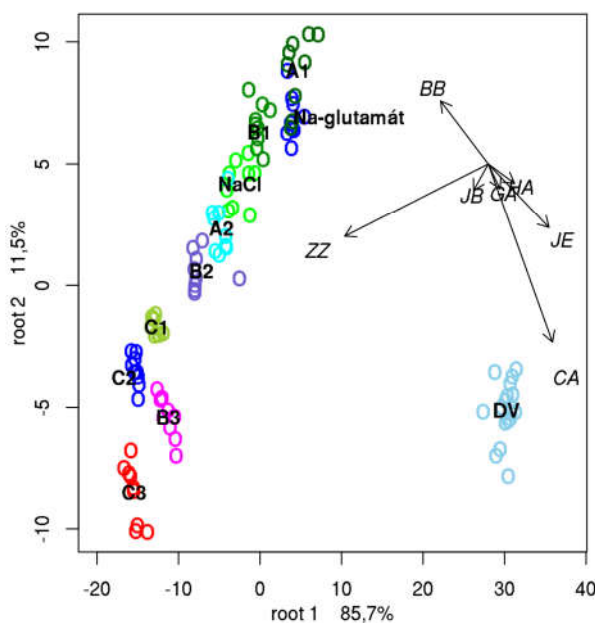
A NaCl és a Na-glutamát kölcsönhatásainak vizsgálatához keverék modell oldatokat használtam többféle koncentrációban. Az egy- és kétkomponensű modell oldatok összevont eredményeinek diszkriminancia elemzése azt mutatta, hogy ha a DV mintát tekintjük a



kiinduló pontnak, akkor a NaCl, Na-glutamát és keverékük közel azonos irányban térnek el oly módon, hogy az egykomponensű NaCl és Na-glutamát oldatok a DV és a kombinált oldat között helyezkednek el. A jelenség a két vegyület kölcsönhatásának additív jellegére utal.

A különböző koncentrációjú keverékeket vizsgálva megfigyeltem, hogy a ZZ szenzor esetében mindig a DV mintánál nagyobb jel értékeket kaptam arányosan az összkoncentrációval. A CA, GA és HA szenzorok esetében minél magasabb a NaCl koncentráció, annál jobban determinálja a jelszintet és teszi függetlenné a Na-glutamát mennyiségétől, ami egy telítődés jellegű folyamatra hívja fel a figyelmet. A HA szenzor esetében szignifikánsan csak a legtöményebb NaCl-ot tartalmazó minták váltak el a többitől (NaCl 11,9 g/L, t-próba,  $p=2,21 \cdot 10^{-8}$  és  $p=2,78 \cdot 10^{-8}$ ), holott az érzékelési küszöb ebben az esetben is alacsonyabb az vizsgált koncentrációknál. Következtetésem, hogy a NaCl és Na-glutamát hasonló tendenciák szerint alakítják a mérhető jelet az egyes szenzorokon, de az érzékenységben van különbség a két vegyület között. Ezt alátámasztja, hogy egyes keverékek és tiszta komponensek hasonló jel intenzitást mutatnak és a koncentrációk növelése konzisztensen egy irányba módosítja a szenzorjeleket függetlenül attól, hogy NaCl-ról vagy Na-glutamátról van szó.

Ugyanezen minták diszkriminancia elemzése (2. ábra) kimutatta, hogy a minták elhelyezkedésében egy sorozat alakul ki a leghígabb mintától a legtöményebb felé a minták összes oldott anyag tartalmának megfelelően. A minták egy vonalban való elhelyezkedése szintén azt mutatja, hogy a NaCl és a Na-glutamát hatása azonos típusú, összeadó jellegű.



2. ábra NaCl és Na-glutamát különböző koncentrációjú keverékeinek elektronikus nyelvvel mért szenzorjelei diszkriminancia elemzéssel kiértékelve. Az elemzés itt a centrum minta nélkül történt. A Na-glutamát koncentrációkat A,B,C-vel (0,029 g/L; 0,29 g/L; 2,9 g/L) a NaCl töménységét pedig 1,2,3-mal (0,119 g/L; 1,19 g/L; 11,9 g/L) jelöltem. A tiszta komponensek a B-vel valamint 2-vel jelölt koncentrációkban vannak. A nyilak hossza az elektronikus nyelv szenzorok súlyát, irányuk pedig az eredeti szenzorjelekkel való korrelációjukat reprezentálja a diszkriminancia modellben.

Ahhoz, hogy a hatásokat számszerűsíthessem PLS modellt készítettem, a korábban már felhasznált NaCl hígítási sor segítségével. A becslés alapján a legmagasabb össz-

koncentrációjú mintát becsülte a legmagasabb látszólagos NaCl koncentrációval (23,18 g/L) a DV és a centrum mintákat pedig a legalacsonyabbal (rendre 0,0097 és 0,0024 g/L). A PLS modell ebben az esetben is az egyetlen citromsav tartalmú mintát becsülte a legkisebb NaCl koncentrációjúnak. A PLS modell az egykomponensű NaCl mintát alacsonyabb koncentrációjúnak becsülte (0,5826 g/L), ami a két felhasznált mérés nem tökéletesen sikeres korrekcióját jelzi. Ennek ellenére a becslés során megállapított koncentrációk egymáshoz képesti viszonyát helytállónak tartom.

Egy további bizonyíték a NaCl és Na-glutamát elektronikus nyelvre kifejtett hatásának hasonlóságára, hogy hatásuk a citromsavval szemben is hasonló. Ezt a három komponensű modell oldatok eredményeit az egykomponensű oldatok adataira épített diszkriminancia modellbe vetítve figyelhettem meg. A citromsav hatását a Na-glutamát és a NaCl|Na-glutamát együttes hozzáadása csökkenti a legjobban, tehát a NaCl és Na-glutamát citromsavra való hatásukban is igen hasonlóak.

A NaCl-dal és Na-glutamáttal kapcsolatban is az általam megfigyelthez hasonló eredményekre jutottak azok a japán kutatók, akik a kereskedelmileg hozzáférhető másik elektronikus nyelvvel dolgoztak. Mindez azt is jelzi, hogy eltérő elektronikus nyelv szenzorokkal végzett mérések is összehasonlíthatóak.

#### **4.3 A koffein és a szacharóz kölcsönhatása más anyagokkal**

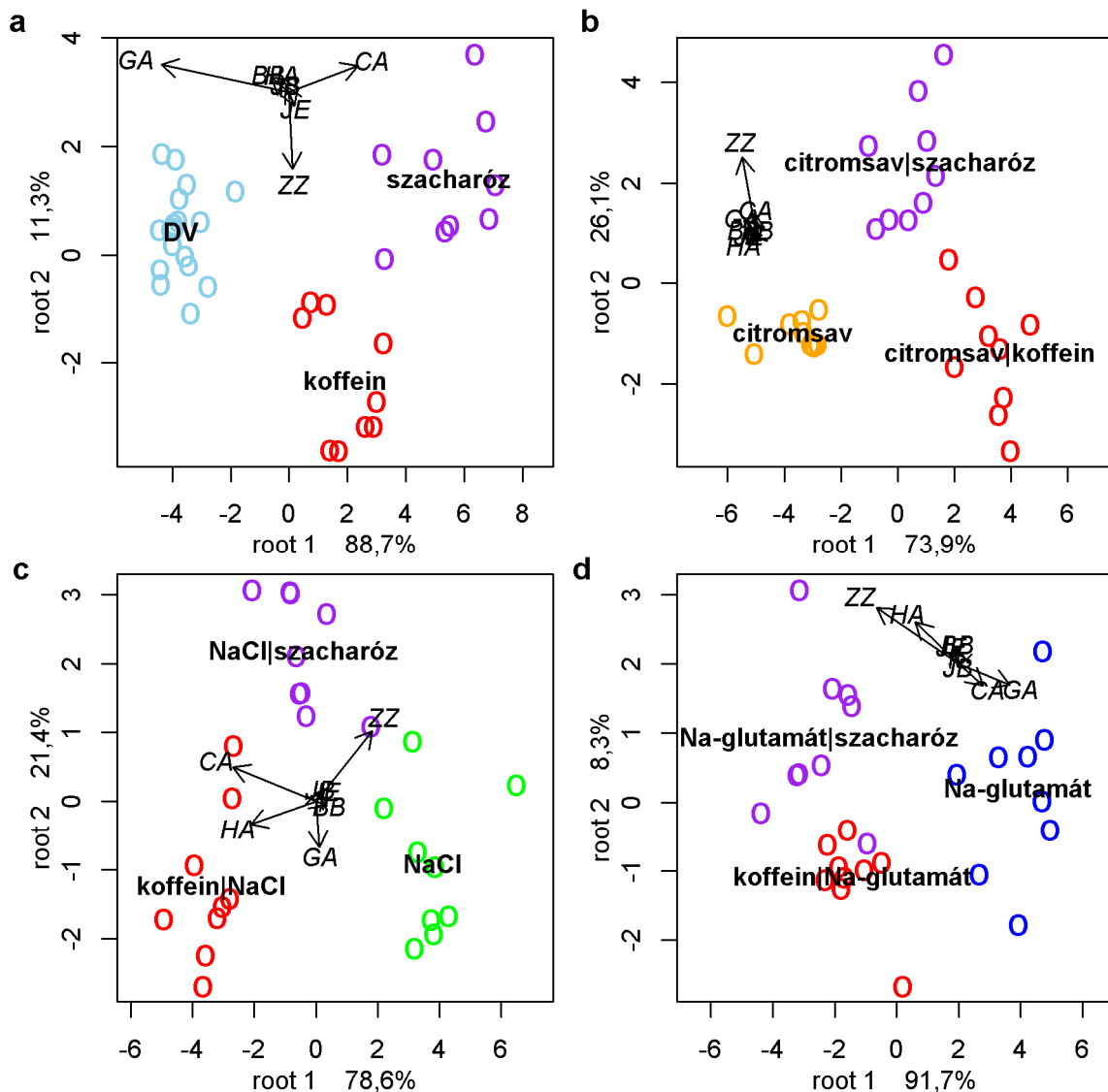
A keserű és az édes ízek kölcsönhatása igen fontos az elektronikus nyelv alkalmazhatóságának szempontjából, többek között a gyógyszeriparban már elterjedt alkalmazások miatt. A koffein és a szacharóz hatása tiszta oldatokban is csak kis ~100 intenzitás érték jelváltozást okoz, ez viszont nem jelenti, hogy a koffein vagy a szacharóz nem okozna szignifikáns jelváltozást.

Kísérleteket végeztem koffein, szacharóz, kinin és aszpartám minták tiszta és kettős kombinációival (koffein 0,195 g/L, szacharóz 5,76 g/L kinin 0,00269 g/L, aszpartám 0,0288 g/L), így két keserű és két édes modell vegyületem volt. A mért minták szenzorjel intenzitásában kis különbségeket mutatnak a korábbi savas vagy ionos komponensekhez képest (néhány tíz  $\leftrightarrow$  több száz). A kapott eredmények azt mutatták, hogy esetenként teljesen különböző ízű oldatok is egyformának tűnnek és szignifikáns különbség egyetlen szenzor szerint sem lehetett kimutatni (pl.: a koffein és aszpartám|szacharóz keverék között (t-próba,  $p > 0,02$ )). Ez azt jelenti, hogy léteznek olyan oldat párok, melyek az ember számára könnyen megkülönböztethetőek, de elektronikus nyelvvel nehéz az elválasztásuk. A legjobb,

szakirodalomban is megtalálható példát erre az édes ízzel kapcsolatos elektronikus nyelv kutatások nyújtják, hiszen a szakma régóta küzd az édes ízt okozó vegyületek jobb mérhetőségének megoldásával. A ZZ szenzor szerint a koffein|kinin és aszpartám|kinin aszpartám|koffein mintapár esetében, a DV-nél nagyobb jeleket mértem a tiszta komponensekre (kinin, koffein és aszpartám), azonban keverékben a különbség a DV-től nem volt jelentős. Mindez jelzi, hogy esetenként a tiszta komponensek szenzorokra gyakorolt hatásának ismeretében sem lehet megmondani, hogy egy keverék oldat hogyan fog viselkedni. Ez is azt bizonyítja, hogy az itt vizsgált koffein és szacharóz esetében fokozott jelentősége van az interakcióknak.

A koffein elektronikus nyelvre kifejtett hatásnak elemzésére egy koffeint hígítási sor segítségével készítettem egy diszkriminancia modellt, mely DV-et és a különböző koncentrációjú koffein oldatokat foglalta magába. Az első diszkrimináns változó a csoportok közötti összes variancia 97,7%-át írta le és a növekvő koffein koncentrációt jelzi. Ebbe a diszkrimináns modellbe vetítve korábbi egy- és kétkomponensű modell minták mérési eredményeit a koffein tartalmú mintáknak a koffein mentesekhez képest egy adott irányba kell tolniuk a modell építéshez használt minták elhelyezkedésének megfelelően. Ezzel szemben a tiszta koffein oldaton kívül, a koffein tartalmú minták nem különböznek a nekik megfelelő koffein mentes mintáktól, tehát a koffein modell oldatokra épített diszkriminancia modell nem képes a koffein hatását kimutatni más vegyületek jelenlétében. Ennek magyarázata, hogy a koffein elektronikus nyelvre gyakorolt hatása eltérő módon valósul meg citromsav, NaCl vagy Na-glutamát jelenlétében, azaz a koffein hatása függ az oldatban előforduló egyéb anyagoktól is.

További bizonyítékot találtam, mikor azon minta hármassokat vizsgáltam, melyek tagjai valamilyen 'törzsoldat' (DV, citromsav, NaCl vagy Na-glutamát) és a hozzájuk adott koffein vagy szacharóz. Ezen minta hármassokra épített diszkriminancia modellek (3. ábra) rávilágítanak, hogy lehetséges a megkülönböztetés (a csoportba sorolás rendre 97,2; 96,3; 100; 96,3% volt), de ezért mindig eltérő szenzor együttes volt felelős. Ez azt jelenti, hogy a koffein és a szacharóz interakcióin keresztül fejt ki hatását az elektronikus nyelv szenzorokra. Ezt a hatás mechanizmust az elektronikus nyelvvel kapcsolatban korábban még nem írták le.



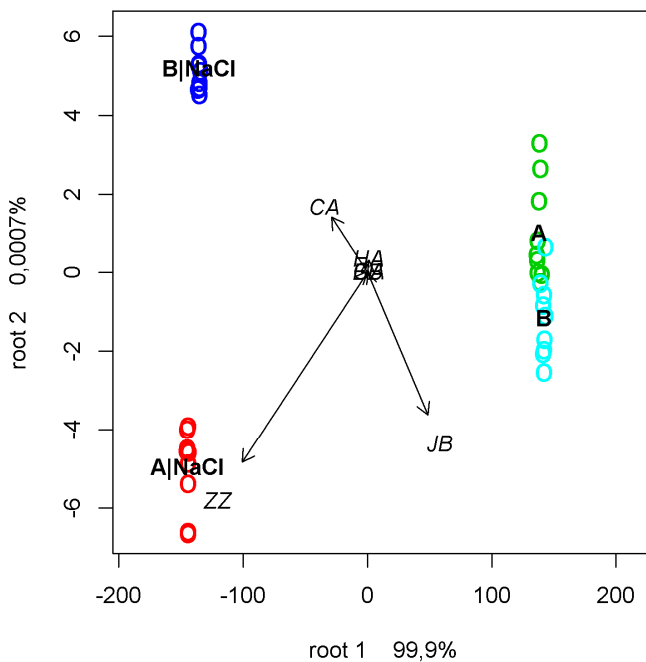
3. ábra Desztillált víz, citromsav, NaCl és Na-glutamát minták és koffeinnel vagy szacharózzal kiegészített kombinációinak lineáris diszkriminancia elemzés ábrái. A nyilak hossza az elektronikus nyelv szenzorok súlyát, irányuk pedig az eredeti szenzorjelekkel való korrelációját reprezentálja a diszkriminancia modellben.

#### 4.4 Ízfokozás és íz-maszkolás

Munkámban az íz-maszkolást az elektronikus nyelv szempontjából úgy definiáltam, hogy ha a vizsgált oldat egyes összetevői látszólag nem hatnak a szenzorokra, holott a vizsgált komponensek önmagukban mérhetőek íz-maszkolásról beszélünk, mivel a másik összetevő hatása elnyomja a maszkolt vegyület jeleit. Ezt a jelenséget figyeltem meg, mikor modell vegyületek hármas kombinációit vizsgáltam. Míg a két modell vegyületet tartalmazó kombinációkban a citromsav|koffein – citromsav|szacharóz, NaCl|koffein – NaCl|szacharóz és Na-glutamát|koffein – Na-glutamát|szacharóz párok szignifikánsan különböztek, addig a hármas kombinációkban azon kombináció pároknál, ahol a 3. komponens koffein vagy

szacharóz volt, csak a citromsav|koffein|Na-glutamát – citromsav|szacharóz|Na-glutamát páros különbsége szignifikáns. A többi felsorolt esetben a különbségek eltűntek, vagyis a koffein és a szacharóz hatását maszkolta a többi összetevő. Az eredmények arra utalnak, hogy íz-maszkolást leginkább olyan anyagok szenvedhetnek el, melyek hatása mérsékeltebb (~100 intenzitás érték) az elektronikus nyelv szenzorokra.

Az emberi íz-érzékelésben jól ismert jelenség az ízfokozás. A Magyar Élelmiszerkönyv definíciója szerint „Ízfokozók azok az anyagok, amelyek fokozzák az élelmiszerek meglévő ízét és zamatát.”. Esetemben ízfokozásnak tekintetem, mikor egy bizonyos anyag hozzáadásával az élelmiszerben/mintában már eredetileg is jelenlevő anyagok hatását erősítettem fel. Ez a jelenség mérési eredményeken úgy jelenhet meg, hogy egymáshoz nagyon hasonló mintákat kiegészítve valamilyen ízfokozó hatású anyaggal (természetesen az ízfokozót azonos koncentrációban adagolva) a minták közötti különbség megnő.



4. ábra Kereskedelmi forgalomból származó 100%-os almalevek tisztán és NaCl-dal kiegészítve. A nyilak hossza az elektronikus nyelv szenzorok súlyát, irányuk pedig az eredeti szenzorjelekkel való korrelációját reprezentálja a diszkriminancia modellben.

Ezt a jelenséget két 100%-os kereskedelmi forgalomból származó 10-szeresére hígított almalevet és NaCl kiegészített (5 g/L) változatukat vizsgáló kísérletben figyeltem meg. Az

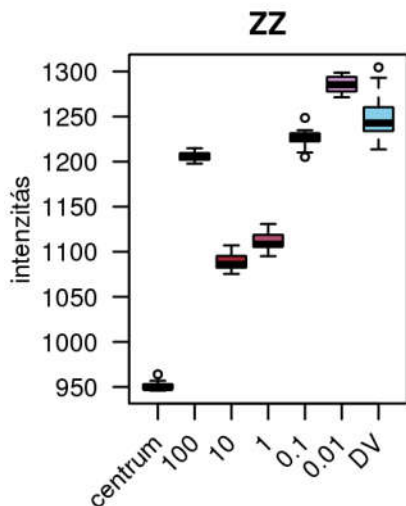
eredmények diszkriminancia elemzése szerint (4. ábra) az almalevek önmagukban nem megkülönböztethetőek, de NaCl-dal kiegészítve azokká váltak, melyet a nyers szenzor jelek t-próbája is megerősít.

#### 4.5 Kölcsönhatások koncentráció függése

Fontosnak tartottam megvizsgálni, hogy a kölcsönhatásokra hatással van-e a vizsgált összetevők koncentrációja. Természetesen kimutatható a koncentráció függés, amit már a citromsav|NaCl és NaCl|Na-glutamát több koncentrációjú kombinációinál is megfigyelhettem.

Ezen felül a koncentráció változás okozta kölcsönhatásbéli különbségeket többféle mérési összeállításban és régebbi - élelmiszerekkel végzett - mérésekben is tetten érhettem, jelen összefoglalóban csak egyet említek meg.

100%-os paradicsomlé minta hígítási sorának (0,01 – 100mL/L, 10-szeres lépésekben) elektronikus nyelv szenzorjeleit elemeztem a koncentráció hatásának vizsgálatára. Egyes szenzorok esetében a jelek tendenciájának megfordulását figyeltem meg a koncentráció változásával (ZZ (5. ábra), CA).



5. ábra 100%-os paradicsomlé hígítási sorának szenzor jelei a ZZ szenzor esetében, hígítási sorrendben. Az x tengelyen a mL/L paradicsomlé olvasható le.

Egy ilyen 'fordulat' mutatja a legjobban az egyes összetevők kölcsönhatásának koncentráció függését, mivel egy adott koncentrációban az egyik komponens (vagy komponens csoport) dominálja az elektronikus nyelv érzékelő jelét, addig más koncentrációban egy másik komponens veszi át a fő szerepet.

Az eredményeim tükrében kijelenthető, hogy a minta összetevők kölcsönhatása az elektronikus nyelv szempontjából koncentráció függő. A kölcsönhatások jellegének változása esetenként egy nagyságrendnyi koncentráció változáson belül történt.

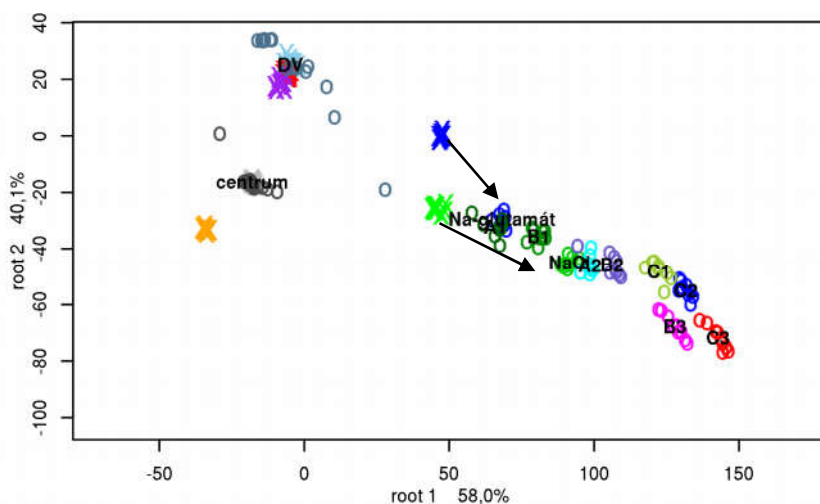
#### 4.6 Interakció mérési minták között

A kölcsönhatásokat a korábbiakban kizárólag úgy értelmeztem, mint az egy mintában egyszerre jelenlévő összetevők egymásra hatását az elektronikus nyelv szenzorjeleinek szempontjából. Azonban a mérést zavaró hatások (drift, mérés során végbe menő kondicionálódás, áthordás, memória hatás) lehetővé teszik, hogy kölcsönhatás alakuljon ki az egy mérésben résztvevő, de nem egy pohárban található minták között. A jelenség hasonlít ahhoz, mikor egy élelmiszer ízét befolyásolja egy korábban fogyasztott másik élelmiszer íze (pl.: citromlé után a csapvíz édesnek hat). A jelenség megfigyeléséhez egykomponensű modell oldatok adataiból diszkriminancia elemzést készítettem. Ebbe a modellbe vetítettem olyan mérési eredményeket, melyek szintén tartalmaztak azonos egykomponensű oldatokat. Amennyiben nincs minták közötti kölcsönhatás (félre kondicionálódás), úgy az azonos oldatoknak egybe kell esni. A modellbe a NaCl hígítási sor, a citromsav és NaCl különböző

koncentrációjú keverékeinek és a NaCl és Na-glutamát különböző koncentrációjú keverékeinek mérési eredményeit vetítettem korrekció után. A DV mintát a korrekciónak köszönhetően megfelelő helyre becsülte a diszkriminancia modell minden esetben.

A NaCl sorozat esetében a minták egy folytonos sorozatot alkotnak a DV mintától kezdődően egyre töményedő rendben és a 0,119 g/L koncentrációjú minta is fedésben van a diszkriminancia modell építéséhez használt azonos koncentrációjú NaCl mintával. A vizsgált minták itt nem léptek kölcsönhatásba egymással illetve a korrekció sikeresen illesztette össze az eltérő időben készült méréseket.

A citromsavat és NaCl-ot tartalmazó, különböző koncentrációjú keverékek mérésének eredményei a diszkriminancia modellbe vetítve a NaCl mintát nem sikerül helyesen megbecsülni, de a citromsavat igen. Ennek oka a mérés közben lejátszódó kondicionálódás és drift. A minták itt kétféle anyag keverékei voltak ellentétben a NaCl hígítási sorral így a mintáknak érzékelőkre gyakorolt hatása is összetettebb.



6. ábra Az egykomponensű modell oldatok mérési eredményeinek diszkriminancia elemzése és az így kapott diszkriminancia modellbe vetített NaCl és Na-glutamát keverékek mérési eredményei.

NaCl és Na-glutamát különböző koncentrációjú

keverékeinek mérési eredményeit is a diszkriminancia modellbe vetíttem (6. ábra). Bár a DV mintát megfelelő helyre becsülte a modell, az egykomponensű méréssel közös NaCl és Na-glutamát minták egyikét sem sikerül helyesen pozicionálni a diszkriminációs térben. Figyelembe véve, hogy a NaCl és a Na-glutamát korábbi eredményeim szerint hasonlóan viselkednek, a 'félre kondicionálódás' ebben a mérésben jöhet létre a legkönnyebben. A feltevés további bizonyítéka, hogy mind a NaCl mind a Na-glutamát becsült helyének eltérése azonos irányú és a legtöményebb minta felé mutat (nyilak az ábrán). A kísérleteim során mért minták nyers adataira alkalmazott korrekció szenzorankénti és összegezett mértéke alapján a következőket állapítottam meg. A hosszabb (több minta) mérési szekvenciák jelentősebb korrekciót igényeltek. Az összes mérés közül drift szempontjából az egykomponensű minták

mérései voltak a legkiegyensúlyozottabb mérések. A legnagyobb driftet a NaCl és Na-glutamát különböző koncentrációjú keverékeinél figyeltem meg szenzorokra lebontva és összegezve is. Az egyes mérésekben nem csak a drift mértéke volt eltérő, de a szenzorok érintettsége is különbözött a minták jellegéből kifolyólag.

Az eredmények alapján kijelentem, hogy interakció létrejöhet eltérő mintatartó pohárban található oldatok között is. Ez a hatás hosszabb mérések kivitelezésekor még kifejezettebb és függ a mérésben részvevő komponensek számától és minőségétől.

#### ***4.7 Módszer elektronikus nyelvvel mért oldatok összetevői közötti kölcsönhatások kimutatására és elemzésére***

A kölcsönhatások vizsgálatához ki kellett dolgoznom egy mérési módszert, mely következtetéseimet lehetővé tette. A kidolgozott módszer lényeges különbsége a gyártó által javasolthoz képest, hogy a mérésben referencia mintákat is mértem a mérés elején és végén is, melyet aztán többek között korrekcióra használtam fel. A korrekció segítségével a mérés során lejátszódó és a mérések közötti drift csökkenthető, mely összességében a minta pontok kisebb szórásához és ezáltal jobb megkülönböztethetőségéhez vezet, valamint javít az eltérő időben készült mérések összevehetőségén.

Az alkalmazott adatkiértékelés is eltérő volt a szokásostól, mivel részletes szenzor szintű elemzéseket is végeztem, valamint a minták összehasonlításához az irodalomban is egyre gyakrabban alkalmazott, euklideszi távolságokat is felhasználtam. A módszer kritikus pontjai a következők: A vizsgált komponensek tisztán és kombinációban is, lehetőleg több (releváns) koncentrációban legyenek jelen. Kontroll minták használata, mint amilyen a desztillált víz és egy a minták 'átlagát' képviselő oldat. Korrekció alkalmazása. Az interakcióban érintett oldatok esetében véletlenszerű mintasorrend alkalmazása. Az eredmények elemzése szenzorokra lebontva és diszkriminancia elemzéssel vagy más jól bevett többváltozós módszerekkel. A hatások PLS regresszió segítségével számszerűsíthetőek.

Komplex oldatok kölcsönhatásainak vizsgálatakor figyelembe kell venni, hogy eleve egy több komponensű oldatból indulunk ki és a koncentráció változás önmagában is kölcsönhatás változást okozhat.

Az alkalmazott módszer elemezni és validálni tudja az ember által érzékelt és az elektronikus nyelvvel mérhető kölcsönhatások átfedését, hasonlóságát.



## 5. Új tudományos eredmények

Az Alpha Astree elektronikus nyelv élelmiszerek mérésére specializált szenzorsorával végzett méréseim eredményei alapján az alább pontokba szedett új tudományos eredményeket fogalmaztam meg. Ezek az eredmények természetesen a kísérletekben használt műszerre/szenzorra és mintákra bizonyítottak teljes mértékben, azonban úgy gondolom, hogy eredményeim jelentősen hozzájárulnak az elektronikus nyelvről rendelkezésre álló ismereteinkhez. A dolgozat jelentőségét növeli, hogy a vizsgált minták az élelmiszerek gyakori összetevői, másrészt a felderített kölcsönhatások lehetővé teszik az elektronikus nyelv mérési eredmények új szempontú elemzését.

1. A NaCl és a citromsav kevert oldataikban az emberi érzékelés számára releváns koncentráció tartományban az elektronikus nyelv szempontjából egymás hatását elfedő/kioltó kölcsönhatással rendelkeznek.
2. A NaCl és a Na-glutamát az emberi érzékelés számára releváns koncentráció tartományban az elektronikus nyelv szempontjából hasonlóan hatnak az érzékelőkre és ezért kevert oldataikban hatásuk additív.
3. A koffein és a szacharóz elektronikus nyelv szenzorokra gyakorolt hatása függ a vizsgált oldatban található egyéb összetevőktől is, mivel ezen vegyületek mérési eredményeit a kölcsönhatások erőteljesen meghatározzák. A megfigyelt kölcsönhatások nem additív jellegűek és előre nem jósolhatóak.
4. Az elektronikus nyelv szempontjából lehetséges ízfokozás és íz-maszkolás, azaz egy mintapáros elektronikus nyelvvel mért különbségét valamilyen hozzáadott anyaggal (pl.: NaCl-dal almalevek esetében) lehetséges megnövelni vagy lecsökkenteni (pl.: citromsavval és NaCl-dal keverve a koffein vagy szacharóz hatását).
5. A mintában található anyagok interakciója koncentrációfüggő.
6. Egy minta elektronikus nyelvvel mért eredményeit befolyásolja a méréssorozatban résztvevő többi minta is a folytonos kondicionálódás/drift által.
7. Módszert dolgoztam ki az elektronikus nyelvet érintő kölcsönhatások vizsgálatára és elemzésére. A módszer legfontosabb elemei:
  - A vizsgált komponensek tisztán és kombinációban is jelen legyenek
  - Kontroll minták alkalmazása
  - Korrekció
  - Véletlenszerű minta sorrend
  - Az eredmények szenzorokra lebontott és együttes elemzése

## 6. Következtetések és javaslatok

Munkámban felállított téziseknek gyakorlati vonzatát a következőkben foglalom össze.

1. A citromsav és a NaCl elektronikus nyelv esetében megfigyelt kölcsönhatást összevetve az emberi citromsav és NaCl érzékeléssel, párhuzamot figyelhetünk meg. Az ember számára már jól érzékelhető koncentrációkban a NaCl és citromsav kölcsönösen csökkentik egymás hatását. A kölcsönhatás hasonlósága az emberi érzékelés és az elektronikus nyelv mérés esetében citromsav és NaCl viszonyában megerősíti, hogy a műszer alkalmas íz vizsgálatokra.
2. A NaCl és a Na-glutamát elektronikus nyelvre gyakorolt kölcsönhatása is hasonló az emberi ízérezékelés esetében megfigyelthez, azaz összeadódó jellegű. Ez újabb bizonyíték arra, hogy az Alpha Astree elektronikus nyelv mérési eredményei vonatkoztathatóak az emberi érzékszervi elemzésekre.
3. A koffeinre és szacharózra vonatkozó eredmények gyakorlati következménye, hogy különös gonddal kell ezen vegyületeket is tartalmazó mintákat elemezni. A leggyakrabban használt többváltozós elemzésekben a lényeges különbségek 'megbújhatnak' a magasabb sorszámú látens változókban. Korábban nem vizsgált keverék esetében elektronikus nyelvvel mért eredmények előre nem becsülhetőek megbízhatóan.
4. Az íz-maszkolás korlátot jelenthet bizonyos keverékek mérése esetében, mint ahogy a koffein és a szacharóz hatása nem volt mérhető, mikor az oldatban citromsav és NaCl is egyszerre volt jelen. Az ízfokozás jelenségét ellenben ki lehet használni és segítségével az elektronikus nyelvvel végzett mérésekben még több információhoz juthatunk. NaCl-dal kiegészített almalevek esetében a megkülönböztethetetlennek tűnő minták különbségeit felerősítettem a megfelelő 'kontraszt' komponens hozzáadásával.
5. A mért oldatok koncentrációjának változása befolyásolja a kialakuló kölcsönhatásokat is. A későbbi vizsgálatokban érdemes egy a gyártó által javasolt három nagyságrendnyi koncentráció tartományánál is szűkebb sávban maradni, mivel az eredményeim megmutatták, hogy akár tízszeres hígítás is jelentős változásokat okozhat. A koncentráció változás okozta kölcsönhatás változást és ezáltal elektronikus nyelv szenzorjel változást is ki lehet használni. Olyan minta oldatok esetében ahol a koncentráció meghatározása a cél és ismert, hogy az adott minta típus (például szója ital) rendelkezik egyes szenzorokra adott koncentrációban szélső értékekkel, úgy a

mintákat erre a koncentrációra hozzávetőlegesen beállítva a diszkriminációt megkönnyítjük, mivel a szélsőérték környékén (pl.: a paradicsomlé esetében 10 mL/L) kis koncentráció változás is nagy szenzorjel változást okoz, javítva a megkülönböztethetőséget.

6. Mivel a mérésben résztvevő minták képesek egymással kölcsönhatásba lépni anélkül is, hogy összekevernénk őket, fontos a mérési szekvencia gondos összeállítása. A mérési szekvenciákat kiegyensúlyozottan kell kialakítani, azaz minden mérési alkalommal egyenletesen osszuk el a különböző karakterű (sós, savanyú, édes) mintákat. Ennek következtében az egyes mérésekben a szenzorok mérés alatt lejátszódó kondicionálódása is kiegyensúlyozott és könnyebben korrigálható lesz.
7. A kölcsönhatások vizsgálatára kifejlesztett módszer lehetővé teszi, hogy a további kölcsönhatásokat megcélzó méréseket már kiforrott mérés technikával és feldolgozási algoritmusokkal hajtsuk végre a jövőben.

## **7. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó publikációk**

### ***Impakt faktoros folyóiratcikk***

**Szöllősi D.**, Kovács Z., Gere A., Sipos L., Kókai Z., Fekete A. (2012) Sweetener recognition and taste prediction of coke drinks by electronic tongue, *IEEE Sensors Journal*, 12 3119-3123. (IF: 1,475)

**Szöllősi D.**, Dénes Lajos D., Firtha F., Kovács Z. és Fekete A. (2012) Comparison of six multiclass classifiers by the use of different classification performance indicators, *Journal of Chemometrics*, 26 76-84. (IF: 1,937)

Kovács Z., Sipos L., **Szöllősi D.**, Kókai Z., Székely G. és Fekete A. (2011) Electronic tongue and sensory evaluation for sensing apple juice taste attributes. *Sensor Letters* Volume 9, Number 4, August 2011 , pp. 1273-1281(9). (IF: 0,819)

### ***Nem Impakt faktoros idegen nyelvű folyóiratcikk***

Kovács Z., **Szöllősi D.** és Fekete A. (2009) Application of electronic tongue to soya drink discrimination. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, Volume 5, Number 1, pp. 75-96/December 18

### ***Nem Impakt faktoros magyar nyelvű folyóiratcikk***

**Szöllősi D.** Kovács Z., Fekete A. (2010) Hőmérséklet hatása modell oldatok és almalevek elektronikus nyelvvel mért eredményeire. *Élelmiszer Tudomány Technológia* LXIV:(2) pp. 40-43.

### ***Konferencia kiadványban megjelent teljes terjedelmű közlemény***

**Szöllősi D.**, Kovács Z., Gere A., Sipos L., Kókai Z. és Fekete A. (2011) Sensory evaluation and electronic tongue analysis for sweetener recognition in coke drinks. *AIP Conference Proceedings*, 1362 (1):193-194.

Kovács Z., Szöllősi D., Fekete A. és Isz S. (2011) Sensing Basic Tastes by Electronic Tongue Sensors. *AIP Conference Proceedings* ,1362 (1):73-74.

Szöllősi D., Kovács Z., Sipos L., Kókai Z., Romvári R. és Fekete A., (2011) APPLICATIONS OF ELECTRONIC TONGUE, Synergy in the Technical Development of Agriculture and Food Industry (Synergy2011), Gödöllő, Hungary, 2011.

Szöllősi D., Kovács Z., Várvölgyi E. és Fekete A. (2013) The effect of glucose on electronic taste analyser. 2013 ASABE Annual International Meeting. Kansas, Amerikai Egyesült Államok, 2013.07.21-2013.07.24. Kansas: pp. 3752-3755

#### ***Konferencia kiadványban megjelent összefoglalók idegen nyelven***

Szöllősi D., Kovács Z., Gere A., Sipos L., Kókai Z. és Fekete A. (2011) Sensory evaluation and electronic tongue analysis for sweetener recognition in coke drinks. 14<sup>th</sup> International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN 2011) New York city, New York, USA, 2-5, May 2011

Szöllősi D., Kovács Z. és Fekete A. (2011) Multivariate models for soft drink classification, in: Károly Héberger (Ed.) Conferentia Chemometrica 2011, Chemometric Section, Hungarian Chemical Society, Automatic Analysis and Chemometric Working Group of the Hungarian Academy of Sciences, Sümeg, Hungary, pp. P44.

## **8. Köszönet Nyilvánítás**

Szeretném megköszönni a szakmai segítséget és támogatást:

- Témavezetőimnek: Dr. Fekete Andrásnak
- Dr. Felföldi Józsefnek
- Dr. Kovács Zoltánnak

Köszönettel tartozom továbbá a dolgozat megszületése során nyújtott közreműködésért:

- Dr. Szöllősi Attilának
- Várvölgyi Evelinnek
- Dr. Sipos Lászlónak
- Soós Jánosnak
- Dr. Vozáry Eszternek
- A Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Kar Fizika-Automatika Tanszék munkatársainak
- A Hegelabnak.

**Szeretném megköszönni a támogatást és türelmet feleségemnek és az egész családomnak.**