



Élelmiszertudományi Kar

Alkalmazott Kémia Tanszék

**MÓDSZERFEJLESZTÉS SAVANYÍTOTT TEJTERMÉKEK
BELTARTALMI ÉRTÉKEINEK
MINŐSÉGELLENŐRZÉSÉRE FT-NIR(T) MÓDSZERREL**

TDK Dolgozat

KOLIMÁR DITTA

IV. évfolyam, biomérnök BSc

Témavezető(k): Fodor Marietta, egyetemi docens
Rácz Anita PhD hallgató

Budapest

2014.

TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	4
1. BEVEZETÉS	5
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
2.1. Savanyított tejtermékek	6
2.1.1. Savanyított tejtermékek előállítása és az alkalmazott starterkultúrák	6
2.1.2. A tejsavbaktériumok jellemzése	7
2.1.3. A fermentáció biokémiája	8
2.1.3.1. Szénhidrát fermentáció	8
2.1.3.2. Fehérje metabolizáció	9
2.1.3.3. Lipid, illetve zsír metabolizáció	9
2.1.3.4. Vitamin metabolizáció	9
2.1.4. Savanyított tejtermékek emésztésben betöltött szerepe	10
2.1.5. Hagományos kereskedelmi savanyított tejtermékek	10
2.2. A közeli infravörös spektroszkópia (NIR)	11
2.2.1. Az elektromágneses hullám	11
2.2.2. Az infravörös sugárzás – a közeli infravörös sugárzás	12
2.2.3. Mérési módok	13
2.2.3.1. Transzmissziós mérés	13
2.2.3.2. Diffúz-reflexiós mérés	14
2.2.4. Az FT- NIR készülékek	15
2.2.5. Adatfeldolgozási lehetőségek	15
2.2.6. Kiértékelési módszerek - PCA és PLS	16
3. CÉLKITŰZÉS	17
4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	18
4.1. Vizsgált minták bemutatása	18
4.2. Felhasznált vegyszerek	20
4.3. Referencia módszer	21
4.3.1. Szárazanyag tartalom meghatározása	21
4.3.2. Zsirtartalom meghatározása	22
4.4. Az FT-NIR(T) módszer	23
5. EREDMÉNYEK	27
5.1. Klasszikus eredmények	27
5.1.1. Szárazanyag tartalom eredmények	27
5.1.2. Zsirtartalom eredmények	28

5.2. FT-NIR(T) eredmények	29
5.2.1. Spektrális adatok	29
5.2.2. Főkomponens elemzés (PCA)	30
5.2.2. Modellépítés szárazanyag tartalom meghatározására	32
5.2.2.1. Modellépítés teljes mintasorral, adat-előkezelés nélkül.....	32
5.2.2.2. Teljes adatsorral, magasabb rendű adat-előkezelési műveletekkel	33
5.2.2.3. Spektrális kieső elhagyása	34
5.2.2.4. Kémiai kiesők elhagyása	35
5.2.3. Modellépítés zsírtartalom meghatározására	37
5.2.3.1. Teljes mintasorral, adat-előkezelés nélkül	37
5.2.3.2. Teljes adatsorral, magasabb rendű adat-előkezelési műveletekkel	38
5.2.3.3. Spektrális kieső elhagyása	38
5.2.3.4. Kémiai kiesők elhagyása	39
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	42
7. IRODALMI HIVATKOZÁSOK	44

Rövidítések jegyzéke

EPS	extracelluláris poliszacharid
FD	első derivált
FIR	Távoli Infravörös
FT	Fourier-transzformáció
FT-NIR	Fourier transzformációs közeli infravörös
IR	infravörös
MIR	középső infravörös
MLR	többváltozós lineáris regresszió
MPA	többcélú analízátor
MPLR	többváltozós lineáris regresszió
MPLR	többváltozós lineáris regresszió
MPLS	módosított legkisebb négyzetek elve
MSC	többszörös szóródási korrekció
NADH	nikotinamid adenin dinukleotid
NIR	közeli infravörös
NIR(R)	diffúz-reflexiós közeli infravörös technika
NIR(T)	transzmissziós közeli infravörös technika
PCA	főkomponens analízis
PCR	főkomponens regresszió
PLS	részleges legkisebb négyzetek módszere
R	korrelációs együttható
R^2	determinációs együttható
RANK	PLS faktorok száma, főkomponensek száma
RMSECV	a keresztellenőrzés átlagos hibája
RMSEP	a tesztellenőrzés átlagos hibája
RPD	maradék eltérés becslés, teljesítmény arányos szórás
SD	második derivált
SLS	egyenes vonal korrekció
SNV	vektor normalizáció
sz.a.	szárazanyag
VIS	látható fény

1. BEVEZETÉS

A tej és a különböző tejtermékek, így a savanyított tejtermékek is tartalmazzák az ember számára nélkülözhetetlen fehérjét, esszenciális aminosavakat, zsírokat, szénhidrátot, ásványi anyagokat, valamint vitaminokat. Szerepük van a bélflóra egyensúlyának fenntartásában, a szervezet kalcium ellátottságának biztosításában.

A tej és a különböző tejtermékek különleges helyet foglalnak el a növényi és az állati élelmiszerek között, hiszen végigkíséri táplálkozásunkat az újszülött kortól a felnőttkorig. A savanyított tejtermékek hangsúlyozott figyelmet érdemelnek, mert készítésük során a tejben található fehérje, a kazein könnyebben emészthető anyagokká alakul át, így ezek nagyobb biztonsággal adhatóak már csecsemőkorban is.

Az egészséges táplálkozáshoz számtalan savanyított tejtermék - kefir, tejföl, frissföl és joghurt - közül választhatunk.

A széles termékkínálat egyben széles minőségi kínálatot is jelent, ugyanakkor a vásárló jogosan várhatja el az állandó és magas minőségű terméket.

Élelmiszereink minőségellenőrzése során a laboratóriumok szabványok, különböző előírások, illetve vevői megrendelésekhez igazított egyéni módszerek alapján folytatnak méréseket.

Ezek leggyakrabban hagyományos módszerek, sok időt igényelnek, drága, egészségre ártalmas, környezetet terhelő vegyszereket használnak és roncsolják a mintát.

Ugyanakkor kb. egy évtizede új irányvonalként jelent meg az úgynevezett „zöld kémia”, amely olyan korszerű mérési eljárásokat használ, amelyek csökkentik az analitikai vizsgálatok környezetterhelését.

Ezen új szemléletet követve próbálkoztam módszert kidolgozni savanyított tejtermékek zsír,- és szárazanyag-tartalmának FT-NIR(T) technikával történő meghatározására.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Savanyított tejtermékek

Savanyított tejtermékek fogalmi körébe a megfelelően előkészített és hőkezelt, a Magyar Élelmiszerkönyvben szabályozott anyagokból, speciális mikrobatenyészetek hozzáadásával savanyítás és alvasztás útján készült termékeket soroljuk.

Összetételük illetve előállítási módjuk alapján megkülönböztetünk élőflórás, valamint nem élőflórás ízesített savanyú tej- és tejszínezítményeket (*Magyar Élelmiszerkönyv, 2013*).

Azokat a termékek soroljuk az élőflórás savanyú tejtermékek közé, amelyeket megfelelően előkészített és hőkezelt tejből, tejszínből, a Magyar Élelmiszerkönyvben felsorolt összetevőkből vagy azok egy részéből speciális mikrobatenyészetek, illetve probiotikus mikrobatörzsek hozzáadásával, savanyítással (pH-csökkentés) és alvasztással állítottak elő, és a minőség-megőrzési időtartamuk lejártáig az előírt mennyiségben tartalmazzák a kultúrából származó élő, aktív mikroorganizmusokat (*Magyar Élelmiszerkönyv, 2013*).

2.1.1. Savanyított tejtermékek előállítása és az alkalmazott starterkultúrák

A savanyított tejtermékek (joghurt, kefir, tejföl, aludttej) gyártásánál alapvetően ugyanazon műveleti lépések követik egymást, melyek a beoltás, alvasztás, érlelés és habosítás technológiai folyamatai. Az előállítás során a tejet pasztörizálják, majd a kívánt terméknek megfelelően különböző kultúrákkal oltják be, és óvatosan, egyenletesen eloszlatják benne a mikroorganizmusokat. A hőkezelés történhet 121°C-on 15 percre, illetve 95-98°C-on 30 percre. (*Bíró, 1999*)

A kereskedelmi joghurtok előállítása során tejsavbaktériumok meghatározott keverékét alkalmazzák, mint például a *Streptococcus salivarius subsp. thermophilus*-t és *Lactobacillus delbrueckii bulgaricus* alfaját (*Tamime et al., 2007*). Ezek egymással szimbiózisban élnek, ezért is fontos mindkét mikroba jelenléte, melyek segítik egymás növekedését. A kultúrákat 42-46°C-on tenyésztik, majd a pH = 4,5-4,6 érték eléréséig majd 5°C-ra hűtik. Joghurtok esetében a kokkuszos és pálcák aránya 1:1, esetleg 1:2. Az alacsony hőmérséklet megakadályozza, hogy a beoltott törzsek tovább savanyítsák a terméket, illetve ekkor alakul ki a joghurtok jellegzetes íz anyaga, az acetaldehid. (*Bíró, 1999*)

A kefir előállítása során gombafajokat használnak a beoltáshoz, melyek összefoglaló neve a kefir gomba. A kefir gomba fő mikroorganizmusa a *Saccharomyces fragilis*. A kultúra

több mikrobát is tartalmaz, melyek között állandó szimbiózis figyelhető meg. A legjellemzőbb törzsek a *Streptococcus lactis*, *Streptococcus cremoris*, *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus caucasicus*, *Candida pseudotrophicalis*, *Torula* kefir és más alkoholképző élesztők. Az élesztőgombák szaporodásához oxigén szükséges, ezért az érés folyamata a tej felszínén történik. A kefir jellegzetes ízének kialakításához, illetve a tejsavas és alkoholos erjedés összhangjához 18-22°C-ot szükséges biztosítani. Az erjedés megindításáért, valamint az aromaképződésért (fő aromakomponens a diacetil-acetonin), és a CO₂ termelésért más törzsek felelősek, például a *Leuconostoc diacetylactis* vagy a *Leuconostoc citrovorum*.

A tejfől előállítása alapvetően megegyezik az egyéb savanyított tejtermékek előállításával. A tejet ebben az esetben vajkultúrával oltják be, majd alvasztják. Ezt követően előállíthatnak májas állományú, vagy habart tejfőlt, amely utóbbi az alvasztás, feltörés, habarás és hőkezelés műveleti lépéseivel gyártanak. (Bíró, 1999). Tejfől előállításához leggyakrabban a *Lactococcus lactis* és a *Leuconostoc mesenteriodes* törzsek alfajait alkalmazzák. (Molnár, 2012).

2.1.2. A tejsavbaktériumok jellemzése

A tejsavbaktérium elnevezés nem rendszertani kategóriát jelöl, hanem a közös anyagcsere és élettani sajátosságokkal rendelkező baktériumcsoportok gyűjtőneve. Ezen mikroorganizmusok Gram-pozitív élőlények, nem képesek spóráképzésre, illetve nem rendelkeznek sem kataláz, sem oxidáz enzimmel. Alakjuk szerint pálcák vagy kokkusok lehetnek. Az energiát kizárólag szénhidrátokból hasznosítják, melyből minden esetben tejsavat képeznek, fermentatív módon. Aerobtoleráns anaerob szervezetek, tehát anyagcseréjükhöz nem igényelnek oxigént, azonban jelenléte nem toxikus számukra. Komplex a tápanyagigényük, növekedésükhöz szükséges szénhidrátok, aminosavak, fehérjék, zsírsavak, sók, nukleinsav származékok és vitaminok jelenléte. (Szekér, 2007)

A tejsavbaktériumok számos metabolitot termelhetnek - az adott körülménynek megfelelően -, melynek következtében megváltoztathatják a környezet kémhatását, redoxpotenciálját. Sok esetben a termelt anyagoknak baktericid tulajdonságaik is lehetnek, melynek következtében elpusztulhatnak a romlást okozó baktériumok. Ilyen termékek a hidrogén-peroxid, a különböző bakteriocinek, vagy a szerves savak. A hidrogén peroxid erős oxidálószer, károsítja, vagy elpusztítja a patogén mikroorganizmusokat. A bakteriocinek

fehérje jellegű vegyületek, amelyek csak a közelrokon fajok ellen hatásosak. A savanyított tejtermékek előállítása és tárolása szempontjából a legfontosabb jellemző a kémhatás.

A joghurtok és egyéb fermentációval készített termékek esetén tejsavbaktériumokat használnak, melyek anaerob módon alakítják a fehérjét tejsavvá. Az így képződő tejsav, savas jellegének köszönhetően lecsökkenti a közeg pH-ját 4,5 érték alá. Ezen kialakuló körülményeket a tejsavbaktériumok jól tolerálják, azonban számos más (elsősorban romlást okozó) baktérium már nem tud alkalmazkodni a körülményekhez, így képtelen lesz szaporodni, vagy elpusztul.

2.1.3. A fermentáció biokémiája

A mikroorganizmusok arra törekszenek, hogy fenntartsák életciklusukat a különböző, egymással folytatott, komplex metabolizmusukon keresztül, miközben bioszintetikus és energiatermelő tevékenységeket is folytatnak. Minden egyes metabolikus útvonal számos reakcióból áll, melyeket a különböző enzimrendszerek katalizálnak. Ezen enzimek, enzimrendszerek aktivitásuk révén fenntartják, vagy éppen kontrollálják sejt funkcióit.

A fermentáció során fontos kérdés a tápanyagforrás összetétele, valamint a joghurtokban előforduló kultúrák szaporodása és anyagsere folyamatai, mivel ezek is befolyásolhatják a termék tulajdonságait, karakterisztikáját. (*Tamime at al., 2007*)

2.1.3.1. Szénhidrát fermentáció

A mikroorganizmusok különféle módokon juthatnak energiához. Ennek egyik lehetősége a citokróm rendszeren keresztül, melynek során a redukált NADH (nikotinamid adenin dinukleotid) elektronjai szolgáltatják az energiát. Az energianyerés másik lehetősége enzimek segítségével jöhet létre, melyek a trikarboxil ciklusban vesznek részt. Harmadik lehetőség a fermentáció. A joghurtokban található tejsavbaktériumok nem használják mindhárom útvonalat, azok csak fermentáció, azaz a tejsavas erjedés útján szerzik meg szükséges anyagokat. (*Tamime at al., 2007*)

A tejsavas erjedés végbemehet homofermentatív, illetve heterofermentatív módokon is. (*Tamime at al., 2007*). A homofermentatív erjedés során a glikolízis során szinte kizárólag (90 %-ban) tejsav képződik, és csak minimális mennyiségű ecetsav, etanol és szén-dioxid keletkezik a piruvát dekarboxileződése során. Heterofermentatív erjedés során azonban a glükóz bontása pentóz-foszfát cikluson keresztül megy végbe, mivel a glikolízis során nagy

aktivitással rendelkező aldoláz és trifoszfát izomeráz enzimek hiányoznak. Ennek során a tejsav mellett nagy mennyiségben termelődik etanol vagy ecetsav és szén-dioxid is. (Molnár, 2012).

2.1.3.2. Fehérje metabolizáció

A proteolízis fontosságát elsősorban a sajtgyártásban emelik ki. Joghurt és egyéb savanyított tejtermékek esetében nem bír akkora jelentőséggel, de alkalmazzák az enzimek proteolitikus aktivitását. Annak ellenére, hogy a joghurt és a hasonló startereket tekintik alacsony fehérjebontó aktivitásúaknak, mégis *S. thermophilus* és *L. delbrueckii bulgaricus* alfaja mutat jelentős aktivitást. A proteolízis során a tejfehérjék enzimatis hidrolízisének következtében különböző méretű peptid molekulák és szabad aminosavak szabadulnak fel, így ezek megváltoztathatják a joghurt fizikai tulajdonágait, az aminosavak és a peptidek közvetetten járulnak hozzá a joghurtok ízének kialakításához. (Tamime at al., 2007).

2.1.3.3. Lipid, illetve zsír metabolizáció

A tejben megtalálható zsírok, lipidek 96-98 %-át acil-glicerinek alkotják, a fennmaradó rész pedig foszfolipideket, szterolokat, zsírdékony vitaminokat (A, D, E és K), zsírsavakat, viaszokat és szkvaléneket tartalmaz. A lipidek a tej különböző fázisaiban találhatók meg, ezek az önálló zsírcseppek, a membránok, valamint jelen vannak a tejszérumban is. Az acil-glicerolok jelen vannak a tejben, melyeket a glicerol hidroxil csoportjaival észterezi. Ezek egy-, kettő vagy három zsírsavmaradvánnyal kapcsolódnak össze, és ennek következtében mono-, di- és triacilgliceridek (trigliceridek) képződnek. A gliceridek bontására egy lipáz enzim képes, amely specifikusan bontja a glicerol molekula több kötését is, így a trigliceridekből di-, majd monoglicerid, végül zsírsav és glicerol keletkezik. A joghurtban megtalálható triglicerol lipázok a starterkultúrából, vagy a mikrobiális kontaminációk közvetítésével jelenhetnek meg a termékben, amelyek túléltek a hőkezelést. (Tamime at al., 2007)

2.1.3.4. Vitamin metabolizáció

A joghurtokban megtalálhatók mind zsírdékony, mind vízdékony vitaminok. Különböző termékekre különböző vitaminok a jellemzőek. A vitaminok mennyisége a gyártás során folyamatosan változik. Egyes tényezők csökkentik (például hőkezelés, tárolás, starterrel

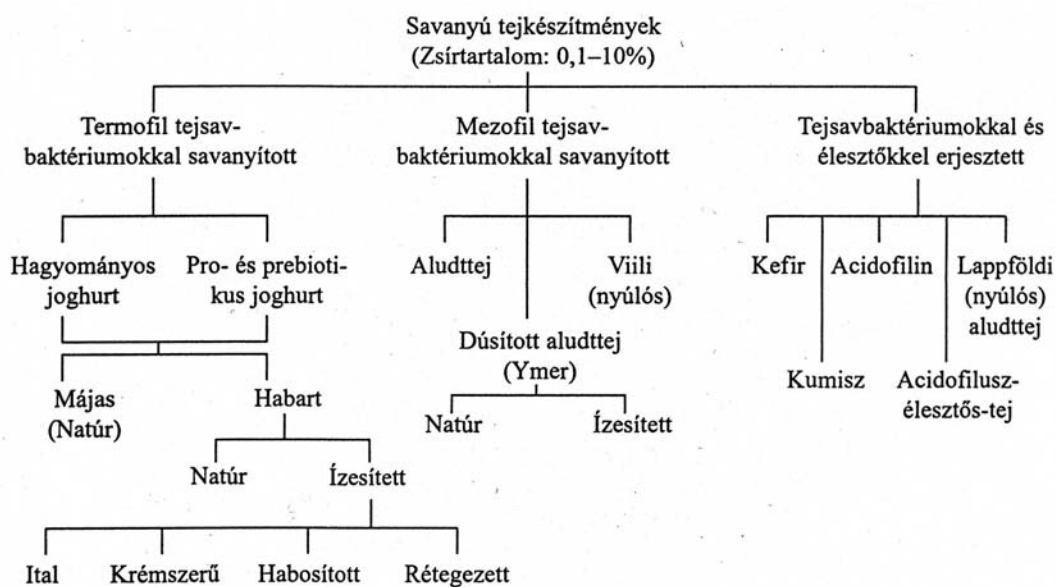
vitamin felhasználása), míg mások növelik (például folsavtermelő baktériumok aktivitása, EPS termelő törzsek aktivitása) a vitamin koncentrációját. (Tamime *et al.*, 2007).

2.1.4. Savanyított tejtermékek emésztésben betöltött szerepe

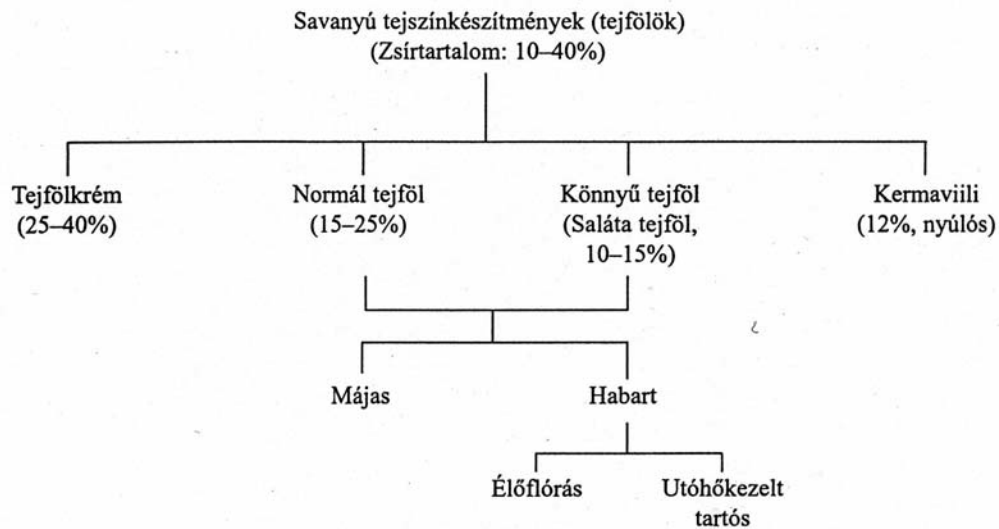
Azon joghurtok, amelyeket szintenyészetekkel állítottak elő, azoknak jobb az emészthetősége, mint a kiindulási alapanyagé. Ennek oka egyrészt, hogy a tejsavbaktérium tejsavat termel, amely kicsapja a fehérjemolekulákat, melynek következtében finom csapadék keletkezik. Az apró szemcséknek nagyobb lesz a felülete, így az enzimek hatékonyabban tudják lebontani azokat. Másrészt a jelen lévő mikroorganizmusok a fehérjék egy részét peptidekké és szabad aminosavakká alakítják, melynek következtében az enzimek kétszer hatékonyabban bontják le a joghurtok fehérjetartalmát, mint a nyerstejét. A savanyított tejtermékeknek jobb a tejsír emészthetősége és abszorpciója a lipolitikus enzimek működésének köszönhetően. E termékek fogyasztása következtében megnő a nyál, az epe és a hasnyálmirigy elválasztása. (Csapó *et al.*, 2002). Fermentált tejtermékek fogyasztása rendkívül előnyös, és ajánlott is emésztőrendszeri panaszok esetében, sok esetben tapasztalták, hogy korrigálja a gyomorsavhiányt.

2.1.5. Hagyományos kereskedelmi savanyított tejtermékek

A savanyított tejtermékek típusait az 1. és a 2. ábrán mutatom be.



1. ábra: Savanyú tejkészítmények csoportosítása (Internet_1)



2. ábra: Savanyú tejszínekészítmények csoportosítása (*Internet_1*)

2.2. A közeli infravörös spektroszkópia (NIR)

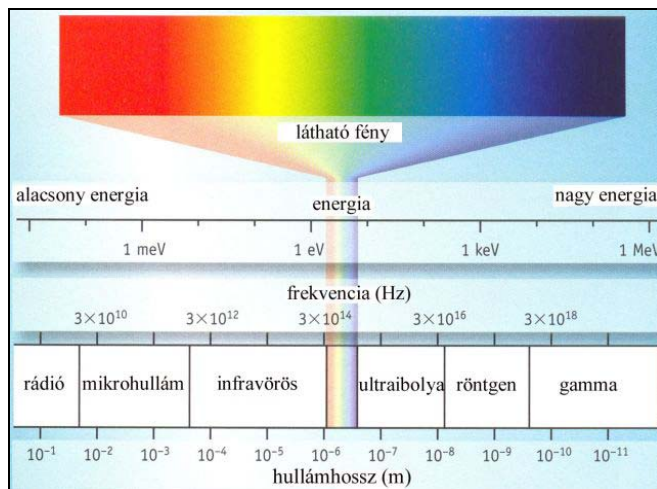
2.2.1. Az elektromágneses hullám

Az elektromágneses sugárzás a térben és időben is terjedő hullám, amelyet a hullámhossz függvényében különböző tartományokra tudunk felbontani (3. ábra).

Az elektromágneses hullám frekvenciája és energiája közötti összefüggés a Planck egyenlet (1. egyenlet) fejezi ki:

$$E = h \cdot \nu \quad \text{1. egyenlet}$$

Az 1. egyenletben ν a sugárzás frekvenciája Herzben kifejezve, h a Planck állandó, értéke $6,6 \cdot 10^{-34}$ Js.



3. ábra: Az elektromágneses sugárzás tartományai (*Szatmáry K., Szabados L. 2009*)

A sugárzás frekvenciája és a sugárzás hullámszáma ($\tilde{\nu}$) illetve hullámhossza (λ) közötti összefüggést felhasználva az 1. egyenlet a következő módon alakul (2. egyenlet):

$$E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad 2. \text{ egyenlet}$$

Az elektromágneses sugárzásban legkisebb hullámhosszúságú és a legnagyobb energiájú, így a legnagyobb áthatolóképeséggel rendelkező tartomány a gamma sugárzás. A rádióhullámok felé haladva a hullámhossz növekedésével csökken a hullám energiája és ezzel együtt az áthatolóképesége (*Internet_2*).

2.2.2. Az infravörös sugárzás – a közeli infravörös sugárzás

Az infravörös sugárzás Herschel (1800-as évek) nevéhez köthető, aki egy prizma segítségével fedezte fel, hogy nem csak a látható fény tartományában vannak elektromágneses sugárzások (*Dávid, 2006*). Az infravörös sugárzás a 780 nm – 1 mm hullámhossz tartományba esik. Ez a tartomány további területekre osztható:

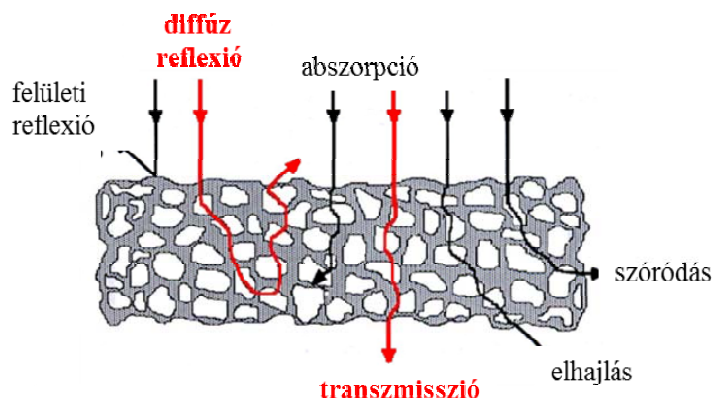
- Közeli infravörös sugárzás (NIR): 780 – 2500 nm
- Közepes infravörös sugárzás (MIR): 2500 – 15 μm
- Távoli infravörös sugárzás (FIR): 15 μm – 1 mm

Ezek a tartományok nem pontosan meghatározott intervallumok, így eltérő források más és más módon jelölhetik (*Pokol et al., 2011*).

A NIR spektroszkópia alapja a 780 – 2500 nm hullámhosszal jellemezhető közeli infravörös fotonok és a minta kölcsönhatása. Molekulák rezgési és forgási állapotai a fény hatására gerjesztődnek, és a gerjesztés során a fotonok egy része elnyelődik, részben a minta részecskéin szóródva áthaladnak a mintán (szóródás, elhajlás), részben visszaverődnek az egyes szemcsék felületéről (felületi reflexió), részben pedig bejutnak a vizsgálandó anyag rétegeibe, és onnan verődnek vissza (diffúz reflexió) (4. ábra) (*Pokol et al., 2011*).

A NIR fotonok elnyelése hatására változik a molekularészek rezgési és forgási állapota és ennek következtében változik a dipólusmomentuma. A rezgéseket alapvetően két csoportra oszthatjuk: vegyértékrezgések (ezek során a kötések megnyúlnak), illetve deformációs rezgések (amikor a kötésszög változik). Vegyértékrezgések során a kötésnyúlás lehet szimmetrikus, illetve aszimmetrikus. A deformációs rezgések esetén kaszáló, ollózó, csóváló, illetve csavarodó kötésszög változásokról beszélünk. A kaszáló rezgés síkban

szimmetrikus, az ollózó pedig síkban aszimmetrikus, míg a csóváló síkra merőlegesen szimmetrikus, a csavarodó pedig síkra merőlegesen aszimmetrikus (Fodor, 2009).



4. ábra: Infravörös fotonok és a minta kölcsönhatása (Burns és Ciurczak, 2008)

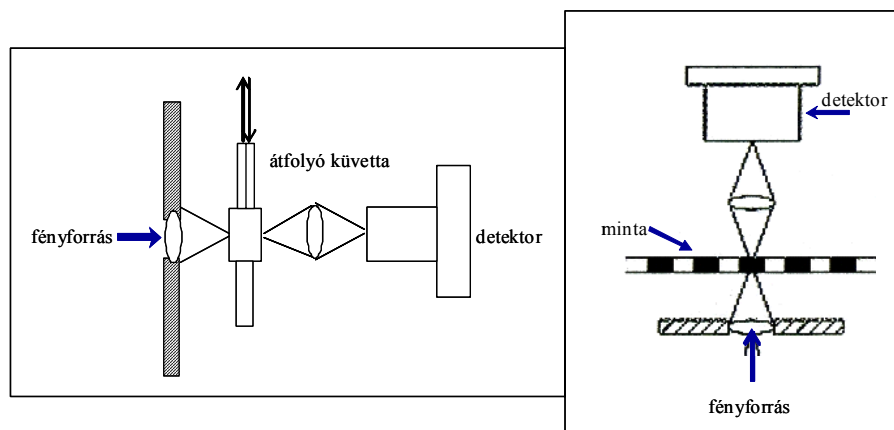
Ezeket a tiszta rezgéseket normál rezgéseknek nevezik, és a MIR tartományban észlelhetők. Miután a NIR tartomány energiája nagyobb, így nem a tiszta normál rezgéseket detektáljuk, hanem ezek kombinációit illetve többszöröseit, a felharmónikusokat/felhangokat. (Dávid, 2006, Pokol et al., 2011).

2.2.3. Mérési módok

Méréstechnikai szempontból három különböző méréstípust különböztetünk meg: a transzmissziós, a diffúz reflexiós, illetve a transzflexiós technikát. A transzmissziós mérés elsősorban folyékony és kolloid minták mérésére (például tej, joghurt, tejföl, hús), a diffúz reflexiós módszer alapvetően szilárd, szemcsés, heterogén állapotú anyagok mérésére alkalmas (pl. gabonafélék). Vannak azonban olyan anyagok, mint például a méz, a zsír vagy az olaj, amelyek áttetszőek, ezeket az előbbi két módszer ötvözetéből kialakított transzflexiós technikával mérik (Pokol et al., 2011).

2.2.3.1. Transzmissziós mérés

A transzmissziós méréseket [NIR(T)] folyékony halmazállapotú és kolloid állagú minták vizsgálatára alkalmazzák (5. ábra).



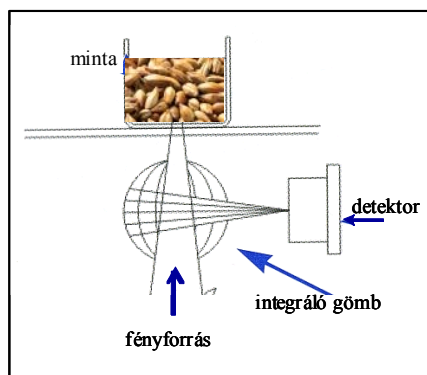
5. ábra: Transzmissziós üzemmód kialakítása átfolyó küvettás (folyadékok) és külső detektoros (kolloid minták) kivitelezéssel (Fodor, 2012)

Ilyen típusú minták mérésénél különös hangsúlyt kap a minták termosztálása valamint gyors mérése, hiszen a hőmérséklet kismértékű változása ilyen halmazállapotú minták esetében már komoly befolyásoló tényezőként hat a rezgési és forgási átmenetekre.

A transzmissziós üzemmódban készített mérések során kapott spektrumok kevésbé informatívak, csupán minimális számú csúcs és völgy jelenik meg, ami a kiértékelést nehezítheti.

2.2.3.2. Diffúz-reflexiós mérés

Diffúz-reflexiós mérések [NIR(R)] esetén elsősorban olyan mintákat vizsgálunk, amelyek szilárd halmazállapotúak, heterogének, szemcsésék, zavarosak. A mintát ebben az esetben a detektorra merőlegesen világítjuk meg, a behatolt fény a szemcséken szóródik, és minden irányba visszaverődik (6. ábra).



6. ábra: Diffúz-reflexiós mérés megvalósítása (Fodor, 2012)

Reflexiós mérések esetén a kapott spektrum jóval informatívabb, mint a transzmissziós üzemmódban végzett vizsgálatok esetében, amely kisebb csúcsokban, illetve völgyekben gazdag. A különböző régiók itt sem jelölik egyértelműen az adott alkotó jelenétét.

2.2.4. Az FT- NIR készülékek

Az infravörös spektroszkópai berendezések terén nagy áttörést jelentett a Fourier transzformációs infravörös készülékek megjelenése. Ezekben a készülékekben az optikai egység nem a megszokott prizma vagy rács (mint az ún. diszperziós készülékekben) hanem az interferométer.

Az interferométer rendkívüli előnye a hagyományos monokromátorokkal szemben, hogy a megvilágító fénysugár teljes spektrumát ráengedi a mintára, így információ veszteséggel nem kell számolnunk.

A készülék lézervezérelt mozgó tükre következtében egy időben periodikusan változó sugárzást juttatunk a mintára, amelyről a hullámhossz kombinációk függvényében kapjuk az elnyelés jelét. Ezt a kombinált jelet alakítja át a készülék Fourier transzformációval a megszokott hullámhossz (vagy hullámszám) függvényében ábrázolt abszorbancia függvénné. A legelterjedtebb a Michelson vagy Rocksolid interferométer..

Az interferométernek köszönhetően az ilyen típusú készülék felbontóképessége és érzékenysége is jóval nagyobb, mint a hagyományos diszperziós készülékeké (*Williams P. and K. Norris 2004*).

2.2.5. Adatfeldolgozási lehetőségek

A közeli infravörös spektroszkópiában a molekularészekre jellemző normálrezgések kombinációi és felhangjai jelennek meg. Ez spektrum kiszélesedést okoz, a csúcsok átlapolnak egymáson. A kiértékelést tovább nehezíti az a tény, hogy egyes csúcsok nem rendelhetők konkrét, meghatározott kémiai alkotókhoz. A meghatározni kívánt komponensek (makrokomponensek, mint pl. szárazanyag-, zsír-, fehérje- vagy szénhidrát tartalom) önmagukban sem egységes kémiai molekulák, hiszen ezek mindegyike kémiailag összetett rendszer. Így a közeli infravörös spektrumok kiértékelése és összevetése a klasszikus módon meghatározott koncentráció értékekkel nem megoldható a spektroszkópai módszereknél alkalmazott Lambert-Beer törvény felhasználásával. Ebben az esetben ugyanis csak

többszörös lineáris és nem lineáris regressziós modellek építésével tudjuk a spektrális adatok és a klasszikus, referencia értékek közötti összefüggést felállítani (*Naes et al. 2004*).

Erre ad lehetőséget egy újnak tekinthető tudományág a kemometria, amely a közeli infravörös spektroszkópia segédtudományaként is ismert. A kemometria magában foglalja a kvalitatív és kvantitatív regressziós módszereket, a kalibráció, illetve az ellenőrzés folyamatát.

2.2.6. Kiértékelési módszerek - PCA és PLS

A közeli infravörös spektrofotometriában gyakran használt kiértékelési módszer a főkomponens analízis (PCA) és a részleges legkisebb négyzetek módszere (PLS regresszió)

A PCA gyakorlatilag egy mintázatfelismerő statisztikai módszer, amelynek célja, hogy a spektrumok adatainak felhasználásával meghatározza, mely mérési adatok nem tekinthetők a halmaz elemeinek

A kiindulási adathalmaz függő változóiból – hullámhosszak - lineáris kombináció segítségével létrehoz új, független változókat, melyeket főkomponenseknek nevezünk. A főkomponensek közül az első a teljes kiindulási adatkészlet szórásnégyzetének legnagyobb részét igyekszik megmagyarázni, majd ezt követik csökkenő sorrendben a további főkomponensek.

A PLS regressziós módszer mennyiségi meghatározásra szolgál. A spektrális és a klasszikus mérési adatokból egy-egy mátrixot képez, majd a két mátrix adathalmaz között különböző becslési függvényeket felállítva keresi a legjobb matematikai összefüggést. Amennyiben az összefüggés rendelkezésünkre áll, akkor lehetőség nyílik független minták adott paramétereinek meghatározására a klasszikus mérések elvégzése nélkül.

A becslési függvény felállításakor a spektrumokkal különböző spektrum-transzformációs műveleteket végzünk, így a leggyakrabban alkalmazott ilyen művelet a többszörös szóródási korrekció, a deriválás valamint a kombinált műveletek (*Naes et al., 2004.*).

3. CÉLKITÚZÉS

Munkámmal egy olyan kutatási munkasorozatba tudtam bekapcsolódni, amely különböző élelmiszerminták makro- és minorkomponenseinek meghatározására dolgoz ki módszereket FT-NIR(R) és FT-NIR(T) technikával.

Kutatásaim céljául savanyított tejtermékek szárazanyag- és zsírtartalmának meghatározását tűztem ki FT-NIR(T) technikával.

Munkám során a következő részfeladatokat végeztem el:

- A kereskedelmi forgalomban kapható natúr savanyított tejtermékek szárazanyag tartalmának meghatározása klasszikus módszerekkel
- A kereskedelmi forgalomban kapható natúr savanyított tejtermékek zsírtartalmának vizsgálata klasszikus módszerrel
- A termékekről közeli infravörös spektrum felvétele transzmissziós üzemmódban
- A spektroszkópiai módszerrel kapott adatok kemometria kiértékelése - PCA
- A kiértékelt adatokra becslési függvény felállítása különböző módszerekkel

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. Vizsgált minták bemutatása

Munkám során kereskedelmi forgalomban kapható, különböző gyártótól, különböző minőségben előállított savanyított tejtermékeket (joghurt, kefir, tejföl, frissföl) vizsgáltam. A minták jellemző adatait az 1.-4. táblázatokban foglaltam össze.

Összesítésben 7 féle joghurt, 4 féle kefir, 6 féle tejföl és 2 féle frissföl alapmintát mértem. A mintaszám bővítése céljából előállítottam a minták ismert tömegarányú keverékeit is, így összességében 82 mintát vizsgáltam.

1. táblázat: A vizsgált joghurt minták

Joghurt minták							
Márka	Minna (J1)	Nádudvari (J2)	Milfina (J3)	Milfina (J4)	Natúr (J5)	Magyar natúr (J6)	Danone (J7)
Gyártó	Milknet Miskolc	Nádudvari Élelmiszer Kft	Ober Molkerei	Gensteirische	-	Alföldi Tej Kft	Danone
Energia (kJ/kcal)	181/43	244/58	195/46	231/55	-	247/59	231/55
Fehérje (%)	2,8	3,5	4,6	3,1	-	3,2	3,1
Szénhidrát (%)	4,8	4,3	5,8	4,0	-	4,8	4,0
Ebből cukor (%)	4,8	4,1	5,8	4,0	-	-	4,0
Zsír (%)	1,4	3,0	0,1	3,0	3,3	min 3,0	3,0
Ebből zsírsavak (%)	0,8	2,1	0,1 alatt	1,5	-	-	1,5
Élelmi rost (%)	0,1 alatt	0,5	0	0	-	-	0
Na (%)	0,12	0,04	0,06	0,05	-	-	0,1
Összetevők			Sovány tej Lactobac.deb. s. Streptoc.therm. Lactobac.acido. Bifidobac.lactis	Tej, tejszín, sovány tejpor, élő joghurtkult	Paszt.tej, fehérje konc., kultúra		Paszt.sovány tej, tejszín, sovány tejpor, élő joghurtkult.

2. táblázat: A vizsgált kefir minták

Kefir minták				
Márka	Élőflórás, homogénezett (K1)	Danone (K2)	Mizo (K3)	Nádudvari (K4)
Gyártó	-	Danone	Sole-Mizo	Nádudvari Élelmiszer Kft
Energia (kJ/kcal)	-	227/54	249/60	240/57
Fehérje (%)	-	3,1	3,2	3,2
Szénhidrát (%)	-	4,0	3,8	4,4
Ebből cukor (%)	-	4,0	3,8	4,2
Zsír (%)	3,2	2,9	2,3	3,0
Ebből zsírsavak (%)	-	1,4	2,3	2,1
Élelmi rost (%)	-	0	0	0,7
Na (%)	-	0,1	0,1	0,04
Összetevők	Pasztörözött tej, kultúrák	Paszt.sovány tej, tejszín, sovány tejpor, élő kefirkultúra	Tej, kefirkultúra	-

3. táblázat: A vizsgált frissföl minták

Frissföl minták		
Márka	CBA frissföl (FF1)	CBA frissföl (FF2)
Gyártó	Sole-Mizo	Sole-Mizo
Energia (kJ/kcal)	553/134	-
Fehérje (%)	2,5	2,5
Szénhidrát (%)	3,9	3,9
Ebből cukor (%)	-	-
Zsír (%)	12	12
Ebből zsírsavak (%)	-	-
Élelmi rost (%)	-	-
Na (%)	-	-
Összetevők	Pasztörözött tejszín, növényi zsír 10%	Pasztörözött tejszín, növényi zsír 18%

4. táblázat: A vizsgált tejföl minták

Tejföl minták						
Márka	Homogénezett (T1)	Danone (T2)	Jásztej (T3)	Nádudvari (T4)	Magic Milk (laktózmentes) (T5)	Nádudvari (T6)
Gyártó	-	Danone	Naszájtej	Nádudvari Élelm. Kft	Naszájtej	Nádudvari Élelm. Kft
Energia (kJ/kcal)	-	857/204	529/128	842/204	837/203	-
Fehérje (%)	-	2,6	2,8	2,8	2,8	-
Szénhidrát (%)	-	2,9	3,3	3,2	2,9	-
Ebből cukor (%)	-	2,9	-	1,9	2,9	-
Zsír (%)	20	20	12	20	20	25
Ebből zsírsavak (%)	-	13	-	10,2	13,5	-
Elelmi rost (%)	-	0	-	0,04	0	
Na (%)	-	0,04	-	0,08	0,03	
Összetevők	Pasztörözött tejszín, vajkultúra	Sovány tej, élő kultúra	-	-	20%-os tejszín, laktáz enzim	-

4.2. Felhasznált vegyszerek

A klasszikus mérésekhez felhasznált vegyszereket az 5. táblázatban foglaltam össze.

5. táblázat: A mérésekhez felhasznált vegyszerek

Vegyszer megnevezése	Minőség	Gyártó
Ammónium-hidroxid	25 m/m%	Merck, Németország
Etanol	100 v/v%	Reanal, Budapest
Dietil-éter	a.r	Reanal, Budapest
Petroléter	40-65°	Reanal, Budapest
Kvarchomok	puriss	Spektrum 3D, Debrecen

4.3. Referencia módszer

4.3.1. Szárazanyag tartalom meghatározása

A szárazanyag-tartalom mérést a hagyományos, szárítószekrényes eljárással, az MSz 3727-1:1985 szabvány alapján hajtottam végre.

A méréseket Petri-csészében végeztem. Első lépésben meghatároztam az edények tömegét üvegbottal együtt, majd analitikai mérlegen kimértem mérőedényenként 15 g kvarchomokot.

A szárazanyag-tartalom meghatározás esetén is fontos lépés a minták előkészítése, amely ez esetben a homogenizálást jelentette. A minták alapos homogenizálást követően a kvarchomokot is tartalmazó Petri-csészébe 5 g terméket mértem be, szintén analitikai pontossággal. Az üvegbot segítségével a vizsgálandó terméket, illetve a kvarchomokot alaposan összekevertem. Kvarchomok használatára azért volt szükség, mert így az egyes zsírcseppek különváljanak, így a száradás nem csak a felszínen, hanem a minta belső rétegeiben is hatékonyan ment végbe. Kvarchomok alkalmazása nélkül a termék felszínén egy vékony, megszilárdult réteg alakult volna ki, amely megakadályozta volna, hogy a nedvesség a belső területekről elpárologjon.

Miután a kvarchomokot elkevertem a mintával, az üvegbottal együtt behelyeztem a 102°C hőmérsékletre előmelegített szárítószekrénybe. Fontos, hogy az üvegbottal együtt történjen a szárítás, hiszen az azon maradó minta eltávolítása mérési hibát eredményezett volna.

Egy óra elteltével a mintákat kivettem a szárítószekrényből, és azonnal az exsikkátorba helyeztem. Miután a minták szobahőmérsékletűre hűltek, visszamértem a tömegüket analitikai mérleg segítségével, majd visszatettem a mintákat a szárítószekrénybe. Ezt követően a mintákat fél óránként vettem ki, és mértem vissza a tömegüket. A szárítást tömegállandóságig folytattam. Amennyiben az utolsó mérés eredménye magasabb, mint az azt megelőző, akkor a mért legkisebb eredményt fogadjuk el végeredményként.

Minden minta esetében két párhuzamos mérést végeztem, melyek átlagával dolgoztam a későbbiekben. Azokban az esetekben, amikor a két párhuzamos mérés 0,2 g/100 g szárazanyag-tartalom értéknél nagyobbnak mutatkozott, a mérést megismételtem.

A mérési eredményt a 3. egyenlet segítségével határoztam meg:

$$X = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100$$

3. egyenlet

ahol a(z)

X = a minta szárazanyag-tartalma (g/100 g)

m₁ = a mérőedény, a homok és az üvegbot szárítás előtti tömege (g)

m₂ = mérőedény, a homok, az üvegbot és a termék szárítás előtti tömege (g)

m₃ = mérőedény, a homok, az üvegbot és a termék szárítás utáni tömege (g)

Az eredményeket g szárazanyag/100 g termék egységben adtam meg.

A keverék minták esetében a minták szárazanyag-tartalmát az alapminták szárazanyag-tartalmának ismeretében a keverési tömegarány ismeretében számítással határoztam meg.

4.3.2. Zsirtartalom meghatározása

A termékek zsirtartalmának meghatározását a Röse-Gottlieb-féle eljárást alkalmazva, az MSz 9602:1984. szabvány alapján végeztem.

A mérések előtt a mintákat előkészítettem, melynek lényege a homogenizálás volt. A termékeket eredeti csomagolásukban, keverőkanál segítségével alaposan összekevertem.

Ezt követően a termékekből analitikai pontossággal kimértem 2-3 gramm mennyiséget a megfelelő tisztaságú, oldószermentes Erlenmeyer lombikokba, miközben nagyon ügyeltem, hogy a lombikok szájára ne kerüljön a termékből. Ha ez mégis megtörtént, akkor az oldószerek segítségével lemostam onnan. A mintákhoz ezután mérőhenger segítségével 8 cm³ desztillált vizet adtam, amelyben rázogatóval elkevertem a vizsgálandó terméket. A szuszpenzióhoz ezután mérőhengerrel 2 cm³ ammónium-hidroxid oldatot adtam és körkörös mozgással elegyítettem a többi anyaggal, majd további 10 cm³ etil-alkoholt adtam az elegyhez. Ezt követően 25 cm³ dietil-étert mértem az etanolos oldathoz, majd kémcsórázó segítségével közel 30 másodpercig kevertettem a lombikok tartalmát. 25 cm³ petrolétert az elegyhez adva, további 15 másodpercig kevertettem a kémcső rázatón, majd félretettem. A folyamat során az üvegdugókat csak akkor távolítottam el a lombikokról, amikor az oldószereket mértem bele, egyéb esetben a lombikokat lefedtem.

Miután minden mintához hozzáadtam a szükséges oldószereket, a lombikokat lezártam a csiszolt üvegdugóval, és két órára félretettem a zsír extrakciója céljából. A

várakozási idő elteltével a folyadék két fázisra vált szét. A felső, oldószeres fázis tartalmazta a zsírokat, melyet automata pipetta segítségével leszívtam. Ennél a lépésnél nagyon ügyeltem, hogy a lehető legtöbb felülúszót el tudjam különíteni, azonban az alsó fázisból ne szívjak fel egyetlen cseppet sem. A felülúszót analitikai pontossággal meghatározott tömegű főzőpohárba gyűjtöttem, melyet már nem fedtem le; ezzel lehetővé tettem az oldószeres párolgását. A főzőpohár széles szája kedvező volt a bepárlás során, hiszen így az oldószer nagyobb felületen tudott távozni.

Az extrakciós lépéseket a maradék vizes fázissal még kétszer ismételtem.

Az összegyűjtött felülúszó fázisról vízfürdőben, közepes hőmérsékleten ($\approx 40-50^\circ\text{C}$) elpárologtattam az oldószer-fázist. A bepárlást addig folytattam, amíg a lombikokban a petroléter szaga már nem érződött. A bepárlást követően a lombikokat előre felmelegített szárítószekrénybe helyeztem, hogy az esetlegesen jelen lévő oldószer- vagy vízcseppek is elpárologjanak. A már csak zsírt tartalmazó lombikokat szobahőmérsékletre hűtöttem, majd visszamértam a tömegüket az analitikai pontossággal.

A zsírtartalmakat a 4. egyenlet segítségével számítottam ki:

$$X = \frac{(m_2 - m_1)}{m_0} * 100 \quad \text{4. egyenlet}$$

ahol a(z)

X = termék zsírtartalma (g/100g)

m_1 = üres lombik vagy főzőpohár tömege (g)

m_2 = zsírt tartalmazó lombik tömege az utolsó mérés után (g)

m_0 = bemért minta tömege (g)

Az eredményeket g zsír/100 g termék egységben, tehát tömeg %-ban adtam meg.

A keverék minták esetében a minták zsírtartalmát az alapminták zsírtartalmának ismeretében a keverési tömegarány ismeretében számítással határoztam meg

4.4. Az FT-NIR(T) módszer

A NIR mérésekhez az Alkalmazott Kémia Tanszéken található Bruker MPA NIR/NIT (Ettlingen, Németország) készüléket (7. ábra) használtam, mely OPUS 6.5 kiértékelő programja PLS regresszióval dolgozik.

A homogenizált, szobahőmérsékletű minták spektrumát forgó mintatartók segítségével transzmissziós üzemmódban vettem fel. Minden mintáról két-két spektrumot rögzítettem úgy, hogy két felvétel között a mintákat alaposan átkevertem.



7. ábra: Bruker MPA NIR/NIT készülék

A kalibráció felállításához egy-egy minta spektrumainak átlagát használtam fel.

Az átlagspektrumokhoz hozzárendeltem a klasszikus módszerrel meghatározott szárazanyag- és zsírtartalom értékeket. A készülék OPUS 6.5 (Ettlingen, Németország) szoftvere a spektrumokon különböző függvény-transzformációkat hajt végre (SNV= vektor normalizáció, MSC= szóródási korrekció, FD=első derivált, és ezek kombinációi), majd a spektrumok és a kémiai adatok között becslési függvényeket állít fel. A műveletek végrehajtását követően számtalan becslési függvényt kapunk, amelyből a statisztikai paraméterek értékelése alapján választjuk ki a legkedvezőbbet.

A kalibráció elvi alapja a PLS regresszió, amelynek lényege, hogy a spektrumokból nyerhető információkat és a kémiai adatokat egy-egy mátrixba rendezve kezeli, s mátrix pontjai között különböző matematikai módszerek segítségével keresi a függvénykapcsolatot.

Miután a NIR spektrumokban egy-egy csúcs nem rendelhető egy-egy komponenshez, ezért viszonylag nagy adathalmazmal kell dolgoznunk. Csak megfelelően nagy mintaszám esetén juthatunk jól illeszkedő, statisztikailag is minősíthető függvényhez. A tejtermékek köre azon kevés mintamátrix egyike, amelyre vonatkozóan létezik NIR szabvány (ISO 21543:2006), ez általánosságban 120 mintával számol.

A savanyított tejtermékek vizsgálata során 19 féle mintával dolgoztam, s a mintaszám bővítése céljából a mintákból ismert tömegarányú keverékeket állítottam össze. Így végül 82 spektrumhoz jutottam.

A készülék transzmissziós üzemmódban $12500 - 8600 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám ($800 - 1163 \text{ nm}$ hullámhossz) tartományban rögzíti a spektrumokat úgy, hogy a mintát a készülék folyamatosan forgatja, miközben 64-szer pásztázza végig a mintát. A készülék felbontóképessége 8 cm^{-1} . Ezek alapján tehát a kirajzolt spektrum, nem egyetlen mérés, hanem akár több száz ponton felvett ponthalmaz átlagértéke.

A kiértékelés során lehetőségünk van a teljes spektrum vizsgálatára is, de ha ismerjük az elnyelési tartományokat, ezzel a mérési tartomány leszűkíthető. Ez a lehetőség sajnos transzmissziós technika esetében nem nagyon használható fel, miután a nagy víz-csúcs gyakorlatilag szinte minden információt „letakar”, így kénytelenek vagyunk a teljes tartományt értékelni.

A becslési függvény felállítása során a kijelölt tartományban a meghatározott matematikai műveletek mindegyikével elvégzi a szoftver a regressziós műveletet, vagyis a spektrumokból kapott adathalmaz és a hozzárendelt koncentráció-értékek ismeretében keresi a függvénykapcsolatot.

A művelet végén egy összefoglaló táblázatot kapunk, amelyben az szoftver által felállított becslési függvényeket láthatjuk. A táblázatban a klasszikus és a becsült érték közötti átlagos eltérést (RMSECV), a vizsgált hullámszám-tartományt, az alkalmazott matematikai műveletet és a felhasznált főkomponensek optimális számát (PLS faktor) láthatjuk.

A becslési függvényeket a szoftver automatikusan az átlagos eltérés (szórás) (RMSECV) szempontjából rangsorolja, a legkisebbet a legjobbként felkínálva. Ez azonban nem jelenti azt, hogy feltétlenül ez a legkedvezőbb összefüggés. Természetesen cél, hogy minél kisebb legyen a becslési függvény szórása, de ezen kívül figyelniünk kell arra, hogy hány információs területre, főkomponensre (PLS faktor) bontja szét a szoftver a spektrumot. A programban a gyakorlati tapasztalat alapján maximálisan 10 ilyen csoport kijelölése engedélyeztük. A PLS faktor értékének vizsgálatánál mindenképpen figyelembe kell vennünk, hogy a túl magas érték (10) esetében olyan információt is figyelembe vehetünk a vizsgált paraméterhez, amely valójában nincs összefüggésben vele (túlillesztés). Amennyiben túl alacsony RANK (< 3) értéket veszünk, akkor annak az a veszélye, hogy egyes, valóban a vizsgált paraméterhez kapcsolható információkat nem veszünk figyelembe (alulillesztés).

Amennyiben lehetséges, célszerű olyan összefüggéseket keresnünk, amelynél a PLS faktorok száma 3 – 8.

A legkedvezőbb becslési függvény kiválasztásánál a statisztikai paraméterek mellett figyelniünk kell arra, hogy a kiértékelési tartomány kémiai szempontból mennyire megfelelő, a szakirodalomból ismert jellegzetes rezgési tartományokat lefedi-e a kiválasztott kiértékelési tartomány.

Miután a felsorolt szempontok alapján kiválasztottuk a legkedvezőbbnek ítélt becslési összefüggést, kereszt-ellenőrzést kell végrehajtanunk. Ennek lényege, hogy a becslési függvény felállításához (kalibráció) felhasznált mintasereg és az ellenőrzéshez felhasznált mintasereg nem független egymástól. Elsősorban akkor alkalmazzuk ezt az eljárást, ha kevés minta áll rendelkezésünkre. Ekkor a kalibráló mintasor minden egyes tagját, mint ismeretlent visszaméri a rendszer („live one out”), s számolja a klasszikusan mért és a becsült érték közötti szórást (RMSECV). Végeredményként egy referencia – becsült érték összefüggés ábrát kapunk.

Az összefüggés minősítése szempontjából fontos tényező az RPD (Residual Prediction Deviation) érték, amely a kémiai adatok szórása és a becslés szórása közötti viszonyt jellemzi. Számított adat (5. egyenlet), a becslési összefüggés annál jobb, minél nagyobb az RPD érték. Általánosan elmondható, hogy amennyiben az RPD érték > 4 , a függvény mennyiségi meghatározásra alkalmas.

$$RPD = \frac{SD}{SEP} \quad \text{5. egyenlet}$$

amelyben SD a kémiai vagy referencia adatok szórása, a SEP a torzítással (*Bias*) korrigált becslés szórása

A kereszt-ellenőrzés elkészültével a szoftver megadja a *Bias* értéket is, amely az adathalmaz átlagos szórásának tendenciáját jellemzi (torzítást), vagyis azt, hogy milyen mértékben és irányban tér el a megbecsült és a valódi érték. Ennek értelmében nulla értékű *Bias* esetén az összes minta becsült és valódi értéke teljesen megegyezne. Amennyiben túl magas a *Bias* érték (az RMSECV 30%-a), az azt jelenti, hogy a minták nagy többsége esetén az átlagértéktől való becsült értékek eltérése számottevő. Pozitív előjelű *Bias* érték esetén ez túlbecslést, negatív esetén alábecslést jelent, mely rendszeres hibát jelent.

5. EREDMÉNYEK

5.1. Klasszikus eredmények

A vizsgált minták beltartalmi értékeit elsőként klasszikus módszerekkel határoztam meg. Minden esetben két párhuzamos mérést végeztem. Az egyes tartományok megfelelő lefedettsége, illetve a mintaszám növelése céljából az egyes termékek különböző tömegarányú keverékeit hoztam létre.

5.1.1. Szárazanyag tartalom eredmények

6. táblázat: Klasszikus módszerrel mért szárazanyag-tartalom (m/m%) értékek

	Minta	sza.		Minta	sza.		Minta	sza.		Minta	sza.
1.	1. joghurt	9,7	22.	3. keverék	9,9	43.	24. keverék	21,3	63.	44. keverék	10,6
2.	2. joghurt	11,7	23.	4. keverék	9,6	44.	25. keverék	23,8	64.	45. keverék	15,0
3.	3. joghurt	12,8	24.	5. keverék	11,3	45.	26. keverék	20,3	65.	46. keverék	20,5
4.	4. joghurt	12,0	25.	6. keverék	11,3	46.	27. keverék	14,8	66.	47. keverék	14,3
5.	5. joghurt	12,7	26.	7. keverék	15,0	47.	28. keverék	15,4	67.	48. keverék	15,5
6.	6. joghurt	12,8	27.	8. keverék	20,6	48.	29. keverék	18,4	68.	49. keverék	14,1
7.	7. joghurt	11,3	28.	9. keverék	14,3	49.	30. keverék	16,2	69.	50. keverék	16,5
8.	1. kefir	12,3	29.	10. keverék	20,0	50.	31. keverék	15,6	70.	51. keverék	16,6
9.	2. kefir	10,9	30.	11. keverék	12,7	51.	32. keverék	17,2	71.	52. keverék	16,0
10.	3. kefir	11,2	31.	12. keverék	11,9	52.	33. keverék	19,8	72.	53. keverék	16,9
11.	4. kefir	10,9	32.	13. keverék	12,2	53.	34. keverék	20,7	73.	54. keverék	16,3
12.	1. tejföl	26,6	33.	14. keverék	15,4	54.	35. keverék	19,4	74.	55. keverék	16,3
13.	2. tejföl	26,4	34.	15. keverék	17,0	55.	36. keverék	21,1	75.	56. keverék	16,3
14.	3. tejföl	18,9	35.	16. keverék	15,7	56.	37. keverék	20,2	76.	57. keverék	14,9
15.	4. tejföl	26,4	36.	17. keverék	12,4	57.	38. keverék	16,1	77.	58. Keverék	16,6
16.	5. tejföl	25,8	37.	18. keverék	13,3	58.	39. keverék	26,5	78.	59. keverék	15,0
17.	6. tejföl	30,7	38.	19. keverék	17,2	59.	40. keverék	21,3	79.	60. keverék	15,9
18.	1. frissföl	18,2	39.	20. keverék	14,0	60.	41. keverék	20,4	80.	61. keverék	16,5
19.	2. frissföl	24,1	40.	21. keverék	16,0	61.	42. keverék	20,4	81.	62. keverék	15,6
20.	1. keverék	14,7	41.	22. keverék	22,7	62.	43. keverék	14,1	82.	63. keverék	16,1
21.	2. keverék	9,8	42.	23. keverék	24,1						

A szárazanyag-tartalom mérések összesített eredményeit a 6. táblázat mutatja. A termékek csomagolásán nem voltak feltüntetve erre vonatkozó információ, így nem tudtam összehasonlítani a névleges, illetve a mért értékeket. A táblázat alapján látható, hogy a szárazanyag tartalmak 9,7 - 30,7 m/m% tartományba estek.

5.1.2. Zsírtartalom eredmények

7. táblázat: Klasszikus módszerrel mért zsírtartalmak (m/m%)

	Minta	zsír		Minta	zsír		Minta	zsír		Minta	zsír
1.	1. joghurt	1,2	22	3. keverék	1,8	43	24. keverék	14,0	64	45. keverék	7,1
2.	2. joghurt	2,3	23	4. keverék	1,6	44	25. keverék	16,4	65	46. keverék	20,5
3.	3. joghurt	0,3	24	5. keverék	1,0	45	26. keverék	13,1	66	47. keverék	14,3
4.	4. joghurt	3,2	25	6. keverék	2,1	46	27. keverék	7,0	67	48. keverék	15,5
5.	5. joghurt	3,0	26	7. keverék	4,5	47	28. keverék	7,3	68	49. keverék	14,1
6.	6. joghurt	2,8	27	8. keverék	12,6	48	29. keverék	10,3	69	50. keverék	16,5
7.	7. joghurt	2,7	28	9. keverék	6,7	49	30. keverék	8,2	70	51. keverék	16,6
8.	1. kefir	3,6	29	10. keverék	12,8	50	31. keverék	7,5	71	52. keverék	16,0
9.	2. kefir	3,0	30	11. keverék	2,9	51	32. keverék	9,7	72	53. keverék	16,9
10	3. kefir	2,9	31	12. keverék	2,8	52	33. keverék	12,1	73	54. keverék	16,3
11	4. kefir	2,4	32	13. keverék	2,8	53	34. keverék	13,2	74	55. keverék	16,3
12	1. tejföl	19,2	33	14. keverék	6,1	54	35. keverék	11,6	75	56. keverék	16,3
13	2. tejföl	19,7	34	15. keverék	8,8	55	36. keverék	13,8	76	57. keverék	14,9
14	3. tejföl	11,7	35	16. keverék	7,6	56	37. keverék	12,7	77	58. keverék	16,6
15	4. tejföl	19,0	36	17. keverék	2,9	57	38. keverék	15,1	78	59. keverék	15,0
16	5. tejföl	19,4	37	18. keverék	4,3	58	39. keverék	19,7	79	60. keverék	15,9
17	6. tejföl	24,6	38	19. keverék	8,5	59	40. keverék	21,3	80	61. keverék	16,5
18	1. frissföl	10,2	39	20. keverék	4,9	60	41. keverék	12,7	81	62. keverék	15,6
19	2. frissföl	17,8	40	21. keverék	6,8	61	42. keverék	20,4	82	63. keverék	16,1
20	1. keverék	1,8	41	22. keverék	15,3	62	43. keverék	14,1			
21	2. keverék	1,9	42	23. keverék	16,7	63	44. keverék	10,6			

A 7. táblázat a zsírtartalom mérések összesített eredményeit mutatja. A termékek zsírtartalma a csomagoláson fel volt tüntetve, így azokat lehetőségem volt összehasonlítani az általam mért eredményekkel. Ez alapján elmondható, hogy a feltüntetett adatok és a mért értékek között minimális volt az eltérés. Ez arra enged következtetni, hogy a csomagoláson

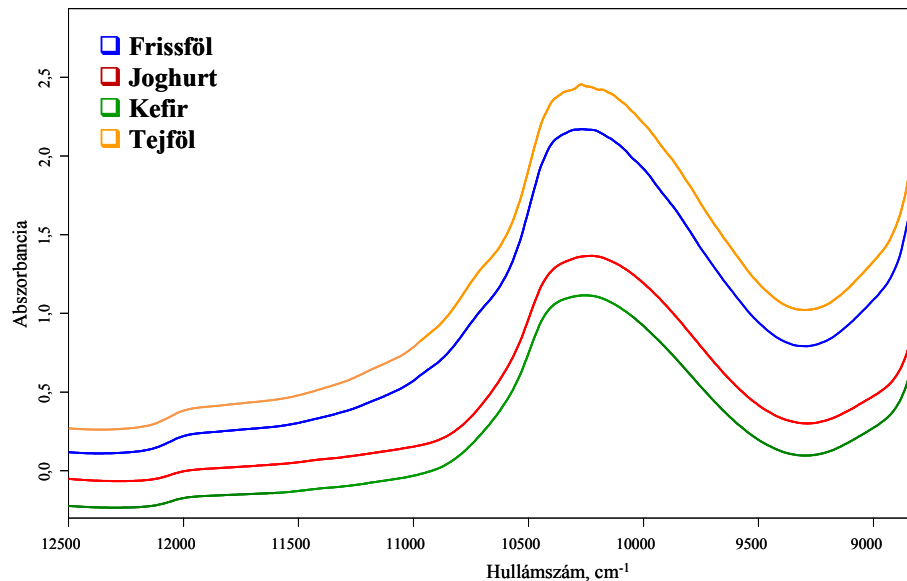
feltüntetett adatok reális értékek voltak, másrészt a méréseim is megfelelőek voltak. A kisebb ingadozásokat okozhatja a mérési hiba, például a nem megfelelő homogenizálás. A zsírtartalom szempontjából a vizsgált minták a 0,3 - 24,6 m/m% tartományba tartoztak.

5.2. FT-NIR(T) eredmények

A klasszikus módszerrel vizsgált mintáknak a Tanszéken található Bruker MPA NIR/NIT készülék segítségével felvettem a spektrumát. A minták állagának megfelelően transzmissziós üzemmódot használtam. Ebben az esetben is két párhuzamos mintával dolgoztam. A mérések között a vizsgált mintákat újra homogenizáltam. A mintánként felvett két-két spektrumot átlagoltam, és a későbbiekben ezzel dolgoztam.

5.2.1. Spektrális adatok

Kezdetben csak joghurtokat szerettem volna vizsgálni, azonban ezen termékek zsír- és szárazanyag tartalma meglehetősen kis tartományon belül ingadozik. Miután a kefir, a tejföl, illetve a frissföl spektruma (8. ábra) rendkívül hasonló volt a joghurtéhoz, így azonos mátrixnak tekintve tovább tudtam bővíteni a mérési tartományomat.



8. ábra: Savanyított tejtermékek jellegzetes transzmissziós spektruma

A spektrumok karaktere egyforma, a különböző savanyított termékek között nem tudunk a spektrum alapján különbséget tenni. Ebből kiindulva gondoltam, hogy a mintaszám

bővítését a homogénezett alapminták ismert tömegarányú keverékével is tudom bővíteni. Ugyanakkor a 8. ábra azt is mutatja, hogy kis spektrális eltéréseket nem tudunk érzékelni az ábrán. Éppen emiatt kap különleges hangsúlyt ebben az esetben a PCA elvégzése, amely statisztikai számítások alapján segít a spektrális kieső minták felderítésében

5.2.2. Főkomponens elemzés (PCA)

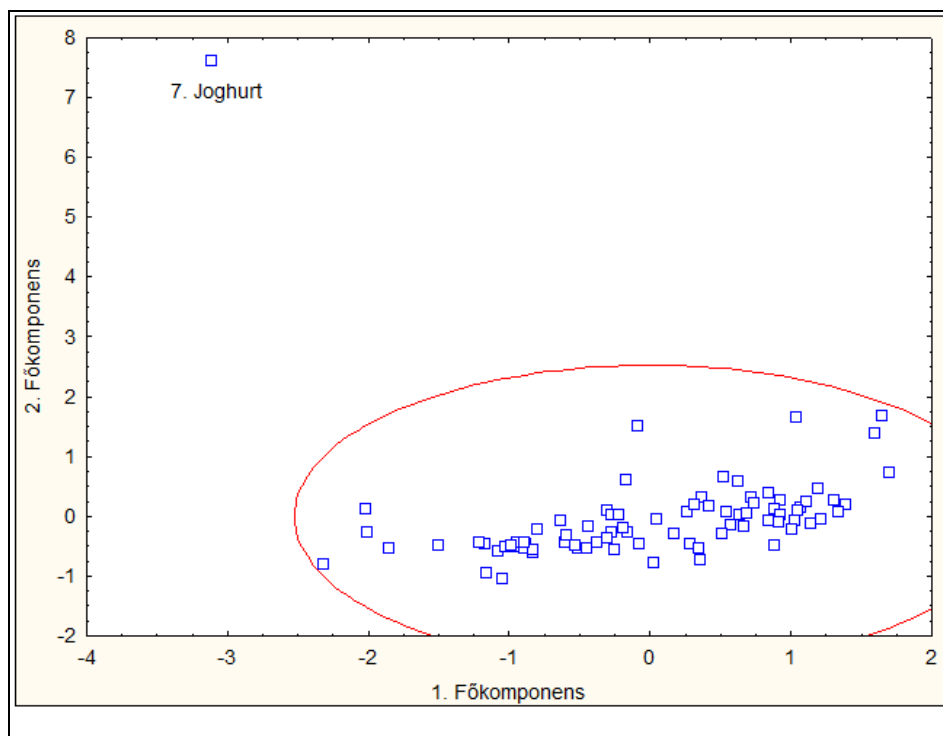
A spektrális adatok kiértékelésére a Statistica 8 (StatSoft, Tulsa, USA) programot használtam, mellyel főkomponens elemzést végeztem.

A módszer mintázat felismerésre, klasszifikálásra szolgál olyan adatok esetén, melyeknél előre nem tudhatjuk, hány csoportot szeretnénk kialakítani a meglévő adatokból. A program csak a spektrális adatokat használja, a klasszikus eredményekre nincs szüksége. Ennek segítségével megállapítható, hogy a spektrumok alapján vannak-e olyan kiugró értékek, melyeket a rendszer nem sorol az alapsokasághoz, mert valamilyen adat miatt nem érzékeli oda tartozónak.

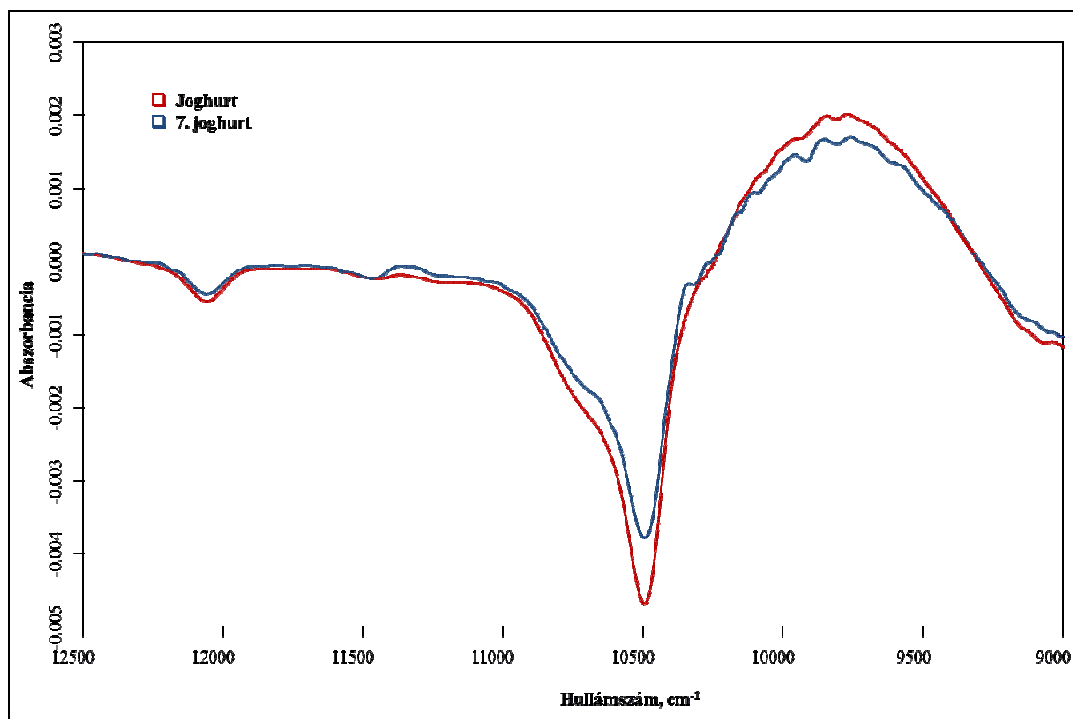
A lefuttatott program szerint az adatkészlet varianciája legfeljebb három főkomponenssel leírható, jellemezhető. Az első főkomponens 96,7 %-ban szignifikánsan jellemzi az alapsokaság varianciáját. A másik két főkomponens ennek következtében már nem magyarázza jelentős mértékében az alapsokaság varianciáját.

Mivel az egyes főkomponens együtthatók (vektorok) egymásra merőlegesek, ezért az első és a második főkomponenst egymás függvényében ábrázoltattam a Statistica 8 programmal. Ez a grafikon a 9. ábrán látható. Ennek alapján elmondható, hogy spektrálisan csupán egy adatot érzékelt kiesőnek a rendszer. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a spektrumfelvételhez nem sikerült tökéletesen homogenizálnom a mintát, esetleg a minta nem volt kellően friss.

Annak érdekében, hogy kiderítsem, miért is érzékelt kiesőnek az adott mintát a program, a spektrumot deriváltam. A kieső minta (7. joghurt) spektrumát a deriválást követően egy tetszőlegesen kiválasztott, másik joghurt derivált spektrumával hasonlítottam össze (10. ábra).



9. ábra: Az 1. és a 2. főkomponens variációjának grafikus megjelenítése 99%-os szignifikancia szinten



10. ábra: A spektrálisan kieső, és egy tetszőlegesen kiválasztott joghurt derivált spektruma

A deriválás célja, hogy az egyes spektrumcsúcsok nagyobb hangsúlyt kapjanak, illetve azokat könnyebben el lehessen különíteni egymástól. A derivált spektrum érzékenyebb az összetételi változásokra, valamint a részecskeméret egyenetlenségeit is kiküszöböli.

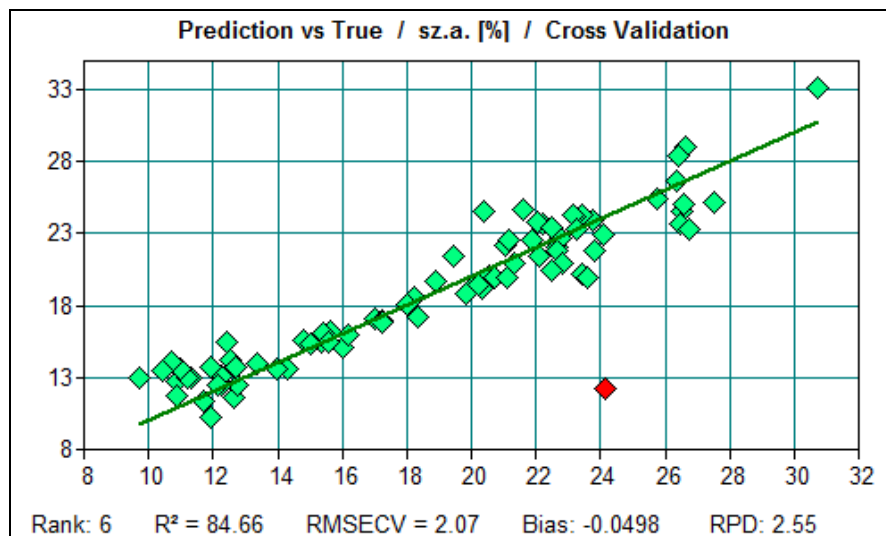
A 10. ábrán látható derivált spektrumok között látható különbség. Ezek az eltérések – ha nem is nagy mértékűek – jellemzően $10\,300 - 9500\text{ cm}^{-1}$ tartományban érzékelhetők, amely területen elsősorban a zsírkomponensek jelentkeznek.

5.2.2. Modellépítés szárazanyag tartalom meghatározására

A modellépítés folyamatában először a teljes adatállománnyal dolgoztam, s megvizsgáltam, hogy adat-előkezelés nélkül illetve magasabb rendű adat-előkezeléssel (deriválás, kombinált műveletek) milyen összefüggésekhez juthatok. Ez követően elhagytam a spektrális kiesőt majd a modellépítés során kémiai kiesőnek mutakozó adatokkal igyekeztem a lehető legjobb összefüggést megtalálni

5.2.2.1. Modellépítés teljes mintasorral, adat-előkezelés nélkül

A szárazanyag tartalomra vonatkozó adatokat első lépésben 82 mintával, előkezelés nélkül vizsgáltam. Az összefüggés ellenőrzésére „leave one out” kereszt-ellenőrzés műveletét alkalmaztam. A kereszt-ellenőrzés eredményeként kapott összefüggést a 11. ábrán mutatom be. A „leave one out” kereszt-ellenőrzés lényege, hogy a becslési függvény ellenőrzése a kalibrációs adatbázissal, vagyis egy nem független adatsorral történik úgy, hogy a rendszer a kalibrációs adatbázis minden egyes tagját egyenként mint ismeretlen mintát kiértékeli a becslési függvénnyel. A referencia és a becsült érték alapján kapunk a becslési függvény statisztikai jellemzőit



11. ábra: Kereszt-ellenőrzés eredménye teljes adatsorral, adat-előkezelés nélkül

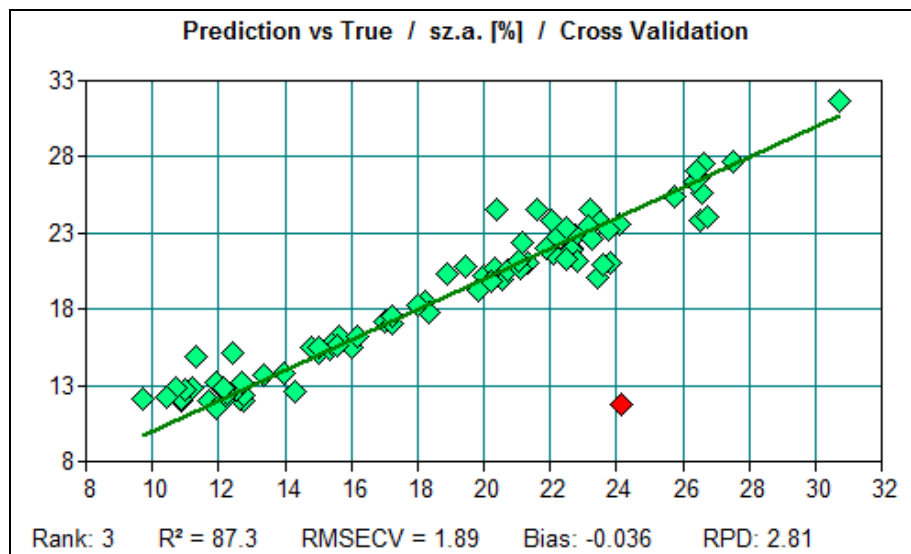
A 82 mintával, adat-előkezelés nélkül végrehajtott modellépítés eredményeként olyan összefüggéshez jutottam, amely 6 PLS faktort alkalmazva az illeszkedése 84,66%-os, a kereszt-ellenőrzés átlagos hibája 2,07 m/m%.

5.2.2.2. Teljes adatsorral, magasabb rendű adat-előkezelési műveletekkel

Második lépésben 82 mintával, magasabb rendű adat-előkezeléssel vizsgáltam az összefüggést. Adat-előkezelési műveletként az első derivált (FD), valamint kombinált műveleteit (FD+SNV, FD+SLV, FD+MSC) alkalmaztam. A kapott becslési összefüggést ebben az esetben is a „leave one out” kereszt-ellenőrzéssel vizsgáltam (12. ábra).

Ebben az esetben a becslési összefüggés illeszkedési jósága kicsit javult, 87,3%-os, a becslés átlagos hibája is csökkent, 1,89 m/m%, de a PLS faktorok száma mindössze 3.

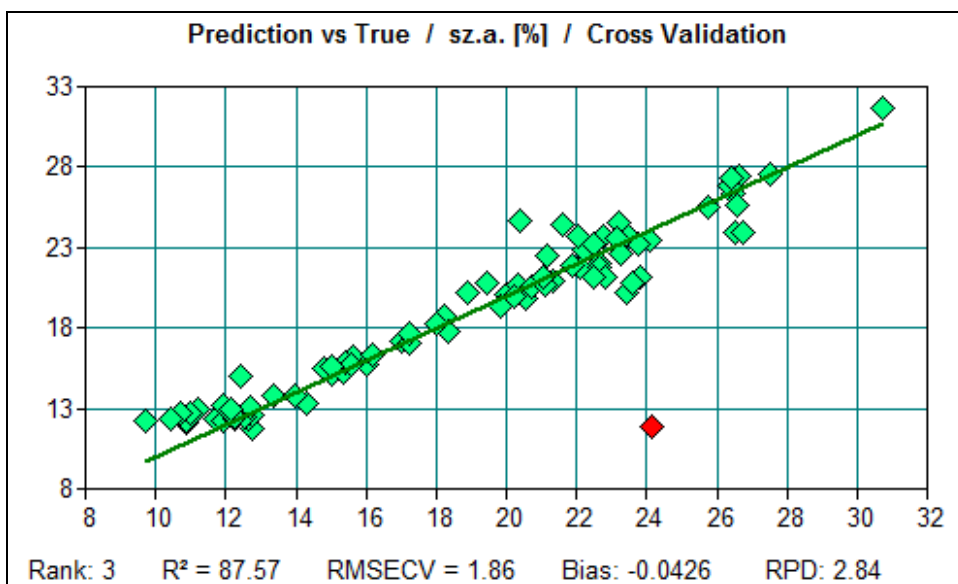
Az adat-előkezelések során egyszerű függvény-transzformációval a mérés technikából adódóan nem próbálkoztam. A nagy nedvességtartalmú minta spektrumában a víz jellemző elnyelése „lefedti” az egyéb makrokomponensek jelét, így legegyszerűbb műveletként is az első deriválást (FD) választottam. A második deriválás (SD) az interferométeres készülékek túl nagy érzékenysége miatt kedvezőtlenebb összefüggéshez vezet, így ezt az adat-előkezelési lehetőséget nem alkalmaztam.



12. ábra: Kereszt-ellenőrzés eredménye teljes adatsorral, FD+SNV adat-előkezelés alkalmazásával

5.2.2.3. Spektrális kieső elhagyása

A PCA vizsgálatok a 7. joghurt mintát spektrális kiesőnek ítélték, így ezt elhagyva 81 mintával állítottam fel a következő modellt (13. ábra).



13. ábra: Kereszt-ellenőrzés eredménye spektrális kieső elhagyásával, FD+SNV adat-előkezelés alkalmazásával

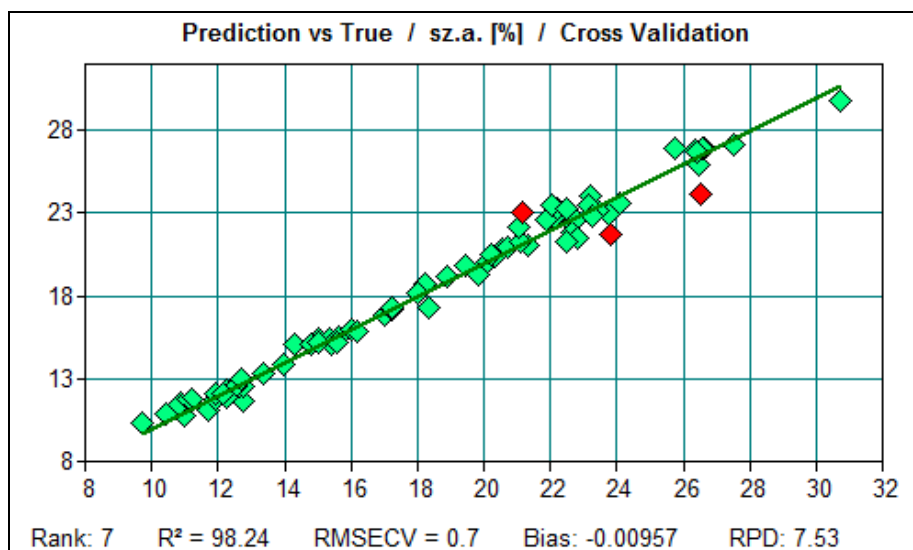
A spektrális kiesőt elhagyva a kereszt-ellenőrzés összefüggésének statisztikai adatai kis mértékben tovább javultak: az illeszkedés jósága 87,57%-os, az átlagos hiba is kicsit kisebb, 1,86 m/m%-os de a PLS faktorok száma ebben az esetben is mindössze 3.

5.2.2.4. Kémiai kiesők elhagyása

A 11., 12. és 13. ábrán egyaránt látható egy-egy piros jelzés, ez arra utal, hogy a kapott becslési összefüggés a kiemelt mintát túl nagy hibával tudja csak becsülni, vagyis a kiemelt minta a rendszer értékelése alapján nem tartozik a mintasokaságba. Amennyiben a jelzett minták spektrumában nem észlelünk eltérést a többihez képest, ezeket a mintákat kémiai kiesőknek tekintjük.

A „túl nagy” becslési hiba a programban a Mahalanobis távolság értékével állítható. Ezt az értéket irodalmi adatok általában 3-nak veszik (R. De Maesschalck et al. 2000), mi a tanszéki tapasztalatok alapján 2,5 értékre állítottuk be. A fogalom részletesebb tárgyalására a dolgozat keretei nem adnak lehetőséget.

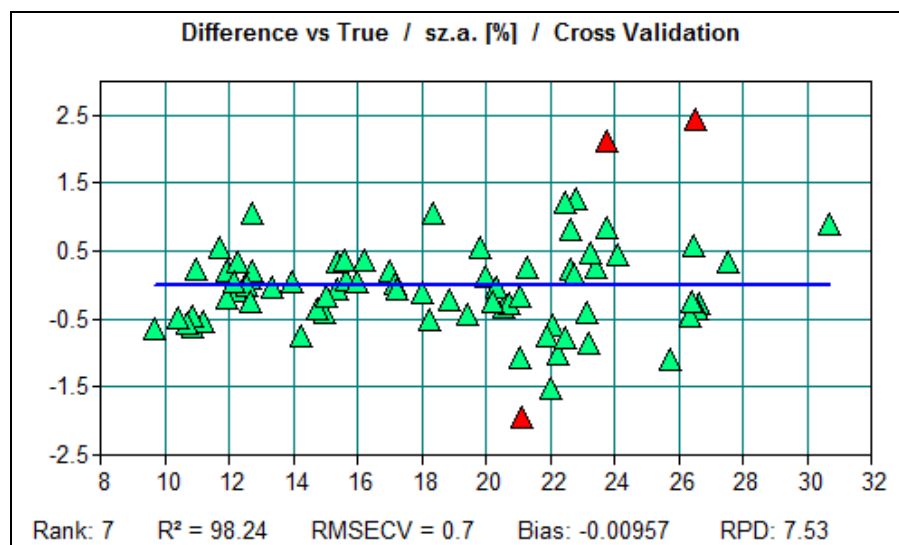
A továbbiakban a kémiai kieső elhagyásával építettem újra a modellt. Természetesen, ahogy kihagytam a korábbi ábrákon kiesőknek ítélt adatot, újabb kiesők jelentkeztek. Végül 7 mintát minősítettem kémiai kiesőknek. Természetesen a mintaszám csökkentése csak ésszerű határokon belül valósítható meg (itt szeretném felhívni a figyelmet arra, hogy az ISO 21543:2006 szabvány tejtermékek esetében 120 mintát javasol). Ennek megfelelően jutottam a 14. ábrán bemutatott összefüggéshez.



14. ábra: Kereszt-ellenőrzés eredménye 74 mintára FD+SNV adat-előkezelés alkalmazásával

A kémiai kiesők elhagyásával olyan összefüggéshez jutottam, amely illeszkedése 98,24%-os, és a becslés átlagos hibája mindössze 0,7 m/m%, a PLS faktorok száma 7.

Ahogy a 14. ábrán is látni, itt is jelöl a rendszer kémiai kiesőnek ítélt mintákat. Ezek további kihagyása előtt megvizsgáltam a becslési függvény eltérés ábráját (15. ábra).



15. ábra: A 74 mintás becslési összefüggés eltérés ábrája

A 15. ábrát elemezve megállapítható, hogy a kémiai kiesőknek mutakozó minták átlagos eltérése mindössze maximum $\pm 2,5$ m/m%. Ha ezt az adatot összevetem a vizsgált tartománnyal (9,7 - 30,7 m/m%), az eltérés nem olyan nagymértékű. Mérlegelnem kellett, vajon a további mintaszám csökkentéssel vagy a hibásnak jelzett adatok meghagyásával kapok-e jobb összefüggést. Végül az utóbbi mellett döntöttem, mert véleményem szerint a nagyobb mintaszámon alapuló összefüggés mindenképpen robusztusabb összefüggést eredményez. Elgondolásomat ellenőriztem oly módon is, hogy elhagytam a modellből a jelzett további három mintát, de a becslési összefüggés adatai gyakorlatilag nem javultak.

A szárazanyag-tartalom meghatározása céljából végzett modellépítés lépéseinek jellemző statisztikai adatait a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat: Modellépítés szárazanyag-tartalom meghatározására - statisztikai jellemzők

Fgv	Ellenőrzés				Kalibráció				
	R ²	RMSECV	PLS faktor	RPD	R ²	RMSEE	RPD	Mintasz	Művelet
1.	84,6	2,07	6	2,55	87,07	1,99	2,78	82	-
2.	87,3	1,89	3	2,81	88,64	1,83	2,97	82	FD+SNV
3.	87,57	1,86	3	2,84	88,82	1,8	2,99	81	FD+SNV
4.	98,24	0,7	7	7,53	98,79	0,613	9,1	74	FD+SNV

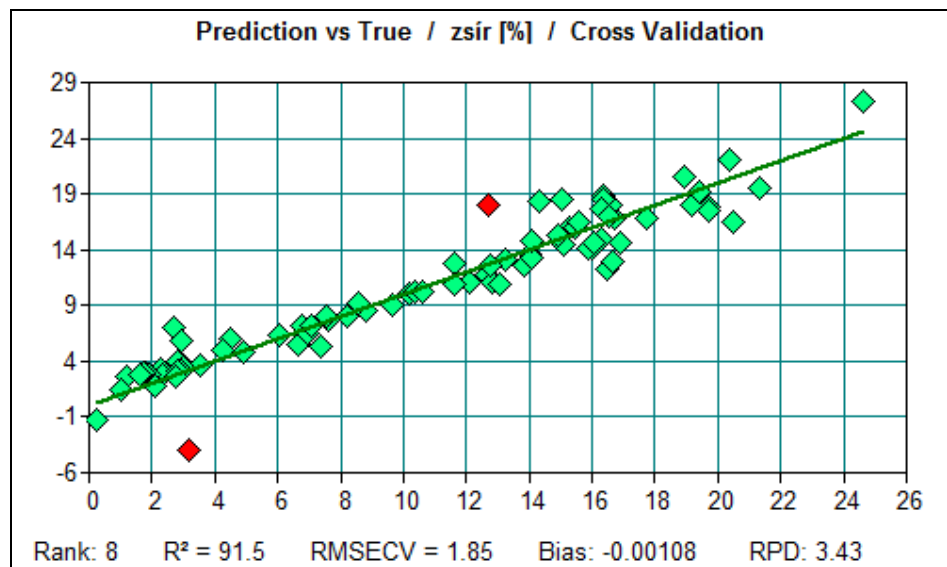
5.2.3. Modellépítés zsírtartalom meghatározására

A szárazanyag-tartalom meghatározására alkalmazott modellépítési lépéseket alkalmaztam a zsírtartalom meghatározása esetében is.

5.2.3.1. Teljes mintasorral, adat-előkezelés nélkül

A teljes, 82 mintával végzett, adat-előkezelés nélküli modellépítés eredményét a 16. ábrán mutatom be.

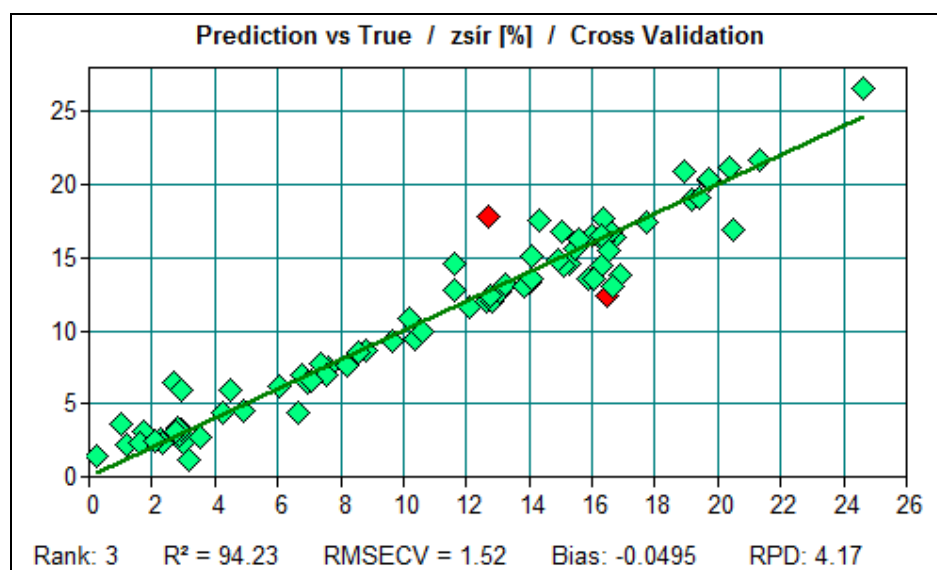
Az első modellépítési próbálkozás, amely adat-előkezelés nélkül, a teljes mintaszámra vonatkozott, meglepően kedvező összefüggést eredményezett: 8 PLS faktor mellett 91,5%-os illeszkedéssel, 1,85 m/m% átlagos hibával jellemezhető.



16. ábra: Kereszt-ellenőrzés eredménye teljes adatsorral, adat-előkezelés nélkül

5.2.3.2. Teljes adatsorral, magasabb rendű adat-előkezelési műveletekkel

Második lépésben 82 mintával, magasabb rendű adat-előkezeléssel vizsgáltam az összefüggést, első derivált (FD), valamint kombinált műveleteit (FD+SNV, FD+SLV, FD+MSC) alkalmaztam. A kapott becslési összefüggést ebben az esetben is a „leave one out” kereszt-ellenőrzéssel vizsgáltam (17. ábra).

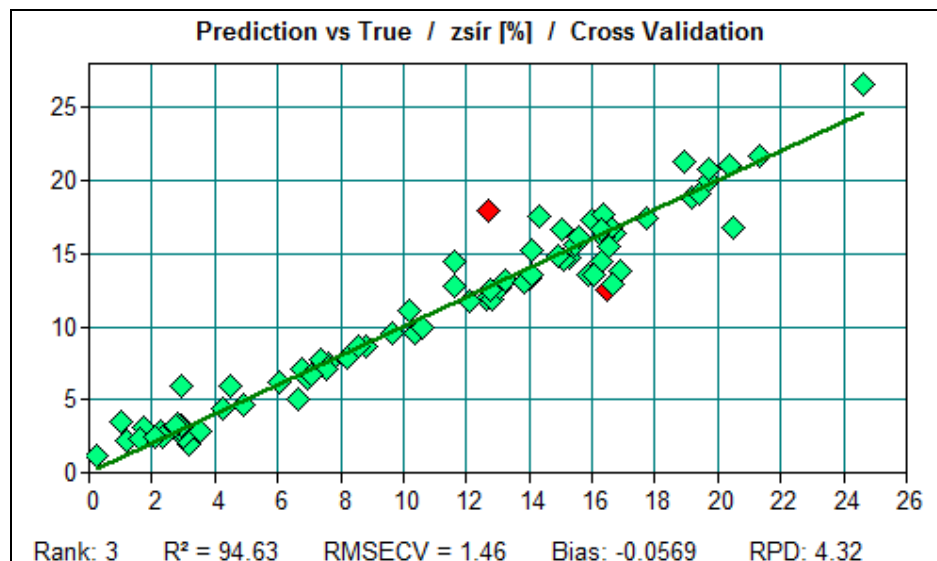


17. ábra: Kereszt-ellenőrzés eredménye teljes adatsorral, FD+SNV adat-előkezelés alkalmazásával

Magasabb rendű adat-előkezelési műveletet alkalmazva kedvezőbb összefüggéshez jutottam; 94,23%-os illeszkedéssel mindössze 1,52 m/m% átlagos becslési hibával jellemezhető az összefüggés, de a PLS faktorok száma mindössze 3.

5.2.3.3. Spektrális kieső elhagyása

A PCA elemzéssel kiesőnek ítélt joghurt mintát elhagyva az adatsorból a 18. ábrán látható összefüggéshez jutottam.



18. ábra: Kereszt-ellenőrzés eredménye spektrális kieső elhagyásával, FD+SNV adat-előkezelés alkalmazásával

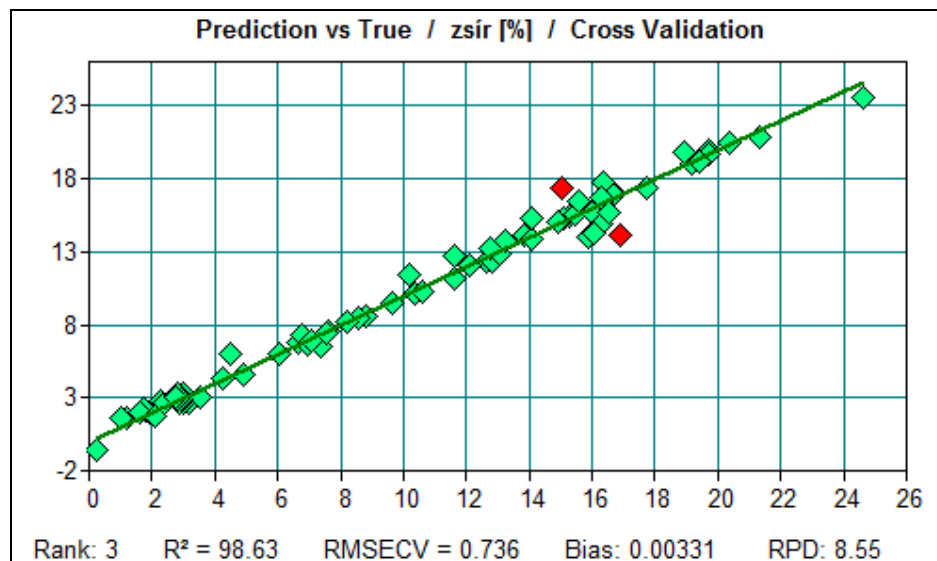
A spektrális kiesőt elhagyva a kapott összefüggéshez statisztikai jellemzői kismértékben javultak csak: 94,63%-os illeszkedés mellett 1,46 m/m% átlagos becslési hibával jellemezhető az összefüggés, de a PLS faktorok száma ebben az esetben is csak 3.

5.2.3.4. Kémiai kiesők elhagyása

Ahogy a szárazanyag-tartalom meghatározása során, így a zsírtartalom becslési modelljének építésekor is láthatjuk a 16., 17. és 18. ábrán, hogy a rendszer kiesőket jelez. A kémiai kiesők elhagyásával végül a 19. ábrán látható összefüggéshez jutottam.

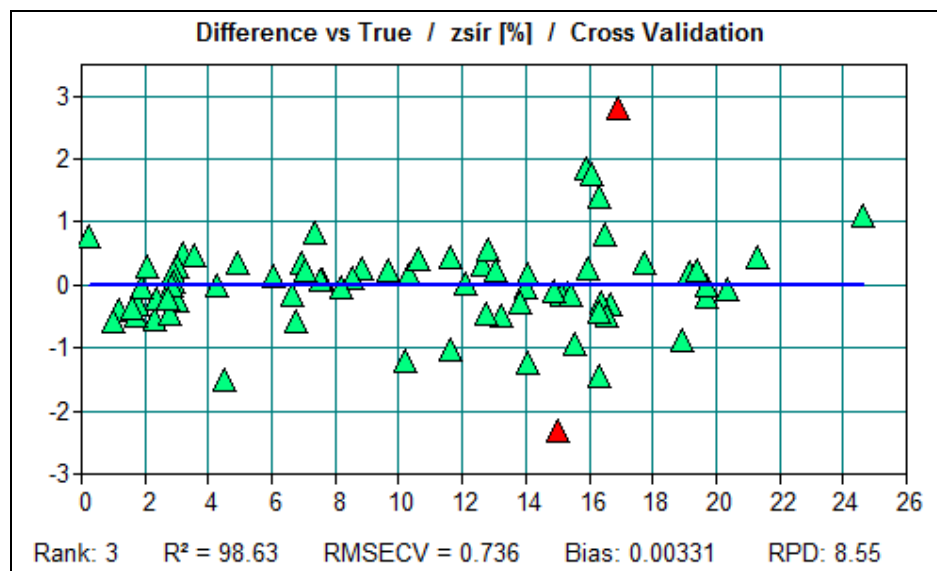
Ebben az esetben is óvakodni kellett a túlzott mintaszám csökkentéstől. Végül 6 minta elhagyása mellett döntöttem, így összesen 75 mintát feldolgozó összefüggéshez jutottam.

A becslési összefüggés – bár mindössze 3 PLS faktort vesz csak figyelembe – igen kedvező statisztikai paraméterekkel jellemezhető: 98,63%-os az illeszkedés és mindössze 0,736 m/m% a becslés átlagos hibája.



19. ábra: Kereszt-ellenőrzés eredménye 75 mintára FD+SNV adat-előkezelés alkalmazásával

Tekintettel arra, hogy a legkedvezőbbnek ítélt összefüggésnél is még látható olyan minta, amelyet a rendszer kiesőnek ítélt, ismét meg kellett vizsgálnom az eltérés függvényt (20. ábra), vajon érdemes-e tovább csökkenteni a mintaszámot.



20. ábra: A 75 mintás becslési összefüggés eltérés ábrája

Az eltérések ebben az esetben $\pm 3,0$ m/m% alatt maradtak, s összevetve ezt a vizsgált koncentráció tartománnyal (0,3 - 24,6 m/m%), végül úgy döntöttem, nem csökkentem tovább

a mintaszámot. Ebben az esetben is végeztem ellenőrzést, próbaképpen elhagytam a 19. és 20. ábrán jelölt kiesőket, de az újabb becslési összefüggés nem mutatott jelentősen jobb statisztikai jellemzőket.

A 9. táblázatban foglaltam össze a zsírtartalom meghatározás becslési függvényeinek jellemző statisztikai adatait.

9. táblázat: Modellépítés zsírtartalom meghatározására - statisztikai jellemzők

Fgv	Ellenőrzés				Kalibráció				
	R ²	RMSECV	PLS faktor	RPD	R ²	RMSEE	RPD	Mintasz	Művelet
1.	91,5	1,85	8	3,43	95,33	1,45	4,63	82	-
2.	94,23	1,52	3	4,17	95,05	1,44	4,49	82	FD+SNV
3.	94,63	1,46	3	4,32	95,33	1,40	4,63	81	FD+SNV
4.	98,63	0,736	3	8,55	98,78	0,714	9,07	75	FD+SNV

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutató munkám során FT-NIR(T) technika alkalmazásával módszert fejlesztettem savanyított tejtermékek szárazanyag- és zsírtartalmának meghatározására.

Vizsgálataim során kereskedelmi forgalomban kapható joghurt, kefir, tejföl és frissfőlé képezte az alapmintámat. A módszerfejlesztés első lépéseként egy referencia és egy spektrális adatbázist fejlesztettem. A referencia adatokhoz a tejtermékek vizsgálatait rögzítő Magyar Szabvány leírásait követtem.

A legtöbb szakirodalom a savanyított tejtermékekre jellemző kolloid állapotú minták NIR méréséhez a forgó mintatartós transzmissziós üzemmódot javasolja. A felvett spektrumok jellemzően azonos spektrális lefutásúaknak mutatkoztak, így a mintaszám bővítését az alapminták ismert tömegarányú keverésével értem el. Ennek eredményeként sikerült a 19 alap mintaszámot 82-re felbővíteni. Miután az FT-NIR(T) spektrumok kiértékelése többváltozós lineáris és nem lineáris regressziós eljárással valósítható meg, a mintaszám egy igen fontos kérdés az ilyen modellépítési feladatoknál.

Miután a transzmissziós spektrumok csúcshegyen spektrumok, az esetleges spektrális kiesők megállapítása céljából érdemes a főkomponens elemzést (PCA) elvégezni a spektrum adatait feldolgozva. A PCA eredményeként az egyik joghurt minta spektrális kiesőnek mutatkozott. Az eredmény ellenőrzése érdekében megvizsgáltam a görbék deriváltjait is, hiszen ezek szemléletesebben mutatják a görbék közötti esetleges eltéréseket. A derivált görbék vizsgálata azonban nem vezetett eredményre, nem tudtam szembetűnő különbséget felfedezni a joghurt minták és a kiesőnek minősített derivált spektruma között. Ebben az esetben a derivált görbék összehasonlítása nem vezetett eredményre, s elfogadtam a PCA eredményét. Hogy mi okozhatta, hogy ez a minta spektrális kiesőnek mutatkozott, erre csak feltételezéseket tudok tenni: esetleg a homogenizálás művelete nem volt megfelelő, vagy a spektrum felvétele időpontjában nem volt teljesen friss a termék.

A modellépítés során a szakirodalom által is javasolt első deriválás és ennek kombinált műveletei mutatkoztak a legkedvezőbb adat-előkezelési műveleteknek. A spektrális kieső elhagyásával számos kémiai kieső adattal kellett szembesülnöm. Ezek a minták elsősorban keverék minták voltak, amelyek referencia adatait számítással határoztam meg. Az, hogy ezek a minták kémiai kiesőknek mutatkoznak, vagyis, hogy a referencia adatok túlléptek egy meghatározott hibaértéket, megint csak valószínűleg a nem megfelelő

homogenitással magyarázhatók. Feltételezésem szerint a mintavételnél követhettem el a hibát, s így adódott a szárazanyag-tartalom esetében 7, a zsírtartalom esetében 6 kieső.

Végző soron megállapítható, hogy mind a szárazanyag-tartalom, mind a zsírtartalom esetében megfelelő statisztikai adatokkal jellemezhető összefüggéshez jutottam, amelyet a későbbiek során az Akkreditált Laboratórium is alkalmazni tud.

A kidolgozott módszerek továbbfejlesztésére is számtalan lehetőség van. Elsősorban ki lehetne egészíteni a becslési függvények ellenőrzését külső, független minták felhasználásával, az úgynevezett teszt-ellenőrzést alkalmazva.

A legújabb NIR irányzatok arra törekszenek, hogy a transzmissziós mérési technika helyett mindinkább a diffúz-reflexiós mérési technikát helyezik előtérbe. Érdekes lenne kipróbálni, vajon a becslési függvény ebben az esetben hogyan alakulna.

És mint minden NIR mérés esetében, így ebben az esetben is érdemes az adatbázist tovább építeni, s nagyobb mintaszámmal vizsgálni.

7. IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- Bázár György (2011) Közei infravörös spektroszkópia alkalmazási lehetőségei sertéshús és húskészítmények, valamint sertésszár minősítésében. PhD értekezés, Állattenyésztési tudományok Doktori Iskola, Kaposvár
- Bíró Géza (1999) Élelmiszer-higiénia (2. kiadás). Agroinform Kiadó, pp 662
- Burns, D. A., Ciureczak, E. W. (2008) Handbook of near-infrared analysis (3rd edition), CRC Press, pp 836
- Csapó János és Csapóné Kiss Zsuzsanna (2002): Tej és tejtermékek a táplálkozásban. Mezőgazda Kiadó.
elérhető: <http://www.tankonyvtar.hu/en/tartalom/tkt/tej-tejtermek/ch04s04.html>
- Dávid Ádám Zoltán (2006) Mikrohullámú és közeli infravörös elektromágneses sugárzás alkalmazása a korszerű gyógyszer technológiai eljárásokban és vizsgálatokban. PhD értekezés, SOTE Budapest
- De Maesschalck R. et al. (2000) The Mahalanobis distance. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 50. 1–18
- Fodor Marietta (2012) Molekulaspektroszkópia; Közei infravörös spektroszkópia (NIR); Élelmiszeranalitikai hagyományos és gyors módszerek előadás anyaga.
elérhető: http://alkalmazottkemia.uni-corvinus.hu/fileadmin/user_upload/hu/tanszekek/elelmiszertudomanyi/alkalmazottkemia/fo_dorm/NIR.pdf
- Internet_1: http://www.mtk.nyme.hu/~food/int-hu/tej/szov/letoltes/6_Eloadas.ppt
- Internet_2: http://hu.wikipedia.org/wiki/Elektromagnesses_sugarzas
- ISO 21543:2006 (IDF 201: 2006) Milk products – Guidelines for the application of near infrared spectrometry
- Magyar Élelmiszertankönyv 2013. 2-51 számú irányelv Tej és tejtermékek
- Molnár Noémi (2012) Hasznos ill. az élelmiszerelőállítás során alkalmazott mikroorganizmusok. <http://enfo.agt.bme.hu>
- MSz 3727-1:1985 Tejszín, savanyú tej- tejszínkészítmények és ízesített tejtermékek zsírtartalmának meghatározása
- MSz 9602:1984 Tejföl, tejszín és ízesített tejszínhab vizsgálata. Szárazanyag-tartalom meghatározása és zsírtmentes szárazanyag-tartalom kiszámítása

- Naes T. et al. (2004) A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. NIR Publications, Chichester, UK pp. 354
- Pokol György (2011) Analitikai kémia. Typotex Kiadó Budapest, pp 410.
- Szatmáry Károly, Szabados László (2009) Űrtávcsovek. Meteor Csillagászati Évkönyv
- Szekér Krisztina (2007) Tejsavbaktériumok és élelmiszer-eredetű romlás- és kórokozó baktériumok versengő kölcsönhatásának vizsgálata. PhD értekezés, BCE Élettudományok Doktori Iskola, Budapest
- Tamime A. Y. and R. K. Robinson (2000) Yoghurt Science and Technology (2nd edition) Woodhead Publishing Abington Hall, UK, pp 622.
- Williams P. and K. Norris (2004) Near-Infrared technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists Inc. St. Paul, USA (2nd printing). pp 296