

# Kávé minőségi és mennyiségi íz-jellemzőinek vizsgálata elektronikus nyelv alkalmazásával

*Kántor Dávid Balázs, Mészáros Péter és Fekete András*

Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar,

Fizika – Automatika Tanszék

Érkezett: 2006. július 10.

Évtizedek óta egyre nagyobb igény mutatkozik olyan mérési módszerek és műszerek iránt, melyek képesek objektív módon mérni a különböző anyagok, elsősorban élelmiszerek érzékszervi tulajdonságait. Az előző század 80'-as éveiben az elektrokémiai megoldások tűntek alkalmasnak egy ilyen célt szolgáló berendezés fejlesztésére. A gázérzékelő szenzorokra épülő elektronikus orr műszerek jelenleg is egyre nagyobb teret nyernek az illékony vegyületek vizsgálatában. Néhány éves lemaradással a folyadékok mérésére alkalmas szenzorok fejlődése is felgyorsult. Ezen szenzorok rendszerbe építésével jöttek létre az első elektronikus nyelv mérőrendszerek. Két mérési mód terjedt el: a potenciometria és a voltammetria. Az elmúlt néhány évben számos műszer és élelmiszeripari alkalmazás került publikálásra. 2000-ben megjelent az első elektronikus nyelv a kereskedelmi forgalomban.

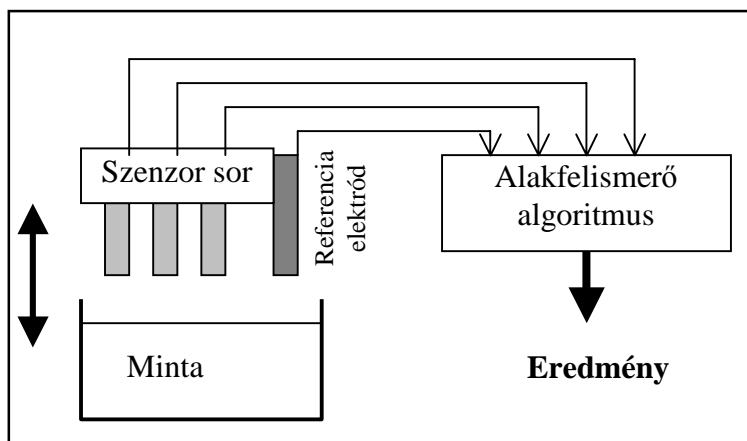
A kávé a világ egyik legnépszerűbb itala, ezért az élelmiszeripar gyors és új minőség-ellenőrzési módszereket igényel. A gyors fejlődésnek köszönhetően az elektronikus nyelv műszerek alkalmassá válhatnak az ilyen jellegű feladatok ellátására. Több publikáció is megjelent az elmúlt években, mely ezt a megoldást vizsgálta. Legin (1997) és munkatársai sikerrel alkalmazták az általuk fejlesztett potenciometrikus rendszert és a többváltozós statisztikai módszereket (elsősorban PCA-t) kávéminták megkülönböztetésére. Toko (1998) hasonlóan képes volt megkülönböztetni 10 különböző földrajzi eredetű kávémintát egy többcsatornás elektród alkalmazásával. Schreyer és Mikkelsen (2000) voltammetriás módszerrel vizsgált kávémintákat. PCA és csoportelemzés segítségével 10 kávétypust tudott megkülönböztetni.

Az elektronikus nyelv műszerek általános felépítése látható az 1. ábrán. A referencia elektród és a munka elektródok egyszerre merülnek a mérendő folyadékba. A mért jelek feldolgozására alakfelismerő algoritmusokat, jellemzően többváltozós statisztikai módszereket használnak. Ezt a több, párhuzamosan működő munkaelektrod indokolja. Általánosan két fő csoportjuk létezik: a felügyelt (supervised) és a nem felügyelt (non-supervised) módszerek, de létezik olyan eljárás, mely

kombinálja ezen csoportok tulajdonságait. A leginkább elterjedt, nem felügyelt eljárás a főkomponens-elemzés (Principal component analysis, PCA), míg a leginkább ismert felügyelt módszer a mesterséges idegsejt hálózat (Artificial Neural Network, ANN).

A főkomponens-elemzés képes egy sokváltozós adatmátrixot átalakítani egy kisebb mátrixba, anélkül, hogy lényeges információk vesznének el. Lineáris műveletekkel egy új koordináta rendszert hoz létre, melynek tengelyei (főkomponensek) merőlegesek egymásra, s melyek közül az első a legnagyobb variációt tartalmazó irányban áll (E. Richards et al., 2002). Láthatóvá teszi a minták közötti hasonlóságokat és eltéréseket. A módszer legfőbb előnye, hogy nem igényel előzetes információt a mintákról vagy változókról, valamint képes a lehető legkevesebb változóval reprezentálni a teljes adatstruktúrát. A hátránya, hogy nehéz feltárni a főkomponensek fizikai, kémiai, gazdasági tartalmát, jelentését.

További módszerek is elterjedtek a szenzorválaszok feldolgozásában. A diszkriminancia-elemzés a főkomponens-elemzés egy olyan speciális esete, amely nem a teljes variációt, hanem az osztályok közötti variációt maximalizálja, s eközben az osztályokon belüli variációt minimalizálja. Az osztályanalógiák közvetett modellezése (Soft Independent Modelling of Class Analogy, SIMCA) a legelterjedtebb kiugró érték kereső eljárás. Használatakor csupán arra vagyunk kíváncsiak, hogy egy objektum az előre definiált osztályba tartozik-e vagy sem (Horvai György szerk., 2001).



**1. ábra: Az elektronikus nyelv általános felépítése**

## Célok

A kutatás során az elektronikus nyelv alkalmazása kávé minták mérésére képezte a vizsgálat tárgyát. További cél volt különböző koncentrációjú és gyártástechnológiájú minták megkülönböztetése, valamint kávéitalok koncentráció meghatározása. A rendelkezésre álló

sokváltozós adatelemző módszerek összehasonlítása szintén szerepelt célkitűzéseink között.

## **Anyag és módszer**

A mérőrendszerrel két különböző vizsgálatot végeztünk el, melyekhez a következő mintákat készítettük elő:

- Nescafe instant kávé: 1 g/100 ml, 2 g/100 ml (ismeretlennek tekintett minta), 3 g/100 ml, 5 g/100 ml. Nescafe koffeinmentes instant kávé: 3 g/100 ml. Őrölt szemes kávé, hagyományosan lefőzve: 3 g/100 ml.
- Nescafe instant kávé: 1,0g/100 ml, 1,4 g/100 ml, 1,7 g/100 ml, 1,9 g/100 ml, 2,0g/100 ml.

A szilárd mintákat analitikai mérlegben mértük ki három tizedes pontossággal. Az oldatokat minden esetben desztillált vízzel készítettük, melyet pipettával mértünk,  $\pm 5 \mu\text{l}$  pontossággal.

A vizsgálatokat az Alpha-MOS cég (Toulouse, Franciaország) Astree típusú elektronikus nyelv rendszerével végeztük. A rendszer hét kereszt-szelektív szenzort, valamint egy Ag/AgCl 3 M KCl referencia elektródot alkalmaz a mérés során. A folyékony élelmiszerek vizsgálatához fejlesztett szenzorsort alkalmaztuk. A minták homogenitását egy elektromos keverő biztosítja. A rendszerhez tartozik még egy automatikus mintavevő, egy elektronikus jel-átalakító egység, valamint egy vezérlést és adatkiértékelést segítő szoftvercsomag.

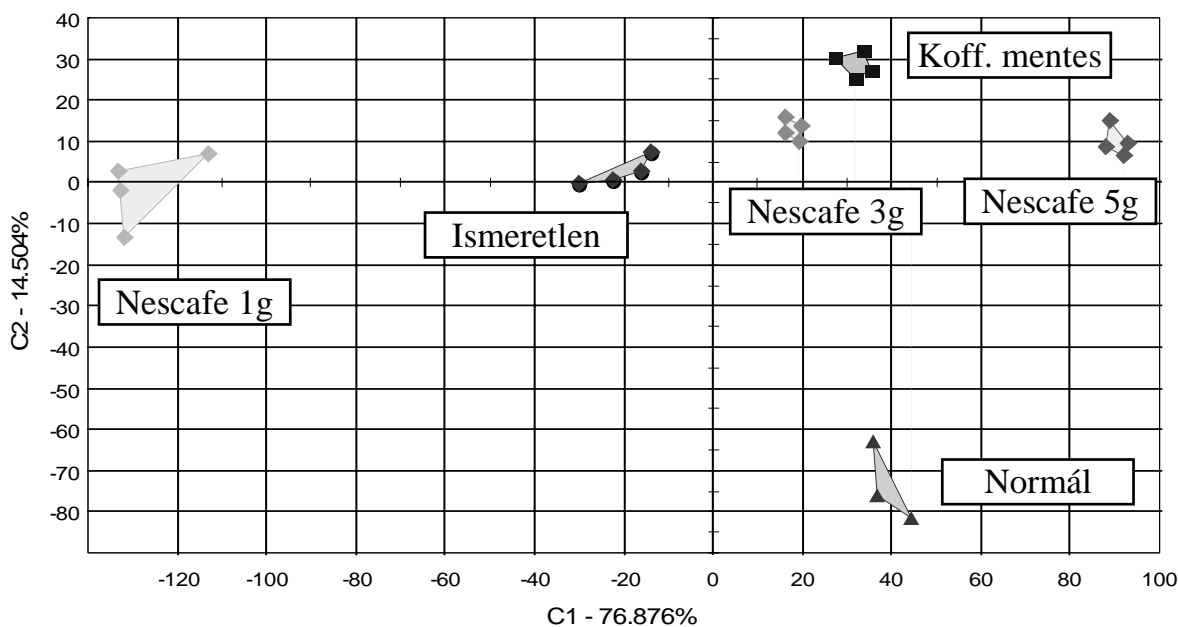
A minták mennyisége minden esetben 100 ml, a mérési idő pedig 120 mp volt. A mérés időtartama alatt másodpercenként történt adatfelvétel. A minták mérése közbeni szenzortisztítás 20 mp-ig tartott. A szenzortisztítást desztillált vízzel végeztük. A mintákon 5 párhuzamos mérést hajtottunk végre.

Az adatok kiértékeléséhez a mérési idő utolsó 10 másodpercének átlagait használtuk fel, mert ebben a tartományban kerültek egyensúlyba a szenzorok. Az Astree 2 szoftvercsomag többváltozós módszereit alkalmaztuk a kiértékelés során, melyek a következők: főkomponens-elemzés (PCA), diszkriminancia-elemzés (DFA), osztályanalógiák közvetett modellezése (SIMCA) és a részleges (parciális) legkisebb négyzetek módszere (PLS).

## **Eredmények**

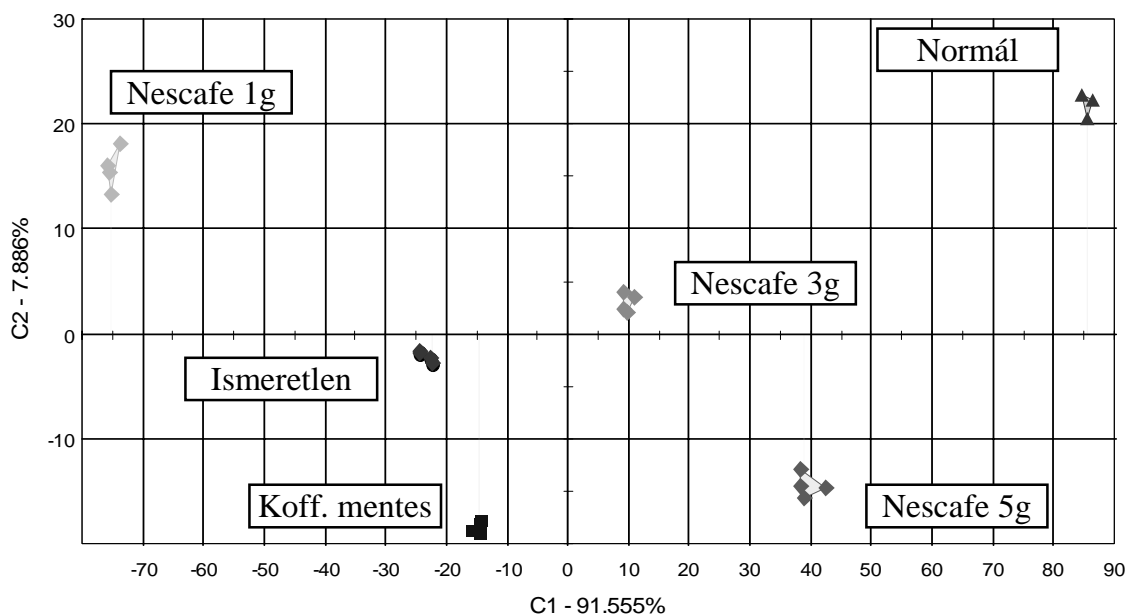
Az első vizsgálat során az volt a kérdés, hogy a különböző koncentrációjú, illetve különböző gyártástechnológiájú kávé mintákat milyen mértékben képes megkülönböztetni a szenzoros mérőrendszer.

További fontos célkitűzés volt a rendelkezésre álló többváltozós statisztikai adatelemző módszerek összehasonlítása. Az 2. ábrán a főkomponens-elemzés eredménye látható. Az egyazon mintához tartozó mérési pontok vonallal vannak összekötve. Az első főkomponens (C1) a teljes variancia több, mint 76%-át, míg a második főkomponens (C2) több, mint 14%-át tartalmazza. Jól megfigyelhető, hogy a különböző koncentrációjú Nescafe minták az első főkomponens mentén különböznek, és a koncentráció-változás sorrendjében helyezkednek el (figyelembe véve az ismeretlen mintát is). A Nernst-egyenlet értelmében ez helytálló, hiszen a szenzorválaszok az oldatban található komponensek koncentrációjának függvényei. A koffeinmentes és hagyományos, főzött kávéminták elkülönülése nem egyértelmű az első főkomponens mentén, mert egymással, illetve a 3 g/100 ml-es instant Nescafe mintával hozzávetőleg egybe esnek. Amennyiben ez a tengely írja le az egyes minták koncentrációját, akkor ez az eredmény is helytálló, hiszen mindkét minta koncentrációja szintén 3 g/100 ml. Több információ áll rendelkezésre, ha a második főkomponens is vizsgálat tárgyát képezi. Látható, hogy a mindössze koncentrációjukban különböző instant kávé minták nem különülnek el a második főkomponens mentén, egy vonalra esnek. Ettől a vonaltól a koffeinmentes minta pozitív, míg a főzött minta negatív irányba egyértelműen eltér. Ezek alapján a második főkomponens információtartalma megfeleltethető a különböző gyártástechnológiának, valamint feltételezhetően szerepe van a koffeintartalom szerinti elkülönülésben is.



**2. ábra: Kávéminták összehasonlítása főkomponens-elemzéssel (PCA)**

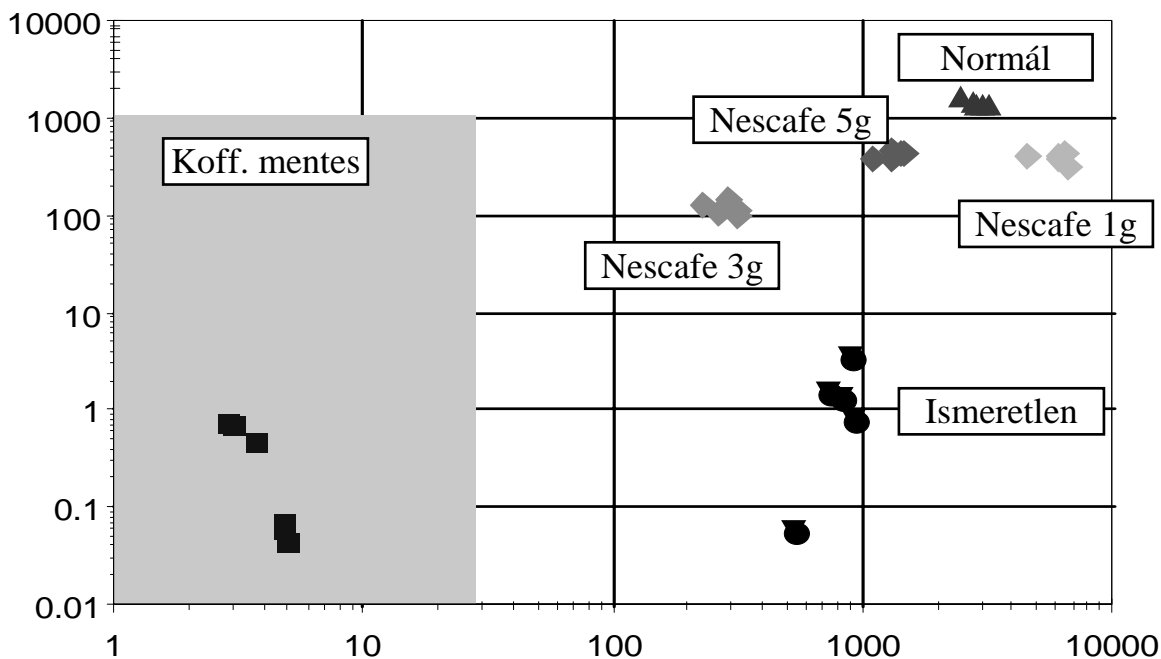
A 3. ábrán látható a kávéminták mérési eredményeinek kiértékelése diszkriminancia-elemzés alkalmazásával. Összehasonlítva a főkomponens-elemzéssel megállapítható, hogy a két módszer algoritmusának különbsége megjelenik, tehát a két ábrán nem azonos a csoportok elhelyezkedése. A diszkriminancia-elemzés a csoportok minél hatékonyabb szétválasztására törekszik, ezért a minták közötti távolságok megnöttek, illetve az egy csoporthoz tartozó mérési pontok közötti távolságok lecsökkentek. Ez a módszer is egyértelműen elkülönítette a különböző mintákat, azonban a Nescafe mintáknál nem feleltethető meg egyértelműen egyik tengely sem a koncentráció-változásnak. A minták sorrendje ebben az esetben is megfelelő, ám a változás mindkét tengelyt érinti. Ha az azonos koncentrációjú mintákat (koffeinmentes, főzött, és 3 g/100 ml-es Nescafe) figyeljük meg, azt tapasztaljuk, hogy most is közel egy egyenesre esnek, de ez az irány szintén mindkét tengelyt érinti. Tehát a koncentrációra és a gyártástechnológiára vonatkozó információt ebben az esetben is egy-egy egyenes hordozza, melyek itt is merőlegesek egymásra. Ez alapján megállapítható, hogy a fenti kísérletnél a diszkriminancia-elemzés előnye a csoporton belüli szórás csökkentése és a csoportok közötti távolság növelése volt, míg a hátránya az, hogy elforgatja és kis mértékben torzítja a csoportok egymáshoz viszonyított elhelyezkedését.



**3. ábra: Kávéminták összehasonlítása diszkriminancia-elemzéssel (DFA)**

A kiugró adatok keresésének egyik leghatékonyabb felügyelt (supervised) módszere az osztályanalógiák közvetett modellezése (SIMCA). Ez a módszer csupán arra ad választ, hogy egy objektum az előre definiált csoportba tartozik-e vagy sem. A 4. ábrán látható a kávéminták

mérésének eredménye, ezzel a módszerrel kiértékelve. Ebben az esetben a koffeinmentes minta volt a referencia. Az erre a mintára vonatkozó megbízhatósági tartományt a szürke téglalap mutatja. Az ábrán jól látható, hogy minden egyéb mérési pontot kiugró adatként értelmez a módszer, tehát 100%-os szinten megkülönbözteti azokat a referencia mintától. Ebben az esetben a csoportok egymáshoz viszonyított helyzete nem vizsgálható, ez nem is célja a módszernek.

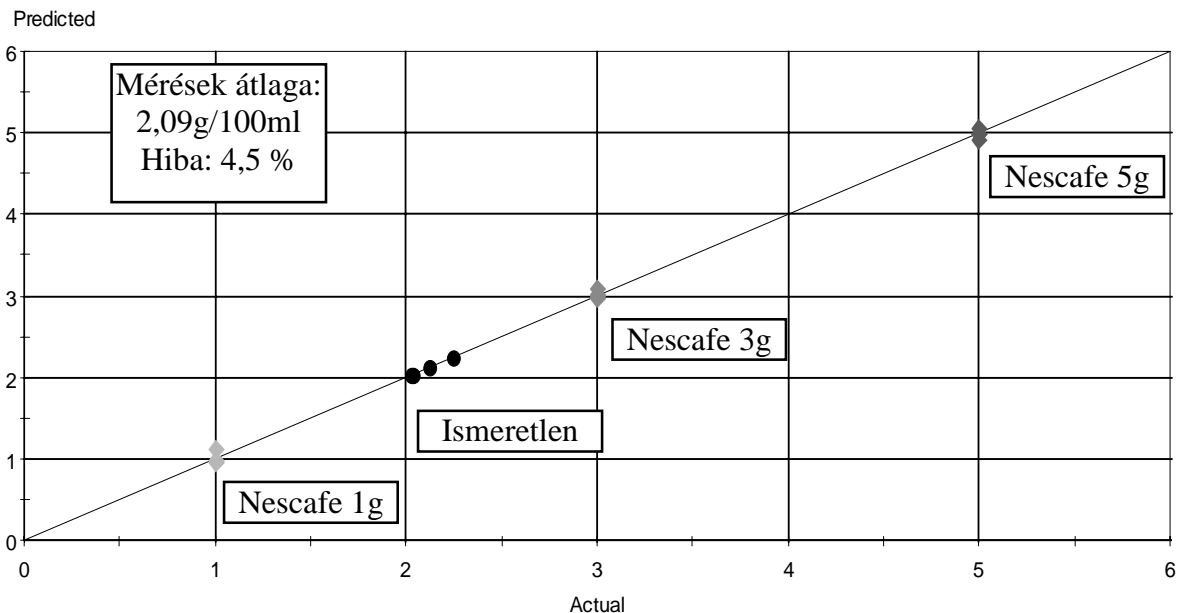


**4. ábra: Kávéminták összehasonlítása osztályanalógiák közvetett modellezésével (SIMCA)**

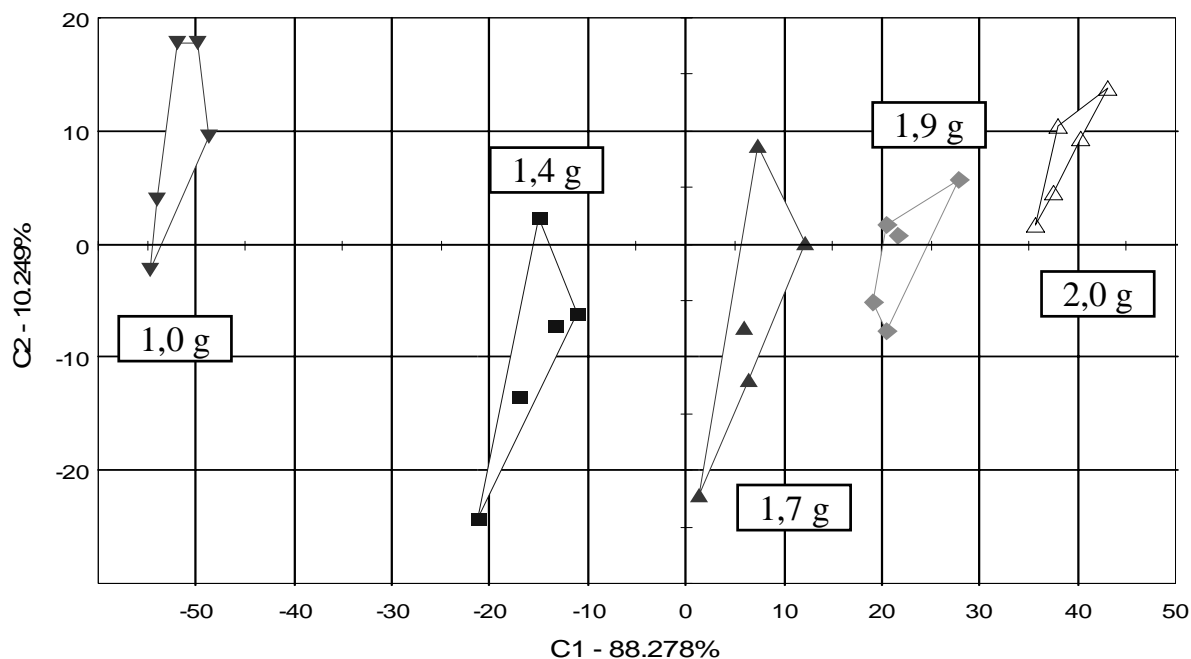
Az Astree 2 szoftvercsomagban a mennyiségi meghatározásra a PLS statisztikai módszer használható, mely a részleges legkisebb négyzetek módszerének egy többváltozós esetekre vonatkozó típusa. Az 5. ábrán ennek a módszernek az eredménye látható. A regressziós egyenest három ismert koncentrációjú oldat adatai határozták meg, majd ehhez viszonyul az ismeretlen minta (2 g/100 ml). Az ábrán látható, hogy a módszer nagy biztonsággal becsülte az ismeretlen minta koncentrációját, a hiba kevesebb, mint 5%.

A kutatás során annak a koncentráció-különbségnek a meghatározása (felbontás) volt a cél, melyet az elektronikus nyelv nagy biztonsággal képes elkülöníteni kávé minták esetén. A 6. ábrán látható a második vizsgálat eredménye főkomponens-elemzés alkalmazásával. Ebben az esetben is az első főkomponens mentén váltak el a csoportok, hiszen a legfőbb

különbség a minták között a koncentráció, tehát a mért értékek varianciáját is ez okozza. A vizsgálat alapján kijelenthető, hogy instant kávéminták esetében a mérőműszer képes 5%-os koncentráció-eltérést is nagy biztonsággal megkülönböztetni.



**5. ábra: Ismeretlen minta mennyiségi meghatározása részleges legkisebb négyzetek módszerével (PLS)**



**6. ábra: Kis koncentráció-különbség vizsgálata főkomponens elemzéssel (PCA)**

## Következtetés és javaslat

Az elektronikus nyelv alkalmazása képezte a kutatás tárgyát kávé minták mérésében. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a műszer a különböző koncentrációjú (kávétartalmú) és a különböző gyártástechnológiájú (hagyományos, instant, koffeinmentes) mintákat egymástól ízük alapján megbízhatóan képes megkülönböztetni. Az alkalmazott többváltozós adatelemző módszerek alkalmasnak bizonyultak a kávéminták minőségi és mennyiségi elemzésében. Megállapítható, hogy a főkomponens-elemzés valós képet ad a minták egymáshoz viszonyított helyzetéről, míg a diszkriminancia-elemzés inkább a csoportok közötti különbségek felderítésében nyújt segítséget. Az osztályanalógiák közvetett modellezése (SIMCA) hatékony eszköz a csoportba tartozás kérdésének megválaszolásában, azonban többlet információval nem szolgál. A részleges legkisebb négyzetek módszere (PLS) hatékonyan bizonyult a mennyiségi meghatározás során.

További vizsgálat javasolható annak feltárására, hogy melyek azok a vegyületek, melyek az íz-különbségeket okozhatják a kávémintáknál, illetve az egyes szenzorok ezen anyagokra milyen mértékben szelektívek, illetve érzékenyek.

## Köszönetnyilvánítás

Jelen munka az MO 45745 OTKA pályázat támogatásával készült.

## Felhasznált irodalom:

- Horvai György szerk. (2001) Sokváltozós adatelemzés (kemometria). Nemzeti Tankönyvkiadó. Budapest.
- Legin, A., Rudnitskaya, A., Vlasov, Y., Di Natale, C., Davide, F., D'Amico, A. (1997) Tasting of beverages using an electronic tongue. *Sensors and Actuators B* 44: 291-296.
- Richards, E., C. Bessant, S. Saini. (2002) Multivariate data analysis in electroanalytical chemistry. *Electroanalysis* 14(22): 1533-1542.
- Schreyer, S. K., Mikkelsen, S. R. (2000) Chemometric analysis of square wave voltammograms for classification and quantification of untreated beverage samples. *Sensors and Actuators B* 71: 147-153.
- Toko, K. (1998) Electronic sensing of tastes. *Electroanalysis* 10(No. 10): 657-669.