



**Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem
Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet**

**COFFEA ARABICÁBÓL KÉSZÜLT ŐRÖLT KÁVÉ ÉS
KÁVÉITAL HAMISÍTÁSÁNAK KIMUTATÁSA KÖZELI
INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIÁVAL**

**Detection of adulteration of ground coffee and coffee drink made from
Coffea arabica by near-infrared spectroscopy**

TDK DOLGOZAT

Készítette: **Vajda Eszter Krisztina**
Élelmiszermérnök mesterképzés
Nappali tagozat
Budai Campus

Témavezetők: Dr. Kovács Zoltán, egyetemi tanár, és Balkis
Aouadi, PhD hallgató, MATE,
Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet,
Élelmiszeripari Méréstechnika és Automatizálás

**Budapest
2022**

TARTALOMJEGYZÉK

1.	BEVEZETÉS	1
2.	CÉLKITŰZÉS	2
3.	IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	3
3.1.	A kávé növény jellemzése.....	3
3.1.1.	A <i>Coffea arabica</i> és a <i>Coffea canephora</i> jellemzése	4
3.2.	A kávé feldolgozása	5
3.2.1.	A kávé elsődleges feldolgozása	5
3.2.1.1.	Száraz eljárás	5
3.2.1.2.	Nedves eljárás	6
3.2.2.	A kávé másodlagos feldolgozása.....	7
3.2.2.1.	Pörkölés.....	7
3.2.2.2.	Őrlés	8
3.2.2.3.	Csomagolás	8
3.3.	Kávéra vonatkozó jogszabályok.....	9
3.4.	Élelmiszerhamisítás	10
3.4.1.	Leggyakrabban hamisított élelmiszerek és azok detektálási lehetőségei.....	11
3.5.	A kávé hamisítása és feltárásának technikái.....	12
3.5.1.	A közeli infravörös spektroszkópia (NIRS).....	16
3.5.2.	Az aquaphotomics	16
3.5.3.	Kemometriai módszerek.....	17
4.	ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	18
4.1.	A vizsgált minták	18
4.1.1.	A kávéőrlemények keverésével előállított kávéital minták előkészítése	18
4.1.2.	A lefőzött kávék keverésével előállított kávéital minták előkészítése	19
4.1.3.	A kávéőrlemény minták előkészítése	20
4.2.	Mérési módszerek.....	20
4.2.1.	Közeli infravörös spektroszkópiás (NIRS) XDS gyors folyadékanalizátor	20
4.2.2.	MetriNIR asztali reflexiós spektrofotométer	21
4.3.	Az adatok elemzéséhez felhasznált statisztikai módszerek.....	22
4.3.1.	Főkomponens elemzés (PCA)	22
4.3.2.	Lineáris diszkriminancia analízis (LDA)	23
4.3.3.	Parciális legkisebb négyzetek módszere (PLSR)	23

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	24
5.1. A nyers spektrumok bemutatása	24
5.1.1. A vizsgált tartományban (1300-1600 nm) mért spektrumok bemutatása	25
5.2. A tiszta kávéitalok és őrlemények (arabika, robusta) statisztikai elemzésének eredményei	27
5.2.1. Tiszta kávéitalok és őrlemények főkomponens elemzés (PCA) eredményei	27
5.2.2. Tiszta kávéitalok és őrlemények lineáris diszkriminancia analízis (LDA) eredményei	30
5.3. A hamisított kávéitalok és kávéőrlemények statisztikai elemzésének eredményei	32
5.3.1. Hamisított kávéitalok és kávéőrlemények főkomponens elemzés (PCA) eredményei	32
5.3.2. Hamisított kávéitalok és kávéőrlemények lineáris diszkriminancia analízis (LDA) eredményei	34
5.3.3. Hamisított kávéitalok és kávéőrlemények parciális legkisebb négyzetek módszere (PLSR) eredményei	35
5.4. A hamisított kávéitalok és kávéőrlemények MIX1-es statisztikai elemzésének eredményei	36
5.4.1. MIX1-es hamisított kávéitalok és kávéőrlemények lineáris diszkriminancia analízis (LDA) eredményei	36
5.4.2. MIX1-es hamisított kávéitalok és kávéőrlemények parciális legkisebb négyzetek módszere (PLSR) eredményei	38
6. ÖSSZEFOGLALÁS	40
7. FELHASZNÁLT IRODALOM	41
8. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS	47

1. BEVEZETÉS

A kávé világszerte az egyik legszélesebb körben használt élelmiszeripari termék, és létfontosságú a termelésében és exportjában érintett országok gazdasága számára. Az elmúlt két évtizedben a kávé globális fogyasztása folyamatosan nőtt, aminek háttérében az új termékek és italkészítmények, az új hazai kávégépek, valamint a tipikus fogyasztói profil változása áll (Toci és munkatársai, 2016).

A *Coffea* nemzetségnek számos fajtája létezik, mégis a két leggyakrabban fogyasztott kávé fajta a *Coffea arabica* és a *Coffea canephora* (Toci és munkatársai, 2016). Az *Coffea arabica* magasabb minőségi osztályúként kerül forgalomba, így ez drágább, míg a *Coffea canephora* var. *robusta* jobban ellenáll a betegségeknek, termesztése könnyebben gépesíthető, amely alacsonyabb árat eredményez. Az elmúlt években jelentősen nőtt a két fajta közötti árkülönbség, aminek következtében egyre nagyobb az anyagi ösztönzés a jó minőségű arabica kávé illegális kiváltására az olcsóbb robustával (Sanz és munkatársai, 2002).

Ezen társadalmi-gazdasági problémák következtében a kávétermelők, valamint az ipari gyártók egyre inkább érdekeltek abban, hogy megvédjék a piacot, és erősen ösztönözzék a kávé hitelességének értékelésére alkalmas, hatékony analitikai módszerek kidolgozását (Huck és munkatársai, 2005).

Számos analitikai technikát teszteltek a kávé hamisításának kimutatására (Giraudó és munkatársai, 2019), azonban ezek a módszerek meglehetősen költségesek, bonyolultak, gyakran időigényesek, és az elemzés előtt komoly mintaelőkészítési lépéseket igényelnek, és nagy részük különböző kémiai oldószerek felhasználásával jár. Ebből a szempontból az alternatív spektroszkópiai technikák, mint például a Raman és a közeli infravörös (NIR) spektroszkópia, megoldást kínálnak a fent említett hátrányok egy részének kiküszöbölésére, mivel lehetővé teszik az egyszerű, roncsolásmentes, gyors elemzést (Marquetti és munkatársai, 2016).

Munkám során arra voltam kíváncsi, hogy milyen sikerességgel detektálható a robustával hamisított arabica kávéban a robusta kávé, közeli infravörös spektroszkópia alkalmazásával. Kísérletem fókuszát a kávéitalban való hamisításra helyeztem, mert ilyen kutatásról csupán csekély számú információ áll rendelkezésre. Dolgozatomban arra törekedtem, hogy ezt a hiányt pótoljam.

2. CÉLKITŰZÉS

TDK munkám célja annak megállapítása, hogy a *Coffea arabica* hamisítása *Coffea canephora* var. *robustával* kávéőrlemény és kávéital formájában milyen hatékonysággal detektálható közeli infravörös spektroszkópiával.

Vizsgálatom egyik fő célja volt, hogy megállapítsam milyen hatékonysággal mutatható ki a robustával hamisított arabica kávé különböző mintaelőkészítések során közeli infravörös spektroszkópiás mérőműszerrel.

Munkám célja volt továbbá annak megállapítása is, hogy a kétféle kávéitalkészítés során, azaz a kávéőrlemények keverése majd lefőzése, valamint a tiszta arabika és robusta kávéitalok lefőzése majd összekeverése során milyen pontossággal lehet kimutatni a hamisítás fokát a kettő eltérő italkészítési technika esetében. Ezen kívül célom volt azt is megállapítani összehasonlításként, hogy a kávéőrlemények során milyen pontossággal lehet kimutatni a hamisítás fokát.

Céлом volt továbbá meghatározni, hogy milyen hatékonysággal lehet néhány eltérő földrajzi területről érkező kávé minta osztályozására alkalmazni a közeli infravörös spektroszkópiát.

A munkám fő célja olyan közeli infravörös spektroszkópiás módszer fejlesztése, amely kemometriai elemzések alkalmazásával gyorsan, roncsolásmentesen, egyszerűen és hatékonyan nyújt eredményt a kávéhamisítási fokára vonatkozóan a kávé őrölt és ital formájában is.

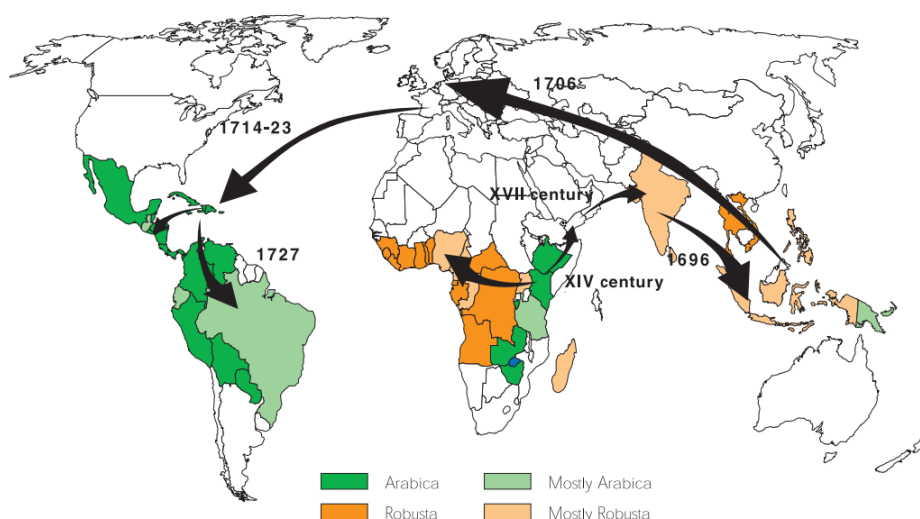
3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1. A kávé növény jellemzése

A *Coffea* nemzetségnek számos fajtája létezik, mégis a két leggyakrabban fogyasztott kávé fajta a *Coffea arabica* és a *Coffea canephora* (Toci és munkatársai, 2016). E két fajta adja a világtermelés 99%-át, de ezenkívül kevesebb, mint 1%-ában járul hozzá a világ termeléséhez a harmadik legismertebb faj, a *Coffea liberica*. A *Coffea* nemzetségbe tartozó összes faj trópusi afrikai eredetű (Bridson és Verdcourt, 1988).

Az arabica kávé első háziasításának időpontja Etiópiában bizonytalan, azonban arról vannak írásos bizonyítékok, hogy a kávé termesztése elterjedt az Arab-félszigeten (Jemen) a XII. századra. A következő 300 év során az iszlám világban rendkívül népszerűvé vált a pörkölt és őrölt kávébabból készített serkentő forró ital, amelyet az arabok qawha-nak (a bor és egyéb stimulánsok általános szava), a törökök pedig cahveh-nek neveztek (Pendergrast, 1999). A kávé Európába Amszterdamban keresztül jutott el a 17. században (Ferreira és munkatársai, 2019).

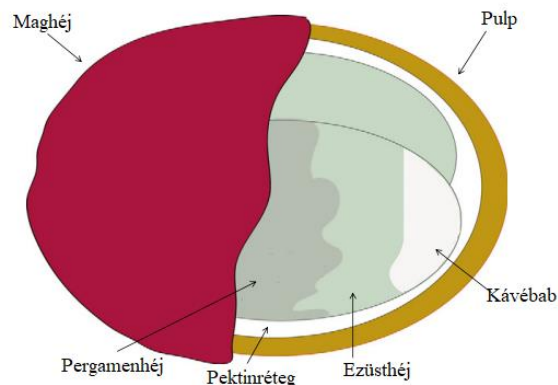
A kávé öv csaknem 50 szélességi fok kiterjedésében foglal helyet, ahol a kávétermesztik. A kávétermesztés ma már elterjedt a trópusi és szubtrópusi régiókban, az arabica kávé nagy része Latin-Amerikában, a robusta kávé pedig Délkelet-Ázsiában és Afrikában dominál. A kávé érzékszervi tulajdonságait jelentősen befolyásolja a termelőhely földrajzi elhelyezkedése és időjárása (Illy és Viani, 2005). A világ kávétermelő régióit az 1. ábra mutatja be.



1. ábra: A világ kávétermelő régiói (Forrás: Illy és Viani, 2005)

A kávégyümölcs (amelyet bogyónak vagy cseresznyének is neveznek) sima külső maghéjból áll, amely az éretlen gyümölcsöknél általában zöld, de éretten vörös-ibolya vagy

mélyvörös színűvé válik (egyes genotípusoknál még sárga vagy narancssárga is lehet). A maghéj takarja a puha sárgás, rostos, magas cukortartalmú pulpot (külső húsréteg) vagy más néven a külső mezokarpumot. Ezt egy áttetsző, vékony, viszkózus és erősen hidratált nyálkaréteg követi, a pektinréteg. Ezután van egy vékony, sárgás színű endokarpum, amelyet pergamenhéjnak is neveznek. Végül az ezüsthéj borítja a kávébab minden felét (endospermium) (Guimarães és munkatársai, 1998; Esquivel és Jimenez, 2012). A kávészem felépítését a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra: A kávészem felépítése (Esquivel és Jimenez, 2012 nyomán)

3.1.1. A *Coffea arabica* és a *Coffea canephora* jellemzése

A *Coffea* nemzetségbe tartozó fajok közül csak háromnak van kereskedelmi jelentősége: *Coffea arabica*, *Coffea canephora* és jóval kisebb mértékben a *Coffea liberica*, amelyek közül az arabica faj a leginkább termesztett növény (Ferreira és munkatársai, 2019). Ezen fajok közül a *Coffea arabica*-t és a *Coffea canephora*-t részletezem, mert TDK munkám során is e kétfajtaival dolgoztam.

A kávéfák természetesen a tengerszinttől 2500 m-ig megtalálhatók, de egyetlen fajta sem nő a teljes tartományban. A *Coffea arabica* magashegyi termesztést kedvel, optimális növekedésének magassági tartománya 1200–1950 m, de átlagosan 1575 m-en fordul elő, míg a *Coffea canephora* 50–500 m-en nő (Noirot és munkatársai, 2016).

A kávénövény örökzöld cserje vagy kis fa, amely a szabadban növe a *Coffea arabica* esetében 4-6 m, a *Coffea canephora* esetében 8-12 m magasra nőhet. A termesztés során mindkét fajt 2 m-nél kisebb, kezelhető magasságra metszik vissza (Cannell, 1985).

A *Coffea arabica* növény termesztésének szempontjából ideális a 15-25°C hőmérséklet és a napi két óra napsütés. Csapadékgénye évente 1400-2200 mm és virágai önbeporzóak.

Gyökérrendszere szerteágazó és mélyre hatoló, ezért a laza, tápanyagban gazdag talajt kedveli. Az arabica fajnál a virág megjelenése után 7-9 hónappal érik meg a kávécsereznye és éretten, magától leesik az ágról. Átlagos terméshozama 1500-3000 kg zöldkávét hektáronként. A *Coffea canephora* csapadékiigénye nagyobb, mint az arabicáé, 2000-3000 mm évente, termesztéséhez az optimális évi átlaghőmérséklet pedig 24-30°C. Gyökérrendszere sekélyebb, a talaj felszínének közelében terül el. Virágai rendszertelenül nyílnak, keresztbeporzásúak és virágzás után általában 10-11 hónappal érik be kerekded termése. Az arabicával ellentétben az érett gyümölcsök nem esnek le az ágról. A betegségeknek, fertőzéseknek jobban ellenáll, mint az arabica és koffeintartalma magasabb az arabica kávéénál. A *Coffea canephora* átlagos terméshozama 2300-4000 kg zöldkávét hektáronként (Illy és Viani, 2005).

A kávé összetétele nagyon összetett, amelyet nagyban befolyásol a kávé fajtája. A *Coffea arabica* és *Coffea canephora* egyes összetevőinek mennyiségében is eltérnek egymástól, amelyek pörkölés során megváltoznak (Debry, 1994). A *Coffea arabica* a többi kávéfajtától genetikailag eltér, mert négyszeres kromoszómakészlettel ($2n = 4x = 44$) rendelkezik, úgy nevezett tetraploid faj, míg a többi, ezen belül a *Coffea canephora*-nak is kétszeres kromoszómakészlete van ($2n = 2x = 22$) (Ferreira és munkatársai, 2019).

3.2. A kávé feldolgozása

A kávé feldolgozását két részre oszthatjuk: elsődleges és másodlagos feldolgozás, amelyet a kávécsereznye betakarítása előz meg. A szüretelés az Egyenlítőtől a Ráktérítőig decembertől februárig, míg az Egyenlítőtől a Baktérítőig májustól augusztusig tart. A betakarítás történhet kézzel vagy géppel, azonban a gépi betakarítás hátránya, hogy azt csak sík területen lehet alkalmazni, míg az arabica nagyrészt hegyoldalon nő, ezért ahhoz a kézi szüretelést alkalmazzák. A betakarítás után a kávécsereznýket az elsődleges feldolgozó helyre szállítják, amelynek további feldolgozását minél hamarabb meg kell kezdeni, annak érdekében, hogy elkerüljük a nemkívánt erjesztést és a penészeszennyezés kockázatát (Illy és Viani, 2005).

3.2.1. A kávé elsődleges feldolgozása

A kávé elsődleges feldolgozásának célja a kávécsereznýből zöld kávé nyerni. Kétféle módszerrel lehet ezt a célt elérni; száraz-, valamint nedves eljárással, illetve van, ahol alkalmazzák ezek kombinálását is (Mohos, 1975).

3.2.1.1. Száraz eljárás

A száraz feldolgozási eljárás során a csereznýt megszáritják, majd mechanikusan hántolják. Ezt az eljárást a legtöbb brazil, etióp és haiti arabica kávéhoz, illetve a világ legtöbb

részén a robusta kávéhoz alkalmazzák (Alves és munkatársai, 2011). A száraz eljárás során a túl érett és éretlen babokat általában nem válogatják szét, ezek együttesen kerülnek feldolgozásra. A leszüretelt kávécseresznyeiket vékony rétegben (5-10 cm) kiterítik teraszokra vagy állványokra és a napfény által szárítják (természetes szárítás) vagy mechanikus szárítóban végzik 10-12% nedvességtartalomig. Utóbbi technológiát olyan területeken alkalmazzák, ahol gyakoriak az esőzések a gyümölcsaszadási időszakban. A feldolgozás során a szemes kávé leválik a pergamenről és 3-4 hét múlva (a szárítási körülményektől függően) a gyümölcsök hántolhatóak. Amennyiben a szárított kávé a hántolást megelőzően néhány hónapig pihentetik (pl. silókban), azzal a végtermék minősége javítható (Ferrão, 2009).

3.2.1.2. Nedves eljárás

A nedves eljárás az előzőhöz képest kifinomultabb eljárás, amellyel az úgynevezett mosott kávé nyerhetjük. Alapja a gyümölcsök héjának eltávolítása, majd az erjesztés. Bár ez az eljárás bőséges vizet (kb. egy kilogramm zöldkávé nyeréséhez 130-150 liter víz szükséges) és speciális technikai eszközöket igényel, általában jobb minőségű, magasabb gazdasági értékű kávék előállítását teszi lehetővé. Főleg arabica kávéknál és jobb minőségű kávék feldolgozásánál használják (Alves és munkatársai, 2011). A nedves eljárás során a gyümölcsöknek tökéletes érettségi állapotban kell lenniük, ezért a cseresznye gondos kiválogatására van szükség. Gyakran kézi betakarítással vagy olyan gépekkel végzik a betakarítást, amelyek lehetővé teszik az érett babok szétválasztását. A folyamat kezdetekor a kávécseresznyeiket egy vízzel teli kádba ömlesztik, ahol az érett, egészséges kávészemek lesüllyednek a kád aljára (mivel az érett bab sűrűsége valamivel nagyobb, mint a vízé), és az esetlegesen leszedett éretlen, hibás szemek a víz tetején lebegnek, így könnyen leszűrhetők. Ezáltal már végbe megy egy szeparálási folyamat is, és csak az érett babok jutnak el a következő lépéshez: a pulp mentesítési fázishoz, amelynek célja, hogy a kávébabot körülvevő burkokat eltávolítsák. A folyamat során a kávészemek gyümölcshúsa víz hatására felpuhul, majd a kávébabokat körülbelül 24-72 órán keresztül a kádban erjesztik. Ebben a fázisban a kávé nyugalomban marad, hogy lehetővé tegye az enzimikus és egyéb folyamatok természetes lezajlását, ami a nyálka lebomlását okozza. A pektinázok természetes hatása mellett kereskedelmi enzimek vagy vegyi anyagok is hozzáadhatók a folyamat hatékonyságának növelésére, azonban ez még mindig nem túl gyakori eljárás (Ferrão, 2009). A fermentálásnak akkor van vége, amikor a nyálkás pektinréteg leválik a kávébabról. Ezután a kávébabok egy szárítógépbe kerülnek a nedvességtartalom csökkentése érdekében, hogy kb. 75%-ról 12%-ra csökkentsék nedvességtartalmukat. Majd egy hántológépbe kerülnek, ahol megtisztítják a babokat a pergamenhéjtól, és az ezüsthéjtól. A

mosott kávék a fermentálás során kialakult anyagoknak köszönhetően savasabbak, és kevésbé édesek. A *Coffea arabica* fajnál szokták ezt az eljárást alkalmazni (Mohos, 1975).

Egy harmadik feldolgozási eljárás a száraz és a nedves módszert kombinálja és „félszáraznak” vagy „félig mosottnak” nevezik. Ez a módszer a gyümölcsök flotációs tartályokban történő mosásából, szelektálásából és a pulp mentesítéséből áll, de az erjesztési lépést kihagyja (Farah és Santos, 2015). Ezután a pulp mentes kávé, amely a nyálkamaradványokat tartalmazza, közvetlenül került szárításra. Ezt az eljárást Közép-Afrikában és Brazíliában alkalmazzák. Ahogyan a nedves eljárásnál, úgy a félig mosott eljárásnál is további lépésekre van szükség a pergamenhéj eltávolításához (Alves és munkatársai, 2011).

3.2.2. A kávé másodlagos feldolgozása

A másodlagos feldolgozáshoz azokat a folyamatokat sorolhatjuk, amelyek által a zöldkávét fogyaszthatóvá tesszük, mint a pörkölés, őrlés, csomagolás (Mohos, 1993).

3.2.2.1. Pörkölés

A kávé csak a pörkölés után válik fogyaszthatóvá. A pörkölés folyamata a kávé készítés egyik legkritikusabb pontja. E folyamat közben alakul ki a kávé jellegzetes illata, aromavilága. A pörkölés előtt a kávébabot átveszik és minőségének ellenőrzése után a pörkölésig tárolják. A zsákok kinyitásakor a kávét rendszerint egy újabb tisztítási lépésnek vetik alá, ahol eltávolítják a hibás vagy éretlen babszemeket, kis köveket vagy fémdarabokat, például szitarendszer vagy fémdetektor segítségével. A tisztítást követően a kávészemeket méret szerint osztályozzák (Alves és munkatársai, 2017). Ezután következhet a pörkölés, ahol a kávészemek magas hőmérsékletnek vannak kitéve. A pörkölést felmelegített levegő áramoltatásával érik el, amely végbe mehet hővezetéssel (kondukción) vagy hőáramlással (konvekción). A pörkölés folyamata alatt a kávébab különböző kémiai, fizikai változásokon megy keresztül. A fizikai hatások egyike, hogy nagy hőmérséklet hatására rengeteg vizet veszít, 12-13%-os víztartalomról akár 1%-ra is csökkenhet, így a tömegének is kb. 15-20%-át elveszíti. A térfogata viszont többszörösére nő, akár 80-100%-kal nőhet. A színében is eltérés figyelhető meg a világos zöld, nyers kávéból egy világostól sötét barna árnyalatig változó színt kapunk a pörkölés erősségétől függően (Debry, 1994).

A pörkölés elején kb. 50°C-on a megválogatott zöldkávé elkezd a pörkölőben lévő hőt felvenni, amelynek hatására halványsárga színűvé válik. Ekkor már elkezd elpárologni a víz és a jellegzetes zöldkávé illatot is elveszítik a kávébabok, de még jelentősebb bomlási folyamatok

nem indulnak el. 60-70°C-on a fehérjeanyagok képlékennyé válnak. Kb. 100°C-on elkezdnek halványan barnulni, duzzadni a babok és elkezd a pernye leválni a szemekről. 150°C-on megkezdődik a Maillard-reakció, amely egy nem enzimatis barnulás, és itt kezdődnek meg a jelentősebb biológiai bomlási folyamatok, mint például a fehérjék denaturálódása. Fizikai változásként a babok jelentősen megduzzadnak, és tovább barnulnak. A tényleges pörkölést innentől számíthatjuk. 150°C-tól gyorsul a szemek barnulása, kialakulnak az illatanyagok különböző vegyületek desztillációja folyamán, és szén-dioxid keletkezik, ami a felületen abszorbeálódik. Ennek jelentős szerepe lesz a kávébab eltarthatósága szempontjából, mert, ha a felület szén-dioxiddal telített, akkor csak korlátozottan megy végbe a kávézsírok autooxidációja, amely a kávé avasodását okozza. 180°C és 200°C között történik meg az első reccsenés, amely a kávébabok recsegését jelenti a távozandó szén-dioxid miatt. A karamellizáció hatására kialakulnak a kávé jellegzetes aroma- és zamatanyagai. A pörkölés 200-220°C-on befejeződik, amikor már olajok is válnak ki a kávéból, valamint a koffein nagyrésze ekkor illan el (kb. 30-40%-a). A pörkölést fontos a megfelelő időben leállítani a szemek elszenesedésének elkerülése végett, és a kellemetlen aromák kialakulás érdekében. A pörkölés után még egy hűtési szakasz vagy kigázosítás következik, amellyel a hőtehetetlenség miatti túlpörkölést kerüljük el, valamint a kávéban megkötött szén-dioxid elillanásának korlátozását érhetjük el. Ekkor már csökken a képződött anyagok, aromaanyagok elillanása és a felületi pórusok összehúzódása révén kevesebb kávéolaj kerül a kávébabok felszínére, ami a kiolajozódás gátlását segíti. A pörkölés után a pörkölt bab közvetlenül csomagolható vagy őrölhető (Rudnay, 1976).

3.2.2.2. Őrlés

Az őrlés folyamatát minél közelebb a kávéital fogyasztásához tesszük meg, annál aromásabb, ízesebb kávéfogyaszthatunk. Ennek érdekében kaphatók háztartási kisebb őrlők (kézi, gépi). Azonban az üzemekben kettős hengerszéken őrölik megfelelő méretre a már megpörkölt kávébabokat. A szemcseméret nagysága a két henger egymástól való távolságával állítható be. Az őrlés folyamán a kávészemekben felgyülemlött szén-dioxid távozik (Debry, 1994). Az őrölt kávé értékesíthető eredeti formájában, vagy kapszulák, instant kávék alapanyagaként is (Alves és munkatársai, 2017).

3.2.2.3. Csomagolás

Pörkölt, vagy tovább őrölt kávéfogyasztani, vagy 8 órán belül be kell csomagolni, annak érdekében, hogy minél kevesebb legyen az aromaveszteség és elkerülhessük az oxidációt. A csomagolóanyagok leginkább műanyagot, polietilént, alumíniumot

használnak. Az ipari termelésű őrölt- és szemes kávénál a vákuumcsomagolást, vagy inert gázos csomagolást alkalmazzák, ezáltal nő a termék eltarthatósága. A kézműves kávékat egyirányú szeleppel ellátott zacskóba csomagolják, mivel ezzel lehetséges kiengedni a kávéból kiszivárgó szén-dioxidot, de az oxigént kívülről nem engedi be. Tárolás folyamán a kávé veszít aromájából, ami lassítható, ha a kávé száraz, hűvös helyen, oxigéntől elzárva tárolják (Illy és Viani, 2005).

3.3. Kávéra vonatkozó jogszabályok

Az 1129/2011/EU rendelet szerint a kávé, a kávé, kávékivonatok élelmiszer kategóriába tartozik (EU, 2011). A Magyar Élelmiszerkönyv 2-231 számú irányelve alapján a kávé „egyfajta nyerskávéból vagy többfajta nyerskávé keverékéből pörköléssel kávéital készítésére és ezáltal emberi fogyasztásra alkalmassá tett termék. A kávé kívül más hozzáadott anyagot nem tartalmaz. Koffeintartalma több mint 0,8%. A pörkölt kávészemek kívül-belül egyenletesen barna színűek. Szemes vagy őrölt kávéként kerül forgalomba.” A pörkölt kávé alap összetevője a nyerskávé, más néven zöld kávé, amely „A kávécserje gyümölcshústól és pergamenthéjtől teljesen, ezüsthéjtől megfelelő eljárással a lehető legnagyobb mértékben megtisztított termése. Növénytanilag kétfajta nyerskávét (Arabica és Robusta) különböztetünk meg, az elnevezésben a származási hely is szerepel. A nyerskávé nedvességtartalma legfeljebb 14% (m/m), koffeintartalma több mint 0,8% (m/m), a hamu kloridtartalma pedig legfeljebb 1,1% (m/m).” Követelmény, hogy a szemes kávé idegenanyag-tartalma legfeljebb 0,5% (m/m) legyen (az őrölt kávénál nincs ilyen követelmény), továbbá mind a szemes- mind az őrölt kávénál a vízben oldódó szárazanyag-tartalom (szárazanyagra vonatkoztatva) legalább 25,0 % (m/m) legyen. További követelmények a szemes-és őrölt kávékkal szemben, hogy a víztartalom legfeljebb 5,0% (m/m), míg a koffeintartalom (szárazanyagra vonatkoztatva) több, mint 0,8% (m/m) legyen. A szemes- és őrölt kávé színének és külső megjelenésének az alábbiaknak kell megfelelnie: „A szemes pörkölt kávé külleme feleljen meg az összetételre jellemző alaknak és nagyságnak, színe a pörkölés mértékétől függően a világosbarnától a sötétbarnáig terjedhet. A szemek közötti színeltérés megengedett. Az őrölt pörkölt kávé megközelítően egyenletes szemcseméret-eloszlású, egyenletes – a pörkölés mértékétől függően – a világosbarnától a sötétbarnáig terjedő színű legyen.” A szemes és őrölt pörkölt kávé ízének és illatának a felhasznált kávéfajtá(k)ra jellemzőnek kell lennie. A késztermék megnevezésénél „a „pörkölt” szó és fantázianév használata megengedett. Fantázianévként a földrajzi név csak akkor használható, ha a kávé 100%-ban onnan származik” (Magyar Élelmiszerkönyv Bizottság, 2019).

3.4. Élelmiszerhamisítás

Az élelmiszer-csalás már az ókori Rómában sem volt ismeretlen, ugyanis az akkori kereskedők előszeretettel hamisították a bort és olívaolajat (Spink és Moyer, 2011).

Arról, hogy mi számít hamisított élelmiszernek, a 2008. évi XLVI. törvény az élelmiszerláncról és hatósági felügyeletéről szóló törvény (továbbiakban: Éltv.) 14/A.§ 2. bekezdése rendelkezik az alábbiak szerint: „Hamisított terméknek minősül az a termék,

- a) amelynek minőségmegőrzési, fogyaszthatósági, illetve felhasználhatósági idejét jogellenesen meghosszabbították,
- b) amelyet nem megengedett összetevő felhasználásával állítottak elő,
- c) amelynek átcímkezése vagy átcsomagolása jogsértő módon történt,
- d) amelyet emberi fogyasztásra nem alkalmas anyagokból vagy termékekből állítottak elő emberi fogyasztás céljára,
- e) amelynek emberi fogyasztásra való alkalmatlanságát elfedik,
- f) amelynek rendeltetésszerű használatát elfedik,
- g) amelyet lényeges külső tulajdonságának jogellenes megváltoztatásával állítottak elő,
- h) amelyet az előállításra kizárólagosan jogosult hozzájárulása nélkül állítottak elő, vagy
- i) amelyet lényeges tulajdonságára vonatkozó félrevezető megjelöléssel hoztak forgalomba gazdasági előny vagy haszonszerzés céljából.”

Az Éltv. 14/A.§ 1. bekezdése kimondja, hogy „A hamisított termék előállítása és forgalomba hozatala tilos.” Továbbá a 4. bekezdése leírja, hogy „Tilos olyan

- a) élelmiszer előállítása, illetve forgalomba hozatala, amelyet a rá vonatkozó előírásokban, engedélyekben vagy a gyártmánylapban meghatározott minőségi előírásoknak nem megfelelően állítottak elő,
- b) élelmiszer előállítása, illetve forgalomba hozatala, amelyet részben vagy egészben lejárt minőségmegőrzési, illetve fogyaszthatósági idejű anyagokból állítottak elő,
- c) termék előállítása, illetve forgalomba hozatala, amelyet az adott tevékenység vonatkozásában nem engedélyezett, illetve nem nyilvántartott módon állítottak elő, illetve hoztak forgalomba.”

Az élelmiszer-csalás, olyan élelmiszer-kockázat, amely egyre nagyobb kockázatot jelent a közegészségügyre. Az élelmiszer-csalás szándékos, gazdasági haszonszerzésre irányuló cselekmény, amelynek alkategóriájába tartozik a gazdaságilag motivált élelmiszerhamisítás (Economically Motivated Adulteration, EMA) (Spink és Moyer, 2011). A gazdaságilag motivált élelmiszerhamisítást az Egyesült Államok Élelmiszer- és Gyógyszerügyi Hivatala (Food and Drug Administration, FDA) a következőképpen határozta meg: „valamely anyagnak a termékben való csaldár, szándékos helyettesítése vagy hozzáadása a termék látszólagos értékének növelése vagy az előállítási költség csökkentése céljából.” (FDA, 2009)

Az élelmiszerhamisítással jelentkező veszélyek kockázatosabbak lehetnek, mint az élelmiszerbiztonsági veszélyek, mert a szennyező anyagok ismeretlenek és a hamisítók nem rendelkeznek kellő szaktudással (Spink és Moyer, 2011). Talán a legnagyobb visszhangot kiváltó eset az volt, amikor melamint adtak a takarmányokhoz és tejalapú termékekhez, hogy mesterségesen növeljék azok fehérjetartalmát. 2007-ben a melaminnal hamisított állateledel több kutyát és macskát ölt meg az Egyesült Államokban, majd 2008-ban a melaminnal szennyezett csecsemőtápszer több ezer kínai gyereket betegített meg (Johnson, 2018).

3.4.1. Leggyakrabban hamisított élelmiszerek és azok detektálási lehetőségei

A leggyakrabban hamisított élelmiszerek közé tartozik az olívaolaj, hal, méz, tej és tejtermékek, húskészítmények, gabonaalapú élelmiszerek, gyümölcslevek, bor és alkoholos italok, bio élelmiszerek, fűszerek, tea és a kávé (Johnson, 2018).

Az olívaolajat gyakran hamisítják más, olcsóbb olajjal hígítva. Leggyakrabban pálma- vagy avokádóolajjal hamisítják, vagy olyanal, amelyek hasonló zsírsavtartalommal rendelkeznek, mint például a napraforgóolaj vagy a sáfrányos szeklice olaj (Casadei és munkatársai, 2021).

Az Élelmiszeripari Méréstechnika és Automatizálás Tanszéken készült és folyamatosan készülő kutatások jelentős része foglalkozik az élelmiszerhamisítás felderítésére alkalmas módszerek fejlesztésével, különböző élelmiszerek esetében. Ezek közül szeretnék néhányat kiemelni.

Gyakran hamisított élelmiszernek minősül a fűszerpaprika is, leginkább porított formában. A paprikát különféle élelmiszer-színezékekkel vagy szudán IV. színezékkel festik meg, így a fűszerpaprikában feldolgozottan a hamisítószer észrevétlen marad (Zaukuu és munkatársai, 2019). Zaukuu és munkatársai (2019) kutatásuk során kukoricaliszttel hamisították meg a fűszerpaprika mintákat 1-40% arányban. A vizsgálatban a fűszerpaprika minták hamisításának

kimutatását és annak koncentrációjának becslését NIR spektroszkópiával és különböző kemometriai elemzésekkel végezték el. A predikciós modellek nagy pontossággal és kis hibával tudták megbecsülni a hamisított mintákban a kukoricaliszt koncentrációját.

Bodor és munkatársai (2020) kutatásukban autentikus magyar hárs- és akácmézeket vizsgáltak. Az eredeti és a cukorsziruppal direkt hamisított mintákat, valamint az Európai Unióból és nem Európai Unióból származó, kereskedelmi forgalomban kapható mézkeverékek fizikai-kémiai tulajdonságait vizsgálták. A méréseket elektronikus nyelvvel és elektronikus orrral végezték el. Az érzékszervi profilanalízis kimutatta, hogy az akácméz esetében csak négy, a hársméznél nyolc paraméter tekintetében talált szignifikáns különbséget a módszer a referencia- és a hamisított minták között.

Zaukuu és munkatársai (2021) egy másik kutatásuk során a darált baromfi- és vöröshúsok hamisítását vizsgálták elektronikus nyelvvel. Vizsgálatuk során megállapították, hogy az elektronikus nyelvnek páratlan előnyei lehetnek a húsminőség-ellenőrzésben, de a műszer húsiparban való alkalmazása egyelőre számos kihívással áll szemben.

3.5. A kávé hamisítása és feltárásának technikái

Míg a *Coffea* nemzetségnek számos fajtája létezik, a kereskedelembe kapható kávék többsége a *Coffea arabica* és a *Coffea canephora* var. *robusta* fajták (Dankowska és munkatársai, 2017). Az arabica és robusta fajok környezeti, termesztési feltételei, feldolgozási és szárítási módszerei között különbségek figyelhetők meg. Az arabicát általában hegyoldalakon termesztik, amely kevésbé gépesíthető, továbbá magasabb minőségi osztályúként kerül forgalomba, így ez drágább. Ezzel szemben a robusta jobban ellenáll a betegségeknek, sík területeken nő, amely könnyebben gépesíthető, és ez alacsonyabb árat eredményez (Sanz és munkatársai, 2002).

A pörkölt kávé minőségét befolyásolja bizonyos anyagok hozzáadása, beleértve a kávéhéjat és -szárat, kukoricát, árpát, búzát, szóját, rozsot stb. A termék minőség-ellenőrzéséhez az egyszerű szemrevételezés nem elegendő az adalékanyag sikeres azonosításához, ezért a pörkölt őrölt kávé vizsgálatára gyakran használják a mikroszkópos vizsgálatot. Sötét színe és kis szemcsemérete azonban megnehezíti a pörkölt adalékanyagok kimutatását az eredeti mintában (Sezer és munkatársai, 2018). 2004-ben a Brazil Kávéipari Szövetség (ABIC) és a Brazil Kávépolitikai Tanácsadó Tanács (CDPC) közösen létrehozta a Káveminőség Programot (PQC), amely tanúsítja a pörkölt kávék tisztaságát. A pörkölt őrölt kávé minőségének biztosítása érdekében a PQC maximum 1%-os határt határozott meg a szennyeződések együttes

össztartalmára, ideértve a héjat és a szárat, az üledéket (kövek, agglomerátumok és homok) és egyéb anyagokat (például kukorica, rozs, árpa, acai magvak és cukor) (Toci és munkatársai, 2016).

Song és munkatársai (2019) nagy teljesítményű folyadékkromatográfiát (HPLC) alkalmaztak az 1, 2, 3, 4, 5, 10 és 20 tömegszázalékban pörkölt árpát, rizst és búzaport tartalmazó kávékeverékek kvantitatív elemzésére. A kávé eredetiségének kémiai indikátoraiként a monoszacharidok, a nikotinsav és a trigonellin szolgáltak. Az összes vizsgált mutató közül a glükóz segített a legjobban a tiszta és hamisított arabica megkülönböztetésében. A megfelelő megkülönböztetési határ 1 tömegszázalék volt szignifikáns különbséggel az ANOVA-ban ($p < 0,05$).

Sezer és munkatársai (2018) egy másik tanulmány során az őrölt pörkölt *Coffea arabica* kávé búza, kukorica- és csicseriborsó-mintákkal való hamisítását, valamint ezen minták megkülönböztetését végezték lézer indukált plazma spektrometria (LIBS) alkalmazásával. A LIBS által kapott spektrumokat kemometriai módszerekkel értékelték ki a hamisítási arány osztályozására és mennyiségi meghatározására. A LIBS, mint egy gyors, egyidejű és több elemből álló módszer alkalmazható a hamisítványok kimutatására és mennyiségi meghatározására.

Souto és munkatársai (2010) munkájuk során az őrölt pörkölt kávé fadarabokkal és a kávé héjával hamisított kávékeverékeket azonosították molekuláris abszorpciós spektroszkópiával az UVeVis régióban. Az UVeVis spektroszkópia és az SPA által a lineáris diszkriminancia analízis alkalmazása volt a legmegfelelőbb módszer a 102 vizsgált őrölt pörkölt kávé minta vizes kivonatának osztályozására.

Egy másik hamisítási lehetőség a kávé földrajzi eredet megjelölésében rejlik, mivel a kávé minőségében, ízében és testében nagy eltérések tapasztalhatók, hogy a világ mely régiójában termesztették (Anderson és Smith, 2002). Ez a változékonysági szempont elkerülhetetlenül jelentős különbségeket jelent a termék kereskedelmi értékét illetően, és sok esetben a csalások gyakori forrásává válik. Ilyen például a hamis címkézés, azaz a megfelelő földrajzi eredet elfedése, és olcsóbb, más vidéken termesztett kávéfajtával helyettesítve értékesítik, mint egy tiszta, drága földrajzi eredettel megjelölt terméket (Alonso-Salces és munkatársai, 2009). Giraudo és munkatársai kutatásukban (2019) közeli infravörös spektroszkópia és többváltozós adatelemzés segítségével vizsgáltak 191 zöld kávé minta kontinensek és országok alapján történő osztályozását. A legjobb kontinens alapú osztályozási modell több mint 98%-át tudta

helyesen azonosítani az előrejelzésben, míg ezek 100%-át a legjobb országalapú osztályozási modell jósolta meg.

Az elmúlt években jelentősen nőtt a *Coffea Arabica* és *Coffea Canephora* var. *Robusta* közötti árkülönbség, aminek következtében egyre nagyobb az anyagi ösztönzés a jó minőségű arabica kávé illegális kiváltására az olcsóbb robustával. Gazdaságilag ezért nagyon fontos egy egyszerű, reprodukálható, megbízható és gyors analitikai módszer, amely képes a kétfajta arányának értékelésére kávékeverékekben. A zöld kávébabot viszonylag egyszerű megkülönböztetni méretük, alakjuk és színük alapján. Ezzel szemben az arabica és a robusta azonosítása és mennyiségi meghatározása a pörkölt és őrölt kávékeverékekben igen nagy kihívást jelent (Sanz és munkatársai, 2002).

Cagliani és munkatársainak (2013) sikerült kifejleszteniük egy többváltozós modellt a kávékeverékek vizsgálatára mágneses magrezonancia spektroszkópia (^1H -NMR) segítségével, majd látens struktúrák ortogonális vetületei (OPLS) módszert alkalmazva. A vizsgálat során az arabica-robusta kávékeverékekből vizes kivonatot készítettek. A kifejlesztett modell képes volt pontosan meghatározni a kávékeverékek arabica tartalmát, az eltérő földrajzi eredet és pörkölési körülmények ellenére.

Az elmúlt néhány évtized során számos analitikai technika, például gáz- és folyadékkromatográfia (Frega és munkatársai, 1995; Bicchi és munkatársai, 1997; González és munkatársai, 2001; Casal és munkatársai, 2003; Carrera és munkatársai, 1998), tömegspektrometriát (Gil-Agusti és munkatársai, 2005) és magmágneses rezonancia spektroszkópiát (Cagliani és munkatársai, 2013; Arana és munkatársai, 2015) tesztelték, lehetővé téve pontos információk gyűjtését a kávé összetételéről (Giraudó és munkatársai, 2019).

Sajnos ezek a módszerek meglehetősen költségesek, bonyolultak, gyakran időigényesek, és az elemzés előtt komoly mintaelőkészítési lépéseket igényelnek, amely különböző kémiai oldószerek felhasználásával jár. Ebből a szempontból az alternatív spektroszkópai technikák, mint például a Raman és a közeli infravörös (NIR) spektroszkópia, megoldást kínálnak a fent említett hátrányok egy részének kiküszöbölésére, mivel lehetővé teszik az egyszerű, roncsolásmentes, gyors elemzést (Marquetti és munkatársai, 2016). További lehetséges alternatív módszerek a kávéhamisítás kimutatására az ultraibolya-látható spektroszkópia (UV-Vis), a gázkromatográfia (GC) a nagy teljesítményű folyadékkromatográfia HPLC, valamint a fluoreszcencia és az UV-Vis spektroszkópia (Dankowska és munkatársai, 2017).

Raman-spektroszkópiával Wermelinger és munkatársai (2011) kísérletet tettek a Robusta-frakció számszerűsítésére kávékeverékekben. Az 5, 10, 25, 33, 50 és 75 tömegszázalék tartalmú Robusta keverékeket osztályozták. A Kahweol, amely kizárólag az arabica babban van jelen, lehetővé tette az arabica és a robusta két kivont lipidfrakciójának megkülönböztetését 4,9 és 7,5 tömegszázalék közötti kimutatási határ mellett. Minél magasabb a telítetlen zsírsavakban természetesen gazdagabb robusta tartalma, annál nagyobb az 1665 cm^{-1} -nél (6006 nm) lévő csúcs eltolódása.

A differenciális elektronikus orr-ot Brudzewski (2012) és munkatársai alkalmazták a 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 és 90% robustával hamisított arabica kávé elemzésére. Az elfogadott 30-szoros keresztvalidációs modell 0,21%-os átlagos hibával lehetővé tette az összes keverék felismerését.

Pizarro és munkatársai (2007) a közeli infravörös spektroszkópiát (NIRS) többváltozós kalibrációs módszerekkel kombinálva alkalmazták a pörkölt kávéminták robusta tartalmának kimutatására és számszerűsítésére. 88 száraz kávémintát használtak különböző termőterületekről, amelyeket különböző pörkölési körülmények között dolgoztak fel. Ennek a módszernek a sikere azonban nagymértékben függ azoktól a jel-előfeldolgozási módszerektől, amelyeket nem a kívánt paraméter, hanem a kísérleti vagy mintakörülmények változása miatti spektrális változás minimalizálására alkalmaznak.

Ahogy a felsorolt kísérleteken is látszik, a kávéhamisítás elemzését főként a kávébabokra és a kávéőrleményekre végezték el, és csak néhány tanulmány használta a kávé vizes oldatát. Suhandy és Yulia kutatásuk során 10-60% robustával hamisították meg az arabica mintákat, majd vizes kivonatot készítettek belőle. A vizes minták spektrális adatait UV-látható spektroszkópiával kapták 200-400 nm tartományban. Az eredmények azt mutatták, hogy a kiválasztott részintervallumokat használó kalibrációs modell (iPLS modell) javíthatja a teljes spektrumot (FS-PLS) használó kalibrációs modell előrejelzési teljesítményét (Suhandy és Yulia, 2017).

Aouadi és munkatársai (2022) kutatásuk során őrölt és folyékony kávéminták hamisítását vizsgálták közeli infravörös spektroszkópiával. Az arabica kávémintákat különböző mennyiségű robusta fajtával hamisították meg. A kemometriai spektrumanalízis alkalmasnak bizonyult a vizsgált minták megkülönböztetésére és a hozzáadott robusta koncentrációk hatékony becslésére. A robusta-arabica arányt $0,9\text{ R}^2\text{CV}$ értékkel becsülték meg a folyékony formában. Az Aquagrams eredmények kihangsúlyozták a két kávéfajta és a hozzájuk tartozó

keverékek sajátosságait. Az arabica kávé erősen hidrogénkötött vízre jellemző spektrális mintázat jellemezte, míg a nagyobb robusta tartalmú kávék a gyengébb hidrogénkötésű vízre jellemző struktúrát mutattak.

3.5.1. A közeli infravörös spektroszkópia (NIRS)

Az élelmiszerhamisítás meghatározására az infravörös spektroszkópiát kiterjedten használják. A közeli infravörös spektroszkópia (NIRS) egy vibrációs spektroszkópiás technika. A módszer igencsak gyors, mert az elektromágneses hullámok (az infravörös fény) sebességével mér, és roncsolásmentes, mert a használt elektromágneses hullámok nem károsítják az anyagot (Balázs és munkatársai, 2011).

Az infravörös spektroszkópia méri a molekulák rezgési és forgási állapotában bekövetkező változásait, amelyek információt nyújtanak az anyag szerkezetéről. A rezgési energia változásait az infravörös fény elnyelése okozza, amelynek 2500–15000 nm között van a hullámhossztartománya. Az infravörös (IR) transzmisszióban működő készülékek az 5700–9600 nm közötti tartományban működnek, míg a közeli infravörös spektroszkópia (NIRS) 750–2500 nm hullámhossztartományban vizsgálja a mintákat (Csapó és munkatársai, 2020).

A közeli infravörös (near infrared) tartományban az anyagok összetételüktől függően nyelik el, verik vissza, illetve engedik át a különböző hullámhosszúságú sugárzásokat, amely a módszer alapját képezi. A kapott reflexiós, ill. transzmissziós spektrum alapján az egyes összetevők mennyiségi meghatározása lehetségessé válik (Balázs és munkatársai, 2011).

3.5.2. Az aquaphotomics

Az aquaphotomics mint tudományt a közeli infravörös spektroszkópia által biztosított alapokra fektették (Tsenkova, 2009). Az aquaphotomics egy fiatal tudományág, amely a víz molekuláris hálózatának innovatív ismeretére épül. A technika a vizet vagy vizes oldatba vitt rendszerek és az elektromágneses sugárzás (fény) következtében megfigyelhető kölcsönhatásokat vizsgálja (Muncan és Tsenkova, 2019).

A nagy hidrogénkötési kapacitásnak köszönhetően a vízmolekulák rendkívül érzékenyek a rendszerben végbemenő bármilyen változásra. Az erősen vizes rendszerekben, különösen a biológiai rendszerekben, a víz a legnagyobb mennyiségben előforduló molekula (Muncan és Tsenkova 2019). A közeli infravörös spektroszkópiában az egyik fő akadályozó molekula, a víz, mert jelentős fényelnyelése miatt a mintaspektrumot megváltoztatja és abszorpciós sáveltolódást okozhat (Jamrógiewicz, 2012).

A víz molekuláris szinten kollektív tükörként viselkedik – spektruma a változásokat minden belső és környezeti zavarra adott válaszként ábrázolja. Az úgynevezett „víz-tükör megközelítés” (Water Mirror Approach) alkalmazásával a vizes rendszerekben akár néhány nagyságrenddel kisebb mennyiségben jelen lévő komponensek kimutatása is megvalósítható. Az ilyen vizes rendszerek sokváltozós és bonyolult spektrumába rejtett információk kinyeréséhez speciális adatelemzésre van szükség. Az aquaphotomics bővíti a NIR spektroszkópiában alkalmazott sokváltozós adatelemzési módszereket (Muncan és Tsenkova, 2019).

Összegezve, a NIR spektroszkópia és az aquaphotomics alkalmazása jó alternatívát jelenthet a hagyományos analitikai módszerek hátrányainak kiküszöbölésére (Tjandra Nugraha és munkatársai, 2021). Legnagyobb előnye, hogy roncsolásmentesen képes kiértékelni a vizes rendszereket, ami a biológiai rendszerek feltárása szempontjából különleges jelentőséggel bír. Az aquaphotomics multidiszciplináris tudományterületté nőtte ki magát, amely számos kutatási területet ölel fel (Muncan és Tsenkova 2019).

3.5.3. Kemometriai módszerek

A közeli infravörös spektroszkópiával mért adatokból a kémiai összetételre vonatkozó információk kinyeréséhez speciális matematikai eszközökre, úgynevezett kemometriára van szükségünk (Aouadi és munkatársai, 2020).

A kemometria fogalmát Mcgrath és munkatársai (2018) az alábbiak szerint definiálták: „A kemometria matematikai és statisztikai modellezést használ a rendkívül összetett adatokon belüli minták és kapcsolatok felismerésére, és használható analitikai paraméterekké alakítására”. A kemometria eleve interdiszciplináris tudomány, amely főleg matematikai módszereket, például többváltozós statisztikát használ a kémiai, fizikai vagy érzékszervi tulajdonságok előzetes ismeretével kombinálva. Ezeket az eszközöket feltáró elemzésre, osztályozásra és kvalitatív információk előrejelzésére használják (Zhong, 2019).

Az egyik leggyakrabban használt feltáró technika a spektroszkópiában a főkomponens-elemzés (PCA), amelyet az adatelemzés korai szakaszában használnak. Célja, hogy meghatározza a minták közötti lehetséges kapcsolatot (Tsenkova és munkatársai, 2018). További gyakran alkalmazott módszerek közé sorolható a diszkriminanciaanalízis (DA), a parciális legkisebb-négyzetek diszkriminancia elemzése (PLS-DA) melyeket minőségi elemzésekre, és a parciális legkisebb-négyzetek regressziója (PLSR), amelyek mennyiségi paraméterek meghatározására alkalmazhatóak (Aouadi és munkatársai, 2020).

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. A vizsgált minták

Méréseimhez Brazíliából (ARA1), Kolumbiából (ARA2) és Etiópiából (ARA3) származó *Coffea arabica* kávé, valamint Vietnámból (ROB1), Ugandából (ROB2) és Indiából (ROB3) származó *Coffea canephora* var. *robusta* francia pörkölésű, őrölt kávémintákat használtam. A kávémintákat a Bourbon café (Tahitótfalu) bocsátotta rendelkezésemre.

A hamisított kávékeverékeket a tiszta kávé komponensek párba állításával állítottam össze, összesen háromféle keverék csoportot kialakítva: Mix1 (ARA1+ROB1), Mix2 (ARA2+ROB2) és Mix3 (ARA3+ROB3). Az egyes hamisított kávékeverékek az arabika mellett 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20 és 35% w/w robustát tartalmaztak. A 35%-os hamisítás az a küszöb, amely felett a robusta hozzáadása érezhetően befolyásolhatja a kávé aromáját (Assis és munkatársai, 2018). A hamisított minták mellett készítettem 100% arabica kávé és 100% robusta kávé tartalmazó mintákat is. Továbbá, minden minta három párhuzamos mintaelőkészítéssel került elkészítésre.

Az első mintaelőkészítés a kávéőrlemények keverésével előállított kávéitalok, a második mintaelőkészítés a lefőzött kávék keverésével kapott kávéitalok és végül a harmadik mintaelőkészítés során a kávéőrleményeket vizsgáltam.

4.1.1. A kávéőrlemények keverésével előállított kávéital minták előkészítése

Az második mintaelőkészítés során a keverési arányoknak megfelelően összeállítottam a kávékeverékeket az őrölt kávémintákból. Ezek után elkészítettem a minták vizes kivonatait úgy, hogy 8 g kávéhoz 100ml forráspontra melegített desztillált vizet öntöttem. Öt perc elteltével a mintákat 25 µm-es pórusméretű Whatman szűrőpapírral leszűrtem. A kapott kivonatokat az elemzés előtt szobahőmérsékletre (25°C) hűtöttem. Minden mintából három párhuzamost készítettem. A kávéminták láthatók a 3. ábrán szűrés előtt, majd a már leszűrt kávéminták.



3. ábra: balra: a kávéminták szűrés előtt, jobbra: a leszűrt kávéminták

4.1.2. A lefőzött kávék keverésével előállított kávéital minták előkészítése

Méréseimhez az egyes tiszta kávémintákból (arabika és robusta) analitikai mérlegen 16,00 g-ot mértem be, majd 200 ml desztillált vízzel egy mokkafőzőben (SZARVASI 601 Kotyogós kávéfőző) indukciós főzőlapon (Sencor) 180°C-os hőmérsékleten lefőztem a kávékat. Miután lefőztem a tiszta kávémintákat, elkészítettem a különböző százalékosan robustával hamisított kávékeverékeket. A kávéitalok bemérését pipettával végeztem el, mindegyik minta össztérfogata 10 ml volt. Három párhuzamos mintát készítettem minden egyes kávékoncentráció-szinthez. A kapott kivonatokat az elemzés előtt szobahőmérsékletre (25°C) hűtöttem. A keverékek arányát tömegszázalékosan és a bemért mintamennyiségeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: A kávékeverékek tömegszázalékos, illetve mennyiségi összetétele

Robusta tartalom (%)	Arabika tartalom (%)	Robusta tartalom (ml)	Arabika tartalom (ml)
0	100	0	10
0,5	99,5	0,05	9,95
1	99	0,1	9,9
2	98	0,2	9,8
3	97	0,3	9,7
5	95	0,5	9,5
10	90	1	9
20	80	2	8
35	65	3,5	6,5
100	0	10	0



4. ábra: balra: a bemért őrölt kávéminták, jobbra: a lefőzött, összekevert kávékeverékek

4.1.3. A kávéőrlemény minták előkészítése

Az első mintaelőkészítés során a keverési arányoknak megfelelően összeállítottam a kávékeverékeket az őrölt kávémintákból úgy, hogy az össztömegük 10 g legyen, amelyet egy analitikai mérlegen mértem be.

4.2. Mérési módszerek

Munkám során a közeli infravörös spektroszkópiát alkalmaztam az autentikus és a hamisított kávéminták elemzésére. A folyadék mintáim méréseit az XDS gyors folyadékanalizátor modullal ellátott asztali spektrofotométerrel (Metrohm AG, Herisau, Svájc) végeztem el, 1 mm úthosszúságú küvettát és transzmissziós mérési elrendezést alkalmazva. A kávéőrlemények méréséhez a MetriNIR (MetriNIR Kutató Fejlesztő Kft., Budapest, Magyarország) reflexiós elrendezésű asztali spektrofotométert használtam.

4.2.1. Közeli infravörös spektroszkópiás (NIRS) XDS gyors folyadékanalizátor

A hamisított kávéitalok közeli infravörös spektroszkópiás méréseit az XDS gyors folyadékanalizátor segítségével hajtottam végre, amely az 5. ábrán látható. A vizsgálat során a NIR sugárzás áthaladt a kávéoldaton, mielőtt elérte a detektort. Ezt a mérési technikát transzmisszióknak nevezik.



5. ábra: Közeli infravörös spektroszkópiás (NIRS) XDS gyors folyadékanalizátor

Az adatok gyűjtéséhez az XDS-be beépített nagy teljesítményű szoftvert, a Vision Air (Version: Vision 4.1) szoftvert használtam, amely egyben vezérli is a műszert. Az adatok gyűjtése a 400-2500 nm hullámhossztartományban történt, de a statisztikai kiértékelésnél csak az 1300-1600 nm hullámhossztartományon dolgoztam. A kávéitalok esetében a

spektrumfelvétel transzmissziós módban történt és mindegyik mintából három egymást követő spektrumot rögzítettem.

A mérések során esetlegesen változó környezeti paraméterek, mint a hőmérséklet és a páratartalom monitorozására egy USB DL-120 TH Voltcraft páratartalom/hőmérséklet adatgyűjtőt használtam, amely az 6. ábrán látható.



6. ábra: DL-120 TH Voltcraft adatgyűjtő

Minden mintamérés előtt a küvétát kétszer desztillált vízzel öblítettem át. A minta mérésekor a kávémintával kétszer átöblítettem a küvétát, majd kb. 0,4 ml kávémintával töltöttem meg az 1 mm-es kvarcküvétát. Az XDS három egymást követő felvételt készített minden egyes mintáról. A kísérletet desztillált vízzel kezdtem meg, majd minden 10. minta is desztillált víz volt.

4.2.2. MetriNIR asztali reflexiós spektrofotométer

A hamisított kávéőrlemények közeli infravörös spektroszkópiás méréseit az asztali MetriNIR reflexiós közeli infravörös spektrofotométerrel hajtottam végre, amely a 7. ábrán látható. A kávéőrlemények esetében a spektrumfelvétel a diffúz reflexiós módban történt és mindegyik mintából három egymást követő spektrumot rögzítettem.



7. ábra: MetriNIR asztali reflexiós spektrofotométer

Az adatok gyűjtéséhez a műszerhez tartozó szoftvert a MetriSoft-ot (Version: 0.9.0.394) használtam, amely irányította a készüléket. Az adatok gyűjtését a 740-1700 nm hullámhossztartományban végeztem, de a statisztikai kiértékelésnél csak az 1300-1600 nm

hullámhossztartományon dolgoztam. A mérések során esetlegesen változó környezeti paraméterek, mint a hőmérséklet és a páratartalom monitorozására egy USB DL-120 TH Voltcraft páratartalom/hőmérséklet adatgyűjtőt használtam itt is, amely az 6. ábrán látható.

Minden mintamérés előtt a küvétát kétszer desztillált vízzel öblítettem át, majd szárazra töröltem. A minta mérésekor a kávémintával megtöltöttem az üvegküvétát úgy, hogy az egész üvegfelületet lefedte a kávéőrlemény. Három egymást követő felvételt készítettem minden egyes mintáról. A kísérletet desztillált vízzel kezdtem meg, majd minden 10. minta is desztillált víz volt.

4.3. Az adatok elemzéséhez felhasznált statisztikai módszerek

Az eredmények kiértékeléséhez az R-project szoftvert (verzió: 4.0.4) (The R Foundation for Statistical Computing, Bécs, Ausztria) használtam, valamint az adatelemzést az aquap2 bővítménycsomag segítségével végeztem el (Pollner és Kovács, 2016).

Az eredményeimet kiválasztott spektrumtartományon értékeltem, amely 1300-1600 nm-es tartomány volt, amely a víz első felharmónikus, pontosabban az OH kötése első felharmónikus tartománya (Kovács és munkatársai, 2015). Mivel elsősorban a kávéitalokra fókuszáltam, ezért választottam ezt a hullámhossztartományt.

A NIR spektroszkópiával rögzített többváltozós adatok elemzésének első lépésként vizuális vizsgálatot végeztem, mivel ez információt szolgáltat a kiugró értékekről és a szükséges előkezelési módszerekről, valamint csökkenti az esetleges zavaró hatásokat.

A NIR spektrumban keletkezett zaj, -valamint esetleges alapjel és meredekség változások csökkentésére különböző függvény transzformációs műveleteket alkalmaztam. Az alábbi műveleteket alkalmaztam: Savitzky-Golay simítást (SG) másodrendű polinommal és 19, valamint 17 spektrum pontot használva (Savitzky és Golay, 1964), többszörös szóródási korrekciót (MSC: Multiplicative Scatter Correction), standard normál változót (SNV: Standard Normal Variate), detrendet és deriválást (1. és 2. derivált).

Munkám során mindegyik kiértékelés során elvégeztem minden simítás és előkezelés kombinációját, de TDK munkámban csak a legjobb eredményeket közöltem az Eredmények és kiértékelésük című fejezetben.

4.3.1. Főkomponens elemzés (PCA)

A többváltozós statisztikai módszerek közül elsőként a főkomponens elemzést használtam. A főkomponens elemzés (PCA) egy dimenzióredukciós módszer, amely a kiindulási

adatmátrixot redukálja a teljes mátrixot leíró kisebb számú háttérváltozókra, főkomponensekre. A kialakult sokdimenziós térben olyan irányokat határoz meg, ahol a legnagyobb variancia. Az elemzés során létrehoztam az úgynevezett „score” ábrákat, amelyek a mérési pontokat szemléltetik úgy, hogy az egymáshoz hasonló mérési pontok egymáshoz közel helyezkednek el, míg az eltérő eredményű minta csoportok távolabb esnek, amellyel egy mintázat rajzolódik ki az egyes minták között. Minden „score” ábrához tartozik egy úgynevezett „loadings” ábra is, amellyel megfigyelhető, hogy mely hullámhosszoknak volt a legnagyobb hatásuk az adott főkomponens kialakításában (Aouadi és munkatársai, 2022).

4.3.2. Lineáris diszkriminancia analízis (LDA)

A Lineáris diszkriminancia analízis (LDA) egy felügyelt módszer, amely során a vizsgált mintákat osztályokba tartozása alapján végeztem el az elemzéseket. Az adatkészletet egy kalibrációs készletre (adatok kétharmada) és egy validációs halmazra (adatok egyharmada) osztottam. A modelleket háromszoros keresztvalidációval validáltam, úgy, hogy a kalibrációs készleten történt a modellépítés, a validációs halmazon pedig a validálás. Ezt háromszori ismétléssel végeztem el, hogy minden eset legalább egyszer szerepeljen a modellépítésben és a validálásba. A validálás során az azonos minták ismételt spektrumai nem kerültek felosztásra a kalibrációs és a validációs mintaszettek között. Az elemzések során az autentikus esetében a fajta és eredet, míg a keverékek esetében a hamisítási koncentrációt használtam osztályváltozónak. A modellépítés hatékonyságát az átlagos felismeréssel, és a validációt az átlagos előrejelzéssel jellemeztem (Aouadi és munkatársai, 2022). Munkám során a mérési eredmények mind együttesen, mind mixenként is vizsgálatra kerültek.

4.3.3. Parciális legkisebb négyzetek módszere (PLSR)

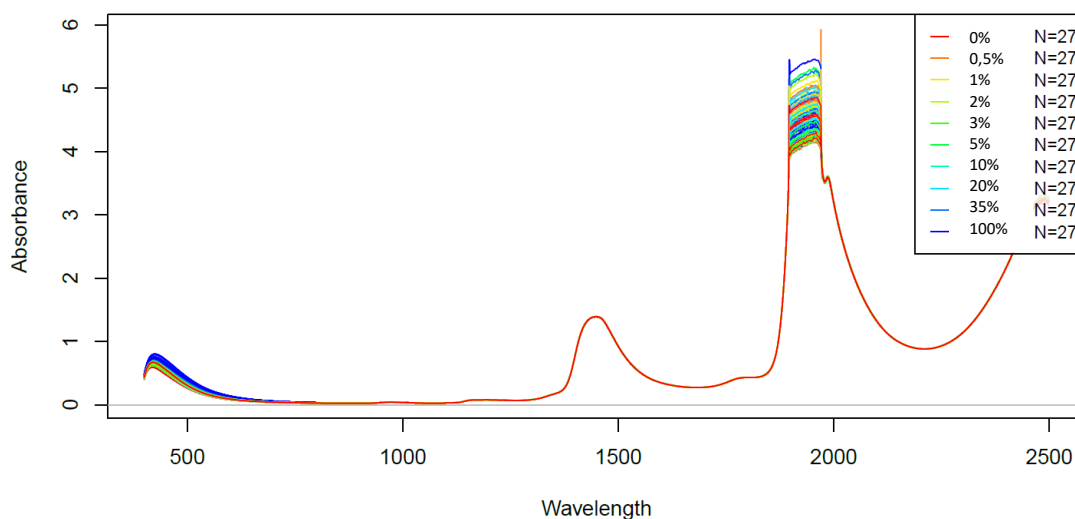
Parciális legkisebb négyzetek regressziót (PLSR) alkalmaztam a minták hamisítási koncentrációjának becslésére. A PLS az egymást követő ortogonális faktorok kiválasztásával a függő és független változók közötti összefüggést keresi. A PLS modellek kiértékelése a determinációs együttható (R^2) és az átlagos négyzetes eltérés (root mean square error, RMSE) kiszámításával történt mind a kalibráció, mind a keresztvalidáció esetén. A predikációs modelleket egy csoport elhagyásával validáltam. A determinációs együttható (R^2) értéke megmutatja a modell illeszkedésének szorosságát, míg az átlagos négyzetes eltérés a modell becslési pontosságát mutatja meg. Minél közelebb van R^2 az 1-hez és minél alacsonyabb az RMSE értéke, annál pontosabb a modell (Næs és munkatársai, 2002). Munkám során a mérési eredmények mind együttesen, mind mixenként is vizsgálatra kerültek.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

Az alábbi fejezetben foglaltam össze a közeli infravörös spektroszkópiás vizsgálatok eredményeit a különböző mintaelőkészítési módszerekkel, mind a MetriNIR, mind az XDS gyors folyadékanalizátor által mért eredményeket. Először a kávéitalok nyers spektrumait, majd a vizsgált tartomány spektrumait mutatom be. Ezek után ismertetem az egyes kávékeverékek statisztikai elemzéseinek eredményeit.

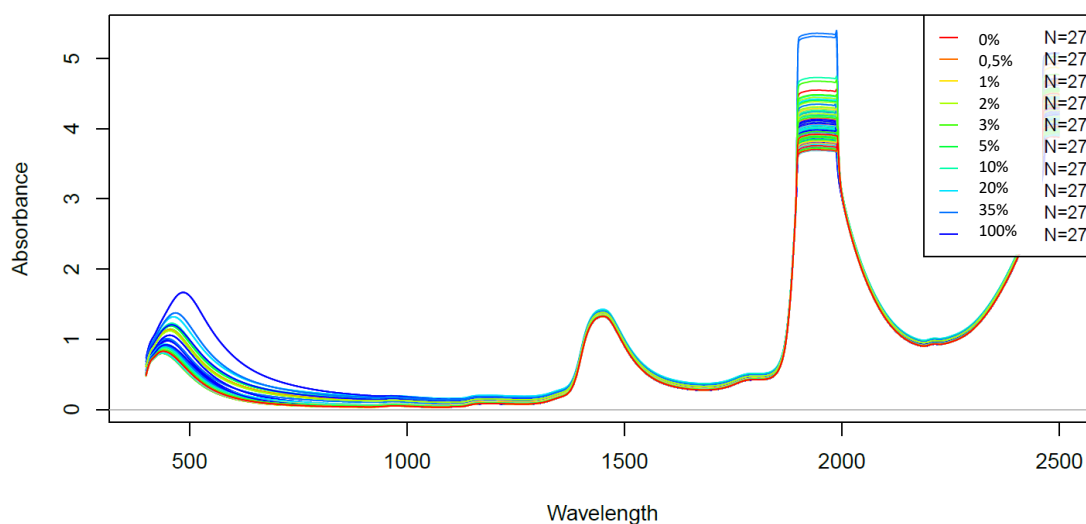
5.1. A nyers spektrumok bemutatása

Az XDS mérőműszerrel mért nyers spektrumokat a teljes mért hullámhosszon, azaz 400-2500 nm-ig, a különböző mintaelőkészítésekkel az alábbi ábrákon mutatom be. A 8. ábrán a kávéőrlemények keverésével előállított kávéitalok, míg a 9. ábrán a lefőzött kávék keverésével előállított kávéitalok spektrumai láthatók. A két különböző vizes oldatú mintaelőkészítés hasonló lefutású spektrumokat eredményezett. Mindkét ábrán jól látható az első felharmonikus tartománya az OH kötésnek (1300-1600 nm), amelyet vízcsúcsnak is neveznek, mivel a kávéminták vizes oldatban vannak, és 970 nm-nél a második felharmonikus csúcs (Weyer, 2007). Munkám során az első felharmonikus tartományban elemeztem, mert ez a legnagyobb információt tartalmazó tartomány.



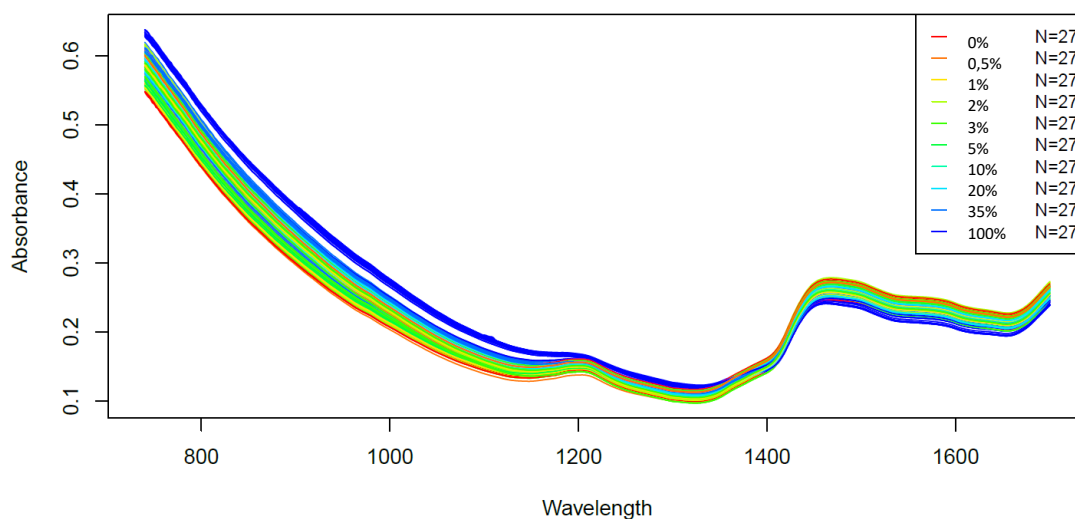
8. ábra: Kávé italok XDS műszerrel mért nyers közeli infravörös spektrumai a 400-2500 nm közötti tartományban, N=270 (kávéital, a kávéőrlemények keverésével)

Mind a 8. és a 9. ábráról elmondható, hogy kb. 1850 nm-től az eredményeket nem lehet elemezni, mert olyan nagy elnyeléssel rendelkezik, hogy nem képes érzékelni a detektor. Vizes oldatoknál nem is szokták már használni a spektrum ezen szakaszát, ezért az elemzések során 1600 nm-ig vizsgáltam az eredményeket.



9. ábra: Kávé italok XDS műszerrel mért nyers közeli infravörös spektrumai a 400-2500 nm közötti tartományban, N=270 (kávéital, a lefőzött kávék keverésével)

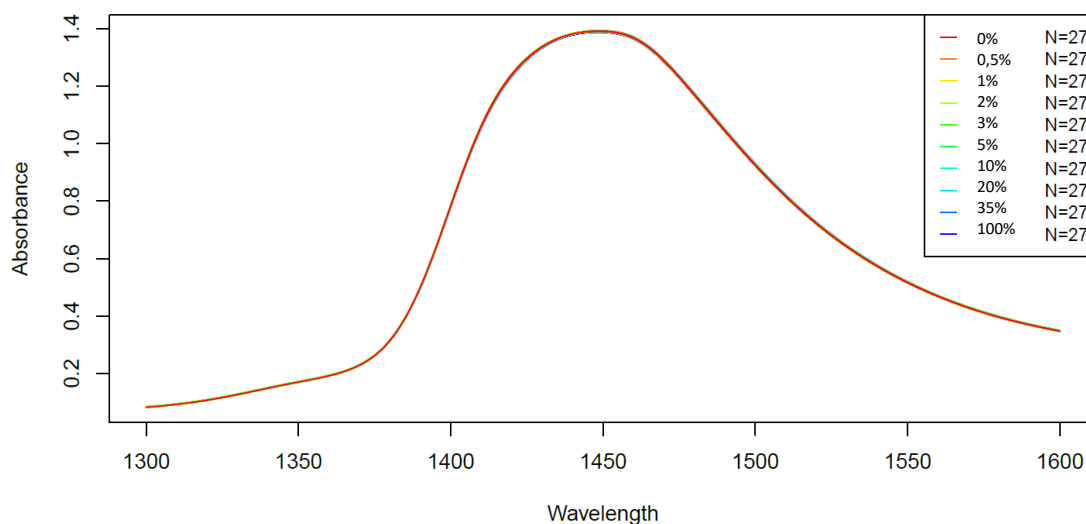
A MetriNIR mérőműszerrel mért kávéőrlemények nyers spektrumát a teljes mért hullámhosszon, 740-1700 nm-ig a 10. ábrán mutatom be. Jól látható, hogy a különböző fajtájú minták spektrumai elkülönülő tendenciát mutatnak.



10. ábra: Kávéőrlemények MetiNIR műszerrel mért nyers közeli infravörös spektrumai a 740-1700 nm közötti tartományban, N=270 (kávéőrlemények)

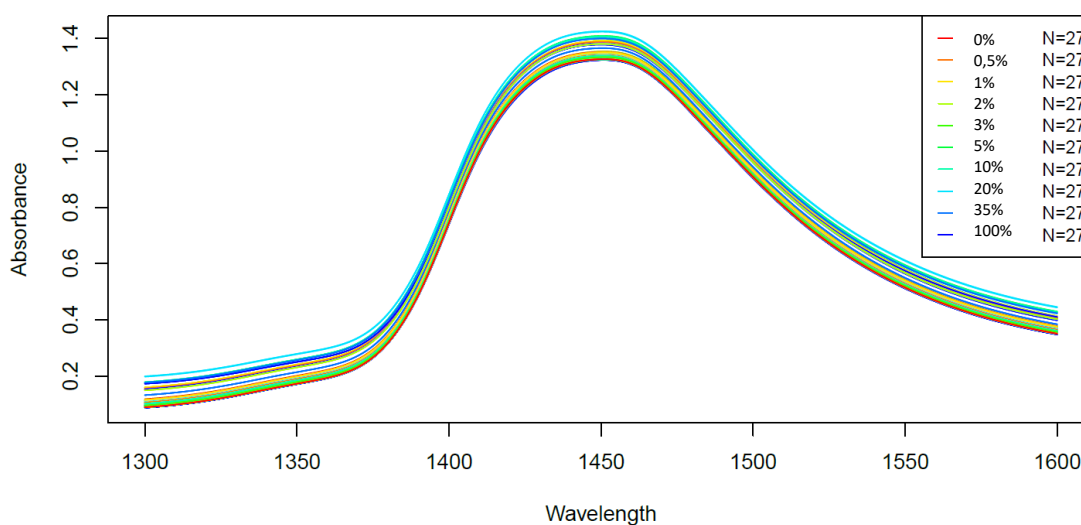
5.1.1. A vizsgált tartományban (1300-1600 nm) mért spektrumok bemutatása

A 11. ábrán az XDS műszerrel mért szűkített tartományú spektrumok láthatóak az 1300-1600 nm hullámhossztartományon a kávéőrlemények keverésével kapott kávéitalokra, amely a továbbiakban a statisztikai elemzésekhez felhasznált tartomány.



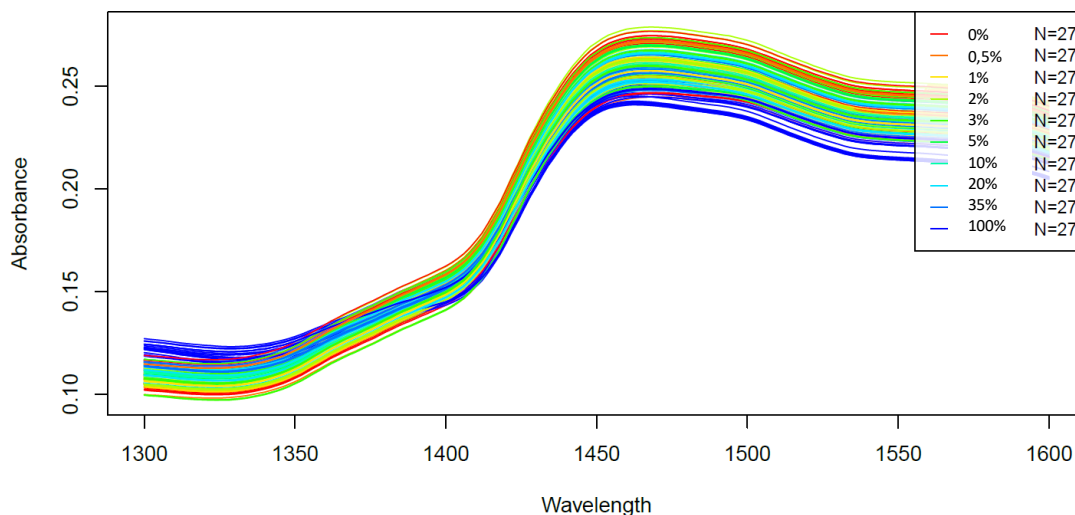
11. ábra: Kávé italok XDS műszerrel mért nyers közeli infravörös spektrumai az 1300-1600 nm közötti tartományban, N=270 (kávéital, a kávéőrlemények keverésével)

A 12. ábrán a lefőzött kávék keverésével kapott kávéitalok szűkített tartományát ábrázoltam az 1300-1600 nm-es tartományon. Mindkét ábráról elmondható, hogy az első felharmonikus csúcs 1450 nm-nél jól látható, amely bizonyítja, hogy ezen a tartományon érdemes a további statisztikai elemzést elvégezni.



12. ábra: Kávé italok XDS műszerrel mért nyers közeli infravörös spektrumai az 1300-1600 nm közötti tartományban, N=270 (kávéital, a lefőzött kávék keverésével)

A 13. ábrán a kávéőrlemények szűkített spektrumai láthatók az 1300-1600 nm hullámhossztartományban. Az ábrán jól látható, hogy a különböző koncentrációjú minták spektrumai elkülönülő tendenciát mutatnak, de 1450 nm-nél itt is látható mindegyik mintánál a csúcs.



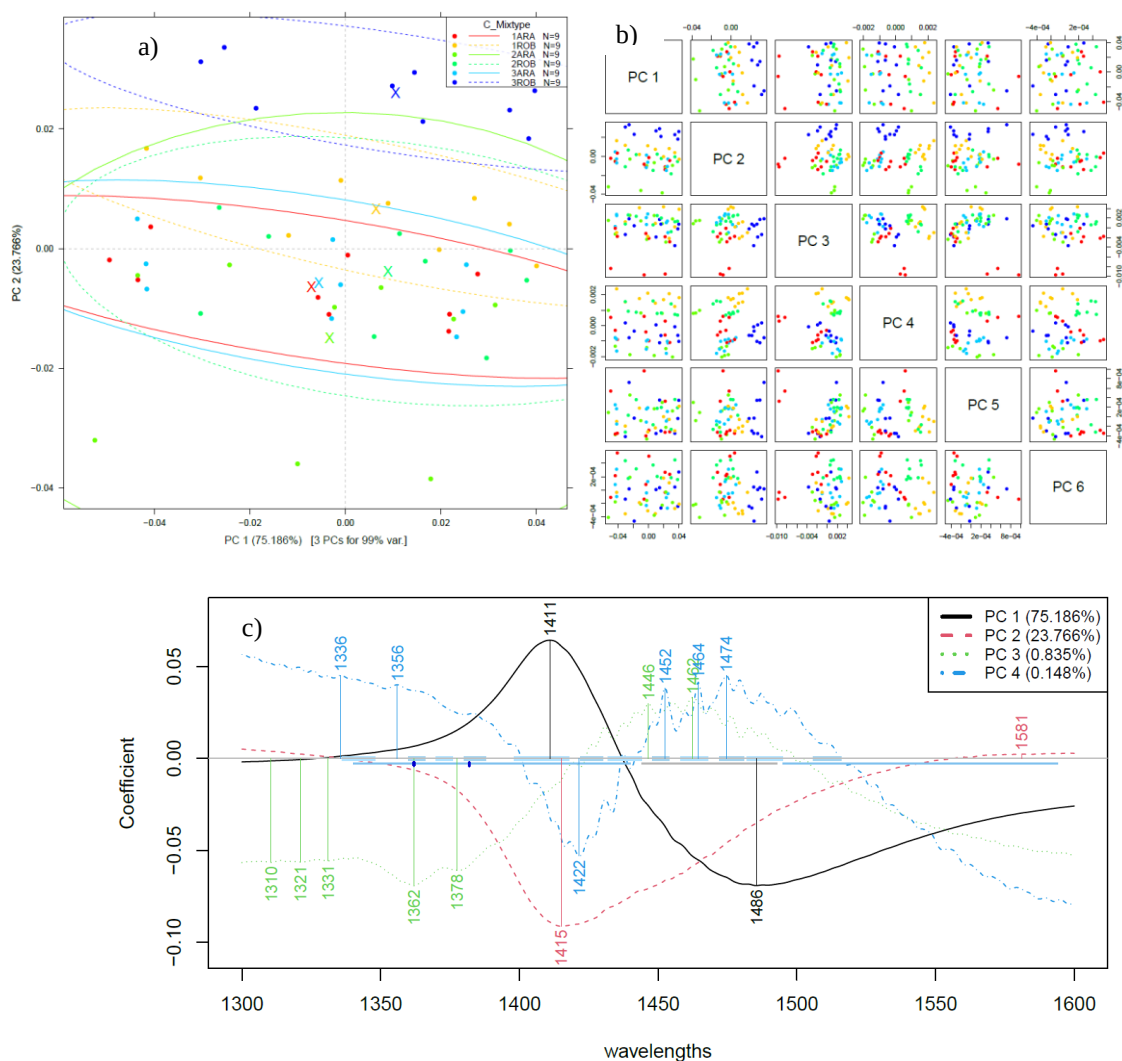
13. ábra: Kávéőrlemények MetiNIR műszerrel mért nyers közeli infravörös spektrumai az 1300-1600 nm közötti tartományban, N=270 (kávéőrlemények)

5.2. A tiszta kávéitalok és őrlemények (arabika, robusta) statisztikai elemzésének eredményei

Ebben a fejezetben csak a tiszta kávéitalokat és kávé őrleményeket (arabika és robusta) vizsgáltam a különböző földrajzi területekről, amelyben arra voltam kíváncsi, hogy mennyire különíthetők el egymástól az egyes területek kávémintái a különböző mintaelőkészítések során azok közeli infravörös spektrumaik alapján.

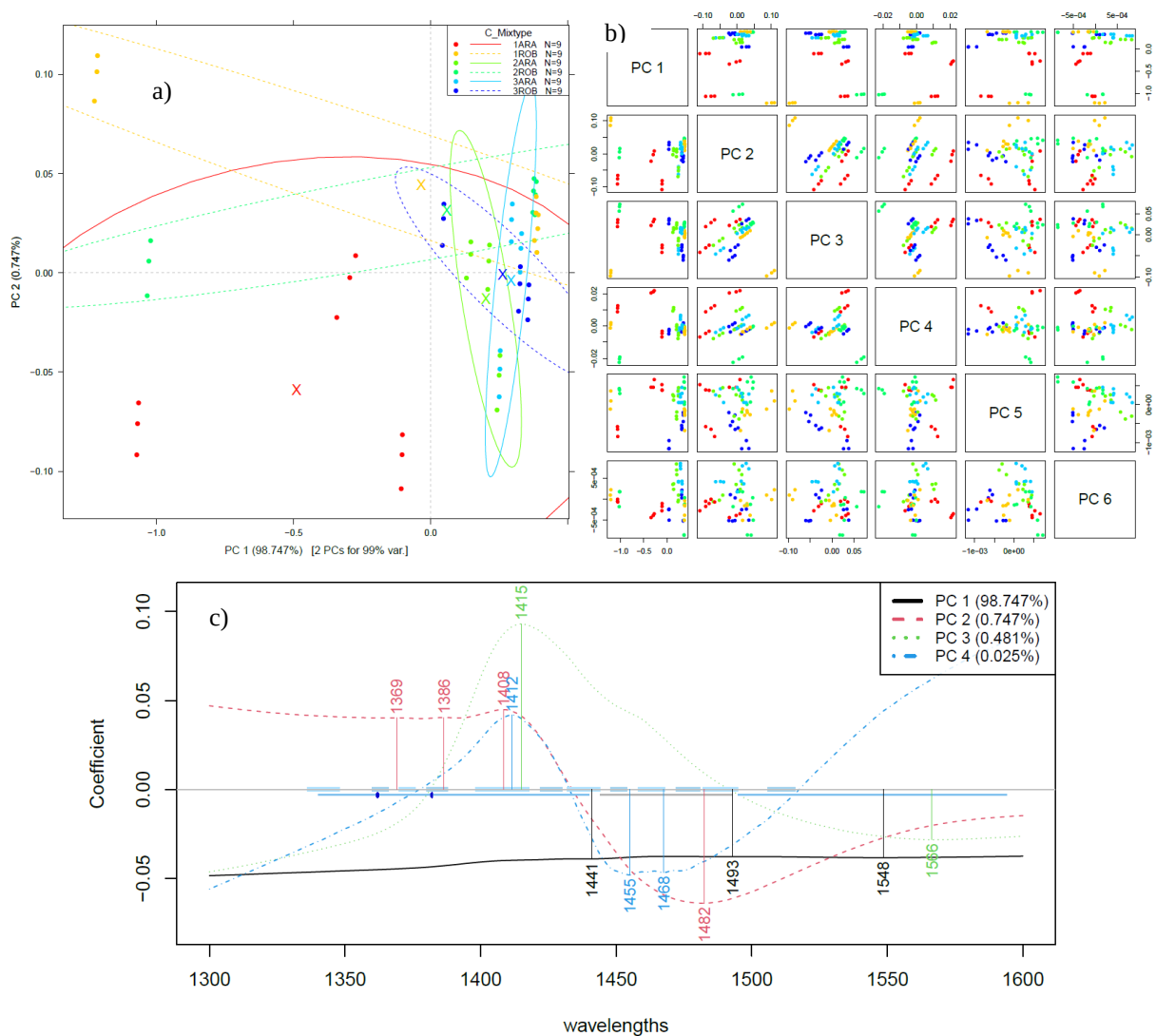
5.2.1. Tiszta kávéitalok és őrlemények főkomponens elemzés (PCA) eredményei

Elsőként, a tiszta kávéőrlemények leforrázásával kapott kávéitalok XDS műszerrel vizsgált nyers főkomponens elemzésének (PCA) eredményeit mutatom be a 14. ábrán. Az egyes színek a különböző földrajzi területről származó kávémintákat jelölik. A 14. ábra a) részén, a PCA „scores” ábrán látszik, hogy az indiai robusta kávé csoportja jól elkülönül a többi fajtától mind az arabica, mind a másik két robusta minták adatpontjaitól, de leginkább az etiópiai arabica mérési pontjaitól, azonban a többi fajtájú kávé csoportja nem különül el egyértelműen egymástól a PC1 és PC2 főkomponens térképen. A 14. ábra b) részén látható, hogy a leginkább az első és második főkomponens összevetésével különültek el leginkább a különböző földrajzi területről származó kávéminták csoportjai. A 14. ábra c) részén, a loadings ábrán láthatók a spektrumok, amelyek alapján megállapítható mely tartománynak van a legnagyobb szerepe az egyes kávéital minták elkülönítésében. Az 1400-1500 nm közötti tartományban lévő hullámhosszok voltak a dominánsak ezeknek a mintáknak a kialakításában ezen a mintaelőkészítésen.



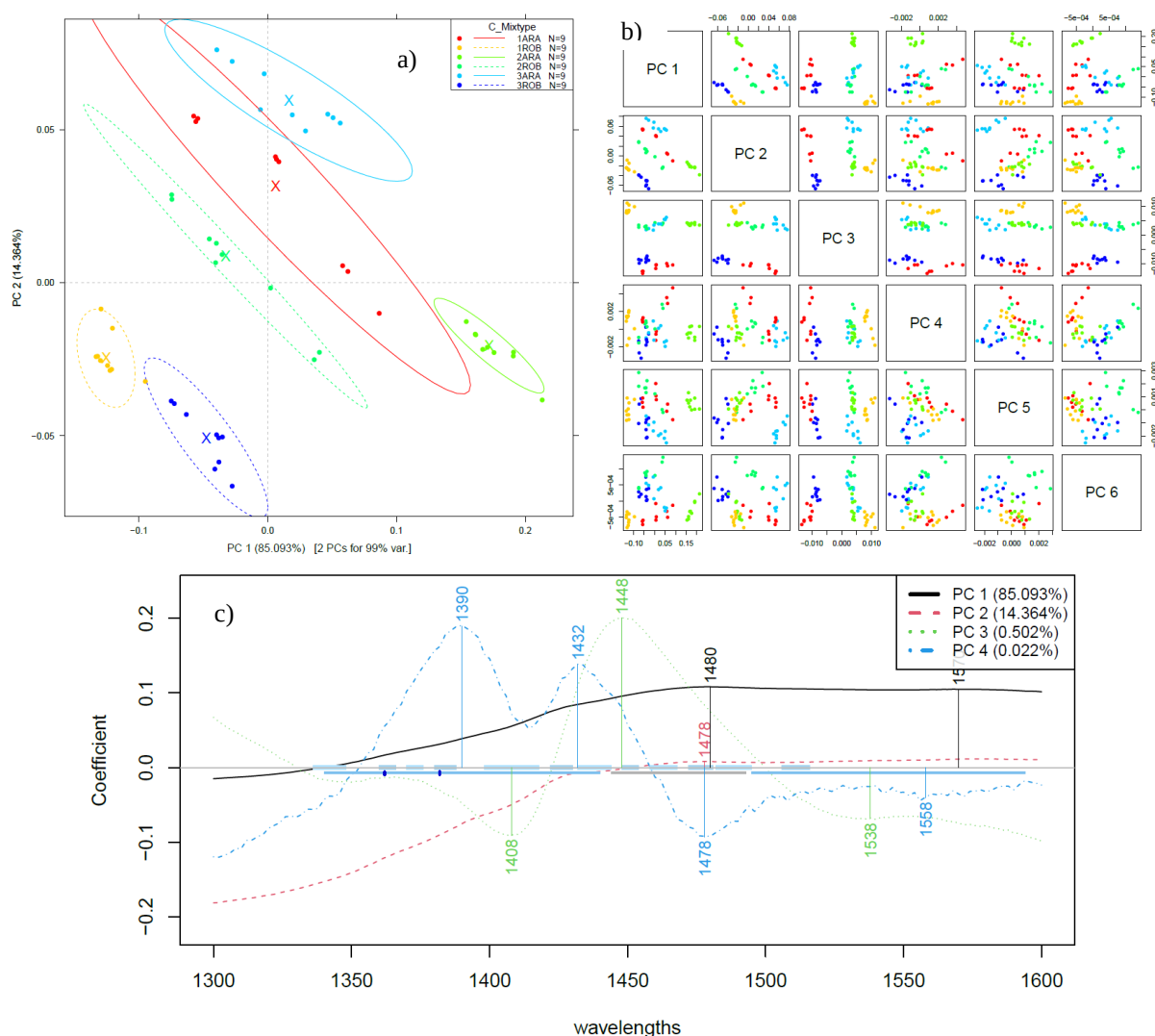
14. ábra: Tiszta arabika és robusta kávéitalok XDS műszerrel mért nyers spektrumain végzett PCA eredményei az 1300-1600 nm-es tartomány esetében, a) PC1-PC2 score ábra; b) PC1-PC6 score ábrák c) loadings vektorok, N=54 (kávéőrlemények leforrásával kapott kávéitalok)

A 15. ábrán a moka-főzőben lefőzött kávéitalok XDS műszerrel mért nyers spektrumain végzett PCA elemzés eredményei láthatók. Az egyes színek a különböző földrajzi területről származó kávémintákat jelölik, csak úgy, mint az előző ábra esetében. A 15. a) ábrán, a PCA „scores” ábrán látszik, hogy az egyes minták csoportjai nem különülnek el egymástól és mintázat sem igazán látható. A 15. ábra b) részén látható, hogy a második és negyedik főkomponens összevetésével különültek el leginkább a különböző földrajzi területről származó kávéminták csoportjai. Ezen PCA ábrához tartozó loadings ábrán, a 15. c) ábrán látható, hogy az első főkomponens (PC1) nem halad át az x tengelyen, amely a spektrum alapjel eltolódására utal. Ennek kiküszöbölése érdekében a későbbiekben adat előkezelést kell alkalmazni.



15. ábra: Tiszta arabika és robusta kávéitalok XDS műszerrel mért nyers spektrumain végzett PCA eredményei az 1300-1600 nm-es tartomány esetében, a) PC1-PC2 score ábra; b) PC1-PC6 score ábrák c) loadings vektorok, N=54 (mokkafőzőben lefőzött kávéitalok)

A 16. ábrán a kávéőrlemények MetriNIR műszerrel vizsgált nyers spektrumain készített főkomponens elemzés (PCA) eredményeit mutatom be. Az egyes színek a különböző földrajzi területről származó kávémintákat jelölik, csak úgy, mint az előző ábrák során. Az őrlemények vizsgálata során, a 16. ábra a) részén jól látszik, hogy minden robusta kávé csoportja jól elkülönült az arabica fajták mérési pontjaitól, és a különböző földrajzi területről származó robusták csoportjai egymástól is elkülönültek, amely az ábrán a sárga (1ROB), a sötét zöld (2ROB) és a sötét kék (3ROB) szín. Az arabica fajtáknál a brazil (piros) teljesen elkülön a kolumbiaitól (világos zöld), de nem annyira különbözik az etiópiaitól (világos kék). A 16. ábra b) részén látható, hogy a leginkább az első és második főkomponens összevetésével különültek el a különböző földrajzi területről származó kávéminták csoportjai. A 16. c) ábrán látható, hogy a PC1 esetében a legnagyobb szerepe az 1400-1500 nm közötti tartománynak volt.



16. ábra: Tiszta arabika és robusta kávéőrlemények MetiNIR műszerrel mért nyers spektrumain végzett PCA eredményei az 1300-1600 nm-es tartomány esetében, a) PC1-PC2 score ábra; b) PC1-PC6 score ábrák c) loadings vektorok, N=54

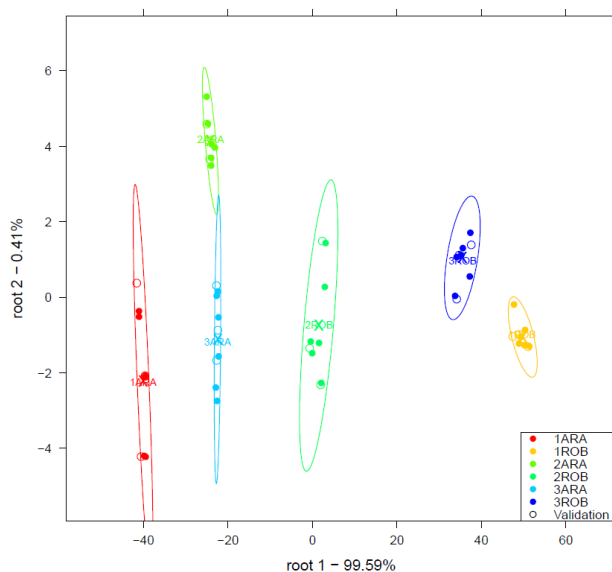
5.2.2. Tiszta kávéitalok és őrlemények lineáris diszkriminancia analízis (LDA) eredményei

A különböző mintaelőkészítéssel készített kávéminták közötti különbségek mélyebb feltárása érdekében háromszoros keresztvalidációval végzett lineáris diszkriminancia elemzés (LDA) eredményeit az alábbiakban mutatom be. A 2. táblázatban az LDA elemzések összefoglaló eredményei láthatók a nyers spektrumokkal, valamint a különböző előkezelések után. Az osztályozás a különböző földrajzi származás alapján történt. A kávéőrleményeknél mindegyik előkezelésnél 100%-os átlagos felismerést és 100%-os átlagos előrejelzést eredményezett, azaz tökéletesen el tudta különíteni az egyes eltérő földrajzi területről származó minták csoportjait egymástól. A táblázatban pirossal kiemeltem azokat az eredményeket, amelyeket a későbbiekben részletesen bemutatok.

2. táblázat: Tiszta arabika és robusta kávékból különböző mintaelőkészítéssel készített kávéitalok és kávéőrlemények közeli infravörös spektrumaira épített LDA eredmények az 1300-1600 nm-es spektrum tartományra (magyarázat: SG = Savitzky-Golay simítás)

Mintaelőkészítés	Kávéital, a kávéőrlemények keverésével		Kávéital, a lefőzött kávék keverésével		Kávéőrlemények	
	Átlagos felismerés %	Átlagos előrejelzés %	Átlagos felismerés %	Átlagos előrejelzés %	Átlagos felismerés %	Átlagos előrejelzés %
Nyers	91,67	83,33	98,14	94,49	100	100
SG 17 pontra + Detrend	75,96	59,22	80,58	74,11	100	100
SG 17 pontra + Detrend +MSC	76,84	53,70	81,50	77,78	100	100
SG 17 pontra + Detrend + SNV	76,84	53,70	81,50	77,78	100	100
SG 17 pontra + SNV	83,34	75,96	93,53	85,22	100	100
SG 19 pontra	91,67	94,45	92,61	85,22	100	100
SG 19 pontra + Detrend	76,90	59,22	80,58	74,11	100	100
SG 19 pontra + Detrend +MSC	76,85	53,77	81,50	77,78	100	100
SG 19 pontra + Detrend + SNV	76,85	53,77	81,50	77,78	100	100
SG 19 pontra + MSC	81,47	75,93	89,81	83,34	100	100
SG 19 pontra + 1. derivált	96,31	68,51	85,17	77,84	100	100
SG 19 pontra + 2. derivált	86,14	35,20	85,22	53,84	100	100
SG 19 pontra + SNV	81,47	75,93	93,53	85,22	100	100

A 17. ábrán mutatom be a MetiNIR műszerrel mért tiszta arabika és robusta kávéőrlemény előkezelés nélküli LDA eredményét a különböző földrajzi területről származó kávé csoportok szerint csoportosítva. Az ábrán látszik, hogy mindegyik arabika és robusta csoport elkülönült egymástól a termesztés földrajzi helyének megfelelően. A modellépítés során az átlagos felismerés 100%-os és a validálás során az átlagos előrejelzés is 100%-os volt, ahogyan ezt a 2. táblázat is mutatta.



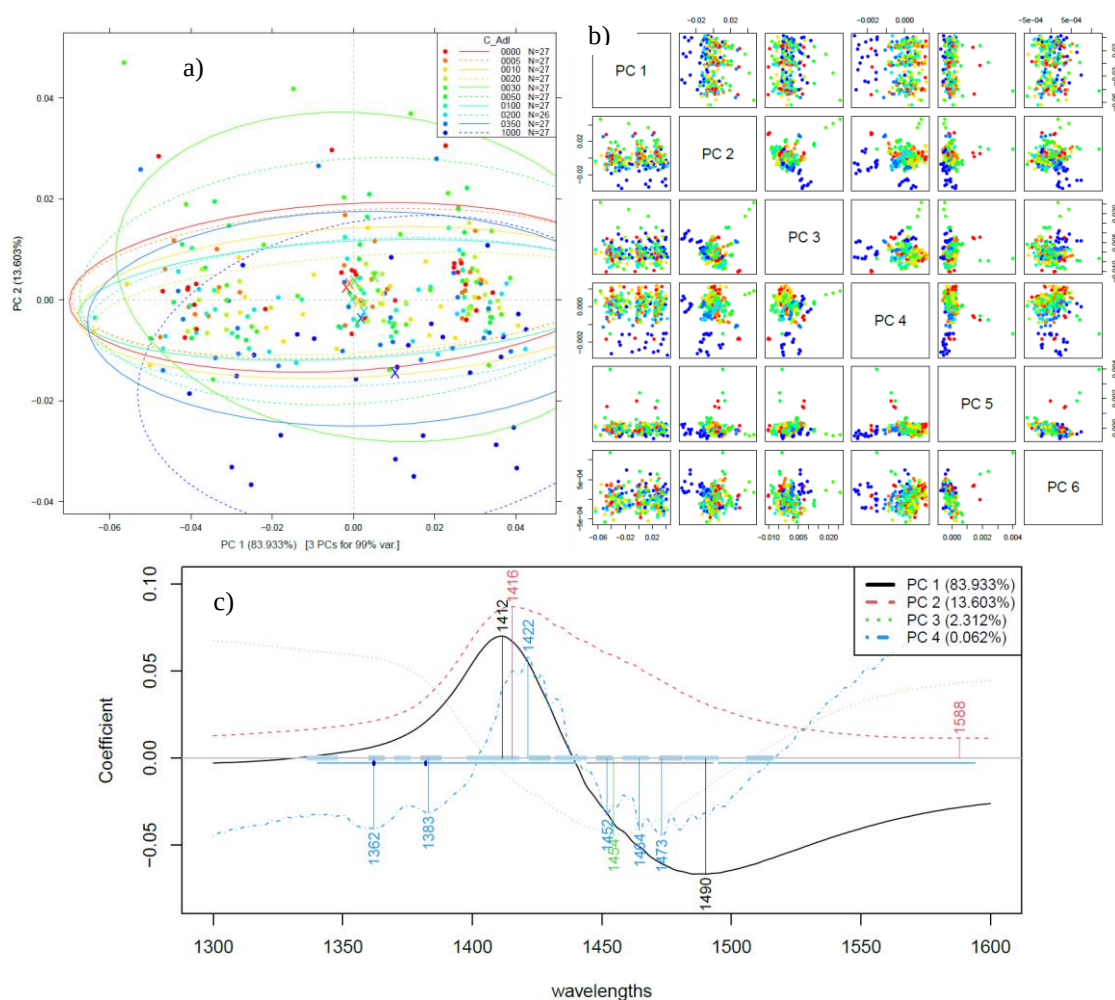
17. ábra: MetiNIR műszerrel mért tiszta arabika és robusta kávéőrlemény LDA eredménye háromszoros keresztvalidációval 1300-1600 nm-en, n=54 (előkezelés nélkül)

5.3. A hamisított kávéitalok és kávéőrlemények statisztikai elemzésének eredményei

Ebben a fejezetben a hamisított és hamisítatlan kávéitalokat és kávéőrleményeket vizsgáltam, amelyben arra voltam kíváncsi, hogy mennyire különülnek el a különböző koncentrációban hamisított kávéminták egymástól a különböző mintaelőkészítések során.

5.3.1. Hamisított kávéitalok és kávéőrlemények főkomponens elemzés (PCA) eredményei

A 18. ábrán a kávéőrlemények keverésével majd lefőzésével kapott kávéitalok XDS műszerrel vizsgált nyers főkomponens elemzésének (PCA) eredményeit mutatom be. Az egyes színek a különböző koncentrációban hamisított kávémintákat jelölik.

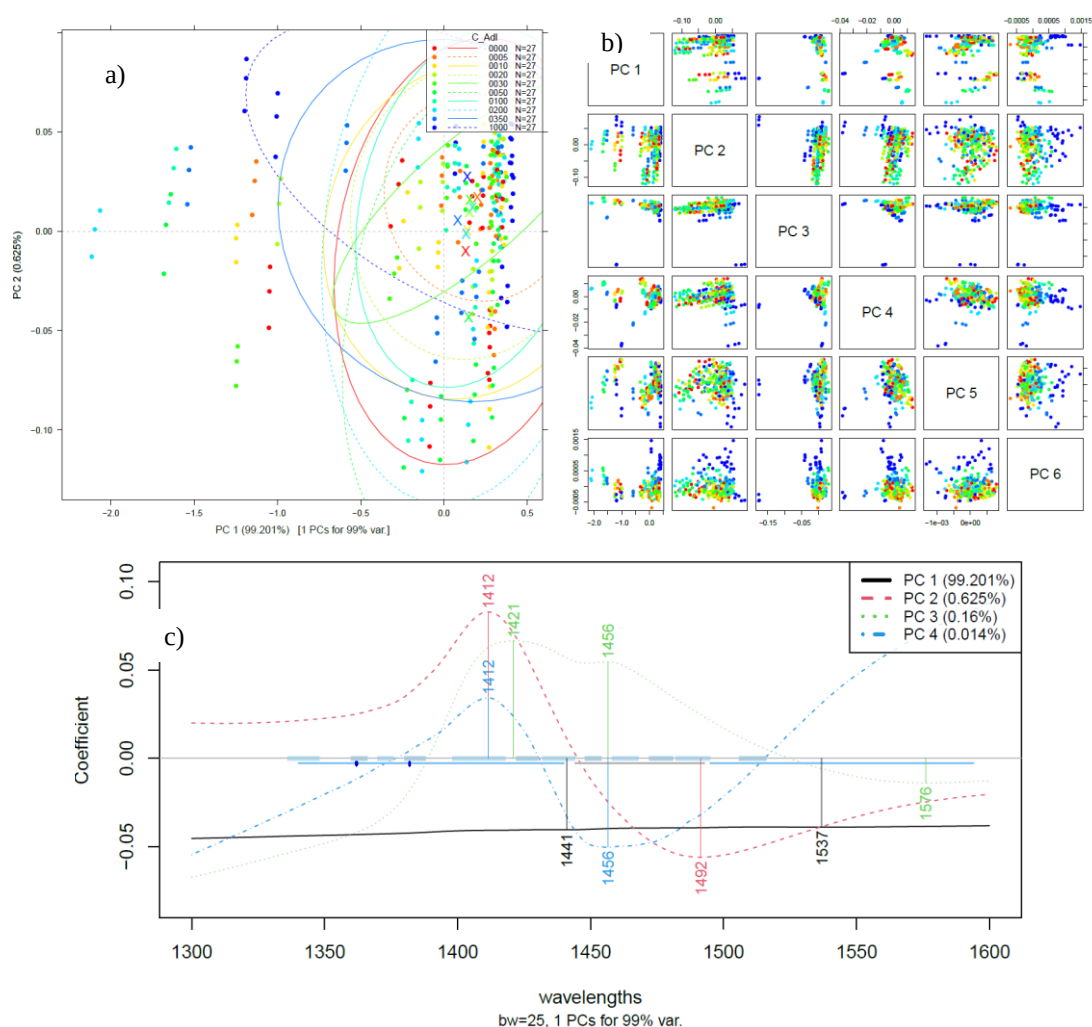


188. ábra: Hamisított kávéitalok XDS műszerrel mért nyers spektrumain végzett PCA eredményei az 1300-1600 nm-es tartomány esetében, a) PC1-PC2 score ábra; b) PC1-PC6 score ábrák c) loadings vektorok, N=269 (kávéital, a kávéőrlemények keverésével)

A 18. a) ábrán látható, hogy a 100% robusta minták csoportja (sötétkék) valamelyest elkülönültek a többi koncentrációban hamisított minták csoportjaitól, de a többi minta esetén

az átfedés igen nagynak bizonyult. 18. b) ábrán látható, hogy a legjobb mintázat a PC1 és PC2 főkomponens összevetésével különültek el leginkább a koncentrációk szerint. A 18. c) ábrán látható, hogy az 1400-1500 nm közötti tartomány a domináns ezen a mintaelőkészítésen, hasonlóan a tiszta komponensek vizsgálatához ugyanezen mintaelőkészítés során.

A 19. ábrán a lefőzött kávék keverésével kapott kávéitalok XDS műszerrel vizsgált nyers spektrumai alapján készített PCA elemzésének eredményeit mutatom be. Az egyes színek továbbra is a különböző koncentrációban hamisított kávémintákat jelölik. A 19. a) ábrán, a „scores” ábrán látszik, hogy az egyes minták nem különülnek el egymástól, az egyes minták között és mintázat sem figyelhető meg. Továbbá, a mintáknál a konfidencia ellipszisek kiterjedtebbek voltak, igen nagy átfedést mutattak.



1919. ábra: Hamisított kávéitalok XDS műszerrel mért nyers spektrumain végzett PCA eredményei az 1300-1600 nm-es tartomány esetében, a) PC1-PC2 score ábra; b) PC1-PC6 score ábrák c) loadings vektorok, N=270 (kávéital, a lefőzött kávék keverésével)

A 19. b) ábrán látható, hogy a legjobb mintázat a PC1 és PC2 főkomponens összevetésével különültek el leginkább a koncentrációk szerint. A 19. c) ábrán látható, hogy az első

főkomponens (PC1) nem halad át az x tengelyen, amely a spektrum alapjel eltolódására utal. Ennek kiküszöbölése érdekében a későbbiekben adat előkezelést kell alkalmazni.

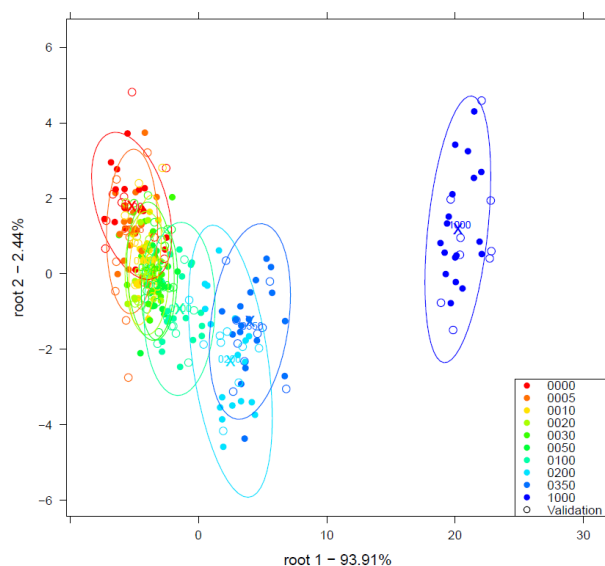
5.3.2. Hamisított kávéitalok és kávéőrlemények lineáris diszkriminancia analízis (LDA) eredményei

A különböző mintaelőkészítéssel készített kávéminták közötti különbségek mélyebb feltárása érdekében elvégeztem a háromszoros keresztvalidációval végzett lineáris diszkriminancia elemzést (LDA). A 3. táblázatban az LDA elemzések összefoglaló eredményei láthatók a nyers, valamint a különböző előkezelések után. Az eredményekből látható, hogy nem volt igazán sikeres a modellépítés és a validálás. A legjobb eredményt a Savitzky-Golay simítás 19 pontra és SNV előkezelés eredményezte a kávéőrleményeknél. Ezen előkezelés 78,34%-os átlagos felismerést és 64,46%-os átlagos előrejelzést eredményezett. A legjobb eredményt pirossal kiemeltem és a következő ábrán részletesebben be is mutatom.

3. táblázat: A hamisított kávékból különböző mintaelőkészítéssel készített kávéitalok és kávéőrlemények közeli infravörös spektrumaira épített LDA eredmények az 1300-1600 nm-es spektrum tartományra (magyarázat: SG = Savitzky-Golay simítás)

Mintaelőkészítés	Kávéital, a kávéőrlemények keverésével		Kávéital, a lefőzött kávék keverésével		Kávéőrlemények	
	Átlagos felismerés %	Átlagos előrejelzés %	Átlagos felismerés %	Átlagos előrejelzés %	Átlagos felismerés %	Átlagos előrejelzés %
Nyers	40,86	29,69	54,63	35,57	67,06	58,16
SG 17 pontra + Detrend	30,10	23,83	48,34	38,89	76,11	59,64
SG 17 pontra + Detrend +MSC	54,51	22,32	43,89	37,78	72,97	57,79
SG 17 pontra + Detrend + SNV	54,51	21,95	44,27	37,78	73,90	65,94
SG 17 pontra + SNV	57,10	30,55	37,97	37,02	75,57	63,71
SG 19 pontra	44,07	39,81	40,37	39,63	76,87	59,27
SG 19 pontra + Detrend	31,40	23,83	37,97	37,80	76,31	58,51
SG 19 pontra + Detrend +MSC	43,34	21,64	44,44	37,41	72,77	57,78
SG 19 pontra + Detrend + SNV	54,51	22,75	44,63	37,41	74,27	64,82
SG 19 pontra + MSC	34,40	30,51	36,30	36,28	71,84	57,45
SG 19 pontra + 1. derivált	57,66	26,05	44,25	33,33	68,33	55,91
SG 19 pontra + 2. derivált	48,57	21,57	50,56	26,68	75,19	57,80
SG 19 pontra + SNV	34,40	30,51	36,31	35,92	78,34	64,46

A 20. ábrán mutatom be a MetiNIR műszerrel mért robustával hamisított kávéőrlemény LDA eredményét, a hamisítás koncentrációjának alapján színezve. Az ábrán jól látszik, hogy a 100% robusta kávé minta csoportja teljesen elkülönült a többi hamisítvány csoporttól, azonban a hamisítványok csoportjai nem különültek el egymástól egyértelműen. A modellépítés során az átlagos felismerés 78,34%-os és a validálás során az átlagos előrejelzés is 64,46%-os volt.



200. ábra: MetiNIR műszerrel mért minden kávéőrlemény LDA eredménye 1300-1600 nm-en, háromszoros keresztvalidációval, különböző koncentrációk szerint N=270 (előkezelés: Savitzky-Golay simítás 19 pontra + SNV)

5.3.3. Hamisított kávéitalok és kávéőrlemények parciális legkisebb négyzetek módszere (PLSR) eredményei

Az XDS és a MetriNIR műszer hatékonyságának tesztelésére elvégeztem a különböző mintaelőkészítésekre a parciális négyzetek módszerét (PLSR), amelynek eredményeit a 4. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat: A hamisított kávékból különböző mintaelőkészítéssel készített kávéitalok és kávéőrlemények közeli infravörös spektrumaira épített PLSR eredmények az 1300-1600 nm-es spektrum tartományra (magyarázat: SG = Savitzky-Golay simítás)

Mintaelőkészítés	Kávéital, a kávéőrlemények keverésével		Kávéital, a lefőzött kávék keverésével		Kávéőrlemények	
	R2CV	RMSECV (% w/w)	R2CV	RMSECV (% w/w)	R2CV	RMSECV (% w/w)
Nyers	0,71	15,98	0,72	15,56	0,79	13,45
SG 17 pontra	0,81	14,12	0,83	11,96	0,93	7,97
SG 17 pontra + Detrend	0,33	23,06	0,82	12,09	0,95	7,02
SG 17 pontra + MSC	0,70	15,55	0,87	10,50	0,93	7,88
SG 17 pontra + SNV	0,70	15,55	0,86	10,91	0,93	8,16
SG 19 pontra	0,81	14,02	0,83	11,94	0,93	8,08
SG 19 pontra + Detrend	0,39	21,92	0,82	12,12	0,95	7,11
SG 19 pontra + MSC	0,71	15,48	0,87	10,50	0,91	8,98
SG 19 pontra + SNV	0,71	15,48	0,85	10,86	0,92	8,33

R²CV: A validálás determinációs együtthatói

RMSECV: A validálás átlagos négyzetes eltérése

A legjobb eredményt a Savitzky-Golay simítás 17 pontra és Detrend előkezelés eredményezte a kávéőrleményeknél, amelynek eredményeit pirossal kiemletem. Ezen előkezelés során a determinációs együttható 0,95 és az átlagos négyzetes eltérés 7,02 w/w% volt.

5.4. A hamisított kávéitalok és kávéőrlemények MIX1-es statisztikai elemzésének eredményei

Ebben a fejezetben az első Mixet, azaz a brazil arabikát és a vietnámi robustát tartalmazó hamisított kávémintákat vizsgáltam a különböző mintaelőkészítések során, mivel az összes hamisítványt tartalmazó elemzések nem adtak jó eredményt a koncentrációk elkülönítésére.

5.4.1. MIX1-es hamisított kávéitalok és kávéőrlemények lineáris diszkriminancia analízis (LDA) eredményei

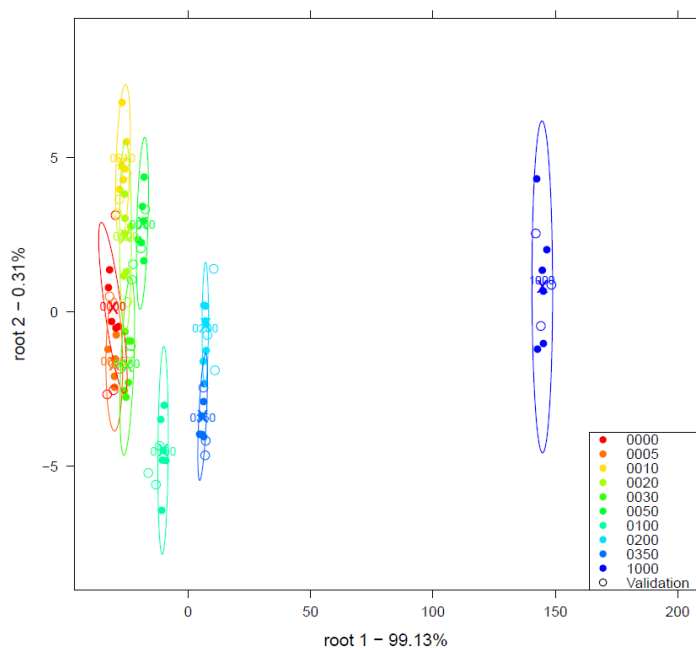
A különböző mintaelőkészítéssel készített kávéminták lineáris diszkriminancia analízis összefoglaló eredményeit az 5. táblázatban közöltem. Látható, hogy a kávéőrlemények bizonyos előkezelései után az átlagos felismerés 100%-os volt. A legjobb eredményt pirossal kiemletem és a következő ábrán szemléltettem.

5. táblázat: A MIX1-es hamisított kávékból különböző mintaelőkészítéssel készített kávéitalok és kávéőrlemények közeli infravörös spektrumaira épített LDA eredmények az 1300-1600 nm-es spektrum tartományra (magyarázat: SG = Savitzky-Golay simítás)

Mintaelőkészítés	Kávéital, a kávéőrlemények keverésével		Kávéital, a lefőzött kávék keverésével		Kávéőrlemények	
	Átlagos felismerés %	Átlagos előrejelzés %	Átlagos felismerés %	Átlagos előrejelzés %	Átlagos felismerés %	Átlagos előrejelzés %
Nyers	93,19	41,72	87,80	57,28	97,71	95,59
SG 17 pontra + Detrend	44,04	29,15	54,73	47,82	100,00	91,02
SG 17 pontra + Detrend + MSC	98,33	32,42	54,19	45,59	99,45	92,26
SG 17 pontra + Detrend + SNV	98,33	29,06	54,19	45,59	100,00	89,92
SG 17 pontra + SNV	50,29	32,57	58,35	45,09	97,23	93,33
SG 19 pontra	50,26	54,39	72,51	53,92	98,90	92,13
SG 19 pontra + Detrend	98,33	29,08	54,73	47,82	100,00	88,92
SG 19 pontra + Detrend + MSC	97,23	29,07	54,19	45,60	99,45	92,02
SG 19 pontra + Detrend + SNV	97,23	29,07	54,74	45,60	99,45	89,78
SG 19 pontra + MSC	47,10	34,81	57,80	49,51	99,45	89,91
SG 19 pontra + 1. derivált	97,23	32,53	42,22	40,54	100,00	90,88
SG 19 pontra + 2. derivált	83,98	14,43	94,22	31,72	99,45	88,67
SG 19 pontra + SNV	98,35	35,71	58,34	45,09	98,33	92,09

A 21. ábrán látható a Savitzky-Golay simítás 17 pontra és Detrend előkezeléssel kapott LDA eredmény ábra a kávéőrleményekre, amelyet a MetriNIR műszerrel vizsgáltam. Az ábra

színezése a hamisítása koncentráció szinteknek megfelelően alakul. Jól látható az ábrán, hogy a 100% robusta kávét (sötét kék) tartalmazó minta ismét teljesen elkülönül a többi mintától. Látható, hogy a nagyobb koncentrációban tartalmazó robusta minták, azaz a 10 (kékeszöld), 20 (világos kék) és 35%-os (sötétebb kék) minták is elkülönültek a tiszta arabika mintától (piros). A modellépítés során az adatpontok további része átfedést mutatott. A modellépítés során az átlagos felismerés 100%-os és a validálás során az átlagos előrejelzés is 91,02%-os volt, ahogyan ezt az 5. táblázat is mutatta.



211. ábra: MetiNIR műszerrel mért MIX1-es kávéőrlemény LDA eredménye 1300-1600 nm-en, háromszoros keresztvalidációval, különböző koncentrációk szerint N=88 (előkezelés: Savitzky-Golay simítás 17 pontra + Detrend)

A MIX 1-es kávéőrlemények mélyebb elemzése érdekében megvizsgáltam a klasszifikációs mátrixot is, amelynek eredményei a 6. táblázatban láthatók. A táblázatról leolvasható, hogy a 0% robustát tartalmazó mintákat 12,41%-ban az 1%-ot tartalmazó robustához félreosztályozta a modell. A 2% robustát tartalmazó mintákat 11%-ban a 3% robustát tartalmazóhoz, a 3% robustát tartalmazó mintákat 11,04%-ban a 2% robustát és 11,04%-ban az 5% robustát tartalmazó minták közés sorolta a modell. Az 5% robustát tartalmazó mintákat 11%-ban a 2% robustát tartalmazóhoz, és végül a 35% robustát tartalmazó mintákat 33,33%-ban a 20% robustát tartalmazó minták csoportjához osztályozta a modell. A 0,5, az 1 a 10, és a 20%-ban hamisított mintákat sikerült a modellnek felismernie és 100%-osan besorolnia az egyes mintákat a megfelelő koncentrációkba, továbbá ugyanez elmondható a tiszta robustát tartalmazó minták csoportjáról is.

6. táblázat: MetriNIR műszerrel mért MIX1-es kávéőrlemények keresztvalidációs eredménye, klasszifikációs mátrixa (confusion matrix), ahol az oszlopok a helyes osztályokat, a sorok pedig a becsült osztályokat jelölik

	0%	0,5%	1%	2%	3%	5%	10%	20%	35%	100%
0%	87,59	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5%	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
1%	12,41	0	100	0	0	0	0	0	0	0
2%	0	0	0	89	11,04	11	0	0	0	0
3%	0	0	0	11	77,93	0	0	0	0	0
5%	0	0	0	0	11,04	89	0	0	0	0
10%	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
20%	0	0	0	0	0	0	0	100	33,33	0
35%	0	0	0	0	0	0	0	0	66,67	0
100%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100

5.4.2. MIX1-es hamisított kávéitalok és kávéőrlemények parciális legkisebb négyzetek módszere (PLSR) eredményei

Az XDS és a MetriNIR műszer hatékonyságának tesztelésére elvégeztem a különböző mintaelőkészítésekre a parciális négyzetek módszerét (PLSR), amelynek eredményeit a 6. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban piros színnel emeltem ki azokat az adatokat, amelyek a legjobb eredményt adták. A legjobb eredményt ismét a kávéőrleményeknél kaptam, a Savitzky-Golay simítás 19 pontra és Detrend előkezelés eredményezte, amelyet a MetriNIR készülékkel vizsgáltam. Az előkezelés során a determinációs együttható 0,98 és a modell a kávéminták koncentrációját 4,57%-os átlagos hibával tudta megbecsülni, amely értékek a 7. táblázatról leolvashatók. Ezek az eredmények jobb eredményt mutattak, mint amikor minden mintát egyben vizsgáltam.

7. táblázat: A MIX1-es hamisított kávékból különböző mintaelőkészítéssel készített kávéitalok és kávéőrlemények közeli infravörös spektrumaira épített PLSR eredmények az 1300-1600 nm-es spektrum tartományra (magyarázat: SG = Savitzky-Golay simítás)

Mintaelőkészítés	Kávéital, a kávéőrlemények keverésével		Kávéital, a lefőzött kávék keverésével		Kávéőrlemények	
	R ² CV	RMSECV (% w/w)	R ² CV	RMSECV (% w/w)	R ² CV	RMSECV (% w/w)
Nyers	0,92	8,37	0,82	8,57	0,91	8,68
SG 17 pontra	0,94	7,42	0,88	10,42	0,98	4,67
SG 17 pontra + Detrend	0,44	23,97	0,86	11,61	0,98	4,57
SG 17 pontra + MSC	0,86	10,79	0,84	12,70	0,98	4,70
SG 17 pontra + SNV	0,86	10,68	0,84	12,61	0,98	4,67
SG 19 pontra	0,94	7,45	0,88	10,39	0,98	4,64
SG 19 pontra + Detrend	0,43	24,36	0,86	11,59	0,98	4,57
SG 19 pontra + MSC	0,88	10,06	0,84	12,69	0,98	4,73
SG 19 pontra + SNV	0,88	10,13	0,84	12,60	0,98	4,70

R²CV: A validálás determinációs együtthatói

RMSECV: A validálás átlagos négyzetes eltérése

Munkám eredményei rámutattak, hogy a NIR megfelelő, vegyszermentes, költséghatékony alternatívája lehet a kávéhamisítás kimutatásának. Eredményeim alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az 1300-1600 nm hullámhossztartományban a kávéhamisítás detektálhatósága a kávéőrleményeknél mutatkozott meg a legjobban. Munkám során megállapíthatom, hogy a különböző földrajzi területről származó kávéminták osztályozására alkalmas a közeli infravörös spektroszkópia mind a kávéitalok mind a kávéőrlemények kimutatásánál. Azt azonban meg kell említeni, hogy ezen kísérletek limitált elemszámmal történtek és ennek a megállapításnak kellő megalapozottságához több mintára lenne szükség egy-egy területről, hiszen jelenleg minden vizsgált helyről csak egy-egy mintánk volt. A legjobb eredményt a kávéitaloknál a lefőzött kávék keverésével kaptam, amely 98,14%-os előrejelzést mutatott, míg a kávéőrlemények során ez az érték 100%-os volt.

Eredményeimet a célkitűzésekkel összevetve az alábbi megállapításokat tudom tenni:

1. Kutatásom eredményei alátámasztották, hogy a közeli infravörös spektroszkópia alkalmas a robustával hamisított arabica kávéitalok (mindkettő előkészítés szerint) és kávéőrlemények detektálására.
2. Megállapítottam, hogy milyen hatékonysággal és milyen pontossággal lehet kimutatni az egyes mérőműszerekkel a különböző mintaelőkészítések során a hamisítást, amely során a legjobb eredményt a kávéőrlemények vizsgálata során kaptam.
3. Sikerült méréseimmel megállapítani, hogy a közeli infravörös spektroszkópia alkalmas a különböző földrajzi területről származó kávéminták osztályozására, amely összhangban van a szakirodalomban közölt eredményekkel (Giraudó, 2019).
4. Munkám során sikerült olyan közeli infravörös spektroszkópiás módszert fejleszteni, amely kemometriai elemzések alkalmazásával gyorsan, roncsolásmentesen, egyszerűen és hatékonyan nyújt eredményt a kávéhamisítási fokára vonatkozóan a kávé őrölt és ital formájában is. Mindazonáltal érdemes kiemelni, hogy az alkalmazott módszer további fejlesztést igényel más, különböző pörkölési és főzési eljárással előkészített kávékeverékek bevonásával.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A kávé világszerte az egyik legszélesebb körben használt élelmiszeripari termék, amelynek számos fajtája létezik, de a leggyakrabban fogyasztott fajták a *Coffea arabica* és a *Coffea canephora* var. *robusta*. Az elmúlt években jelentősen nőtt a két fajta közötti árkülönbség, aminek következtében egyre nagyobb az anyagi ösztönzés a jó minőségű arabica kávé illegális kiváltására az olcsóbb robustával. Ennek visszaszorítása érdekében szükség van egy hatékony módszerre, amely a kávé hitelességének értékelésére alkalmas. Számos analitikai technikát teszteltek a kávé hamisításának kimutatására, azonban ezek a módszerek meglehetősen költségesek, bonyolultak, gyakran időigényesek, és különböző kémiai oldószerek felhasználásával járnak.

A közeli infravörös (NIR) spektroszkópia, megoldást kínálhat a fent említett hátrányok egy részének kiküszöbölésére, mivel lehetővé teszi az egyszerű, roncsolásmentes, gyors elemzést. Munkám során a kétféle mintaelőkészítéssel elkészített kávéitalokat és kávéőrleményeket vizsgáltam közeli infravörös spektrofotométerrel. Vizsgálataim egyik fő célja volt a különböző koncentrációban hamisított arabica mintákban a hamisítás tényének feltárása és a hamisítás koncentrációjának meghatározása NIR spektroszkópiával. Céлом volt azt is meghatározni, hogy milyen hatékonysággal lehet néhány eltérő földrajzi területről érkező kávé minta osztályozására alkalmazni a közeli infravörös spektroszkópiát

A kávé minták földrajzi területeinek elkülönítésére a kávéőrlemények vizsgálata mutatta a legjobb eredményeket. Mind a modellépítés során az átlagos felismerés 100%-os, mind a validálás során az átlagos előrejelzés 100%-os volt.

Az összes hamisítási szintet és mintát tartalmazó vizsgálat során az eredmények nem minden esetben mutattak különbséget az egyes hamisítási szintek (koncentráció) között. Ennek érdekében kiválasztottam egy keverék típust (MIX1), amely során nagyobb hatékonysággal különültek el a különböző koncentrációban hamisított kávéminták egymástól, mind a kávéitalok mind a kávéőrlemények eredményeiben.

Eredményeim alapján megállapíthatom, hogy a MetriNIR műszer nagyobb pontossággal és kisebb hibával becsülte meg a hamisító anyagok koncentrációját a kávéőrleményekben, mint az XDS műszer a kávéitalokban, azonban ennek teljeskörű feltárása érdekében érdemes lenne a kávéitalokat a MetriNIR műszerrel is megvizsgálni, valamint több mintára és egy nagyobb adatbázisra lenne szükség, hogy általános következtetéseket tudjak levonni.

7. FELHASZNÁLT IRODALOM

- Alonso-Salces, R. M., Serra, F., Reniero, F., & Heberger, K. (2009). Botanical and geographical characterization of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*): chemometric evaluation of phenolic and methylxanthine contents. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(10), 4224-4235.
- Alves, R.C., Oliveira, M.B.P.P., Casal, S. (2011). Coffee authenticity. In: Oliveira, M.B.P.P., Mafra, I., Amaral, J.S. (Eds.), Current Topics on Food Authentication. Transworld Research Network, Kerala, India.
- Alves, R. C., Rodrigues, F., Nunes, M. A., Vinha, A. F., & Oliveira, M. B. P. (2017). State of the art in coffee processing by-products. *Handbook of coffee processing by-products*, 1-26.
- Anderson, K. A., & Smith, B. W. (2002). Chemical profiling to differentiate geographic growing origins of coffee. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(7), 2068-2075.
- Aouadi, B., Zaukuu, J. Z., Vitális, F., Bodor, Z., Fehér, O., Gillay, Z., Bazar, G., & Kovacs, Z. (2020). Historical Evolution and Food Control Achievements of Near Infrared Spectroscopy, Electronic Nose, and Electronic Tongue-Critical Overview. *Sensors* (Basel, Switzerland), 20(19), 5479.
- Aouadi, B., Vitalis, F., Bodor, Z., Zinia Zaukuu, J. L., Kertesz, I., & Kovacs, Z. (2022). NIRS and Aquaphotomics Trace Robusta-to-Arabica Ratio in Liquid Coffee Blends. *Molecules*, 27(2), 388.
- Arana, V. A., Medina, J., Alarcon, R., Moreno, E., Heintz, L., Schäfer, H., & Wist, J. (2015). Coffee's country of origin determined by NMR: The Colombian case. *Food Chemistry*, 175, 500-506.
- Assis, C., Oliveira, L. S., & Sena, M. M. (2018). Variable selection applied to the development of a robust method for the quantification of coffee blends using mid infrared spectroscopy. *Food analytical methods*, 11(2), 578-588.
- Balázs, G., Bugyi, Z., Gergely, S., Hegyi, A., Hevér, A., Salgó, A. and Tömösközi, S. (2011). Közeli infravörös spektroszkópiai eljárások, Élelmiszeranalitika Gyors és Automatizált Módszerei, Nemzeti Tankönyvkiadó
- Bicchi, C. P., Panero, O. M., Pellegrino, G. M., & Vanni, A. C. (1997). Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextraction-gas chromatography and principal component analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(12), 4680-4686.

- Bodor, Zs., Kovacs, Z., Rashed, M. S., Kókai, Z., Dalmadi, I., & Benedek, C. (2020). Sensory and Physicochemical Evaluation of Acacia and Linden Honey Adulterated with Sugar Syrup. *Sensors*, 20(17), 4845.
- Bridson D.M. and Verdcourt B. (1988). Rubiaceae (Part 2). In R.M. Polhill (ed.), *Flora of Tropical East Africa*. Rotterdam: Balkema, pp. 703–723.
- Brudzewski, K., Osowski, S., & Dwulit, A. (2012). Recognition of coffee using differential electronic nose. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 61(6), 1803-1810.
- Cagliani, L. R., Pellegrino, G., Giugno, G., & Consonni, R. (2013). Quantification of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* var. *robusta* in roasted and ground coffee blends. *Talanta*, 106, 169-173.
- Cannell, M. G. R. (1985). Physiology of the coffee crop. *Coffee*, 108-134.
- Carrera, F., Leon-Camacho, M., Pablos, F., & Gonzalez, A. G. (1998). Authentication of green coffee varieties according to their sterolic profile. *Analytica Chimica Acta*, 370(2-3), 131-139.
- Casadei, E. Valli, F. Panni, J. Donarski, J. F. Gubern, P. Lucci, L. Conte, F. Lacoste, A. Maquet, P. Brereton, A. Bendini, T. G. Toschia (2021). Emerging trends in olive oil fraud and possible countermeasures, *Food Control*, 124, 107902.
- Casal, S., Alves, M. R., Mendes, E., Oliveira, M. B. P. P., & Ferreira, M. A. (2003). Discrimination between Arabica and Robusta coffee species on the basis of their amino acid enantiomers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(22), 6495-6501.
- Csapó, J., Albert, C., & Kiss, D. (2020). *Analitikai kémia élelmiszermérnököknek.*, Scientia kiadó, Kolozsvár, 2. átdolgozott bővített kiadás
- Dankowska, A., Domagała, A., & Kowalewski, W. (2017). Quantification of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* var. *robusta* concentration in blends by means of synchronous fluorescence and UV-Vis spectroscopies. *Talanta*, 172, 215-220.
- Debry, G. (1994). *Coffee and Health*. Párizs, John Libbey Eurotext.
- Esquivel, P., & Jimenez, V. M. (2012). Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food research international*, 46(2), 488-495.
- Farah, A., Santos, T.F. (2015). The coffee plant and beans: an introduction. In: Preedy, V.R. (Ed.), *Coffee and Health and Disease Prevention*. Academic Press, London, United Kingdom.
- FDA (2009) „Economically Motivated Adulteration; Public Meeting” , Federal Register, 74, o. 15497-15499.

- Ferrão, J.E.M. (2009). O Café, A Bebida Negra Dos Sonhos Claros. Chaves Ferreira-Publicações S. A, Lisboa, Portugal.
- Ferreira, T., Shuler, J., Guimarães, R., & Farah, A. (2019). Introduction to coffee plant and genetics.
- Frega, N., Bocci, F., & Lercker, G. (1995). Determination of Robusta in commercial coffee blends with Arabica coffee. *Industrie Alimentari*, 34(339), 705-708.
- Gil-Agusti, M. T., Campostrini, N., Zolla, L., Ciambella, C., Invernizzi, C., & Righetti, P. G. (2005). Two-dimensional mapping as a tool for classification of green coffee bean species. *Proteomics*, 5(3), 710-718.
- Giraud, A., Grassi, S., Savorani, F., Gavoci, G., Casiraghi, E., & Geobaldo, F. (2019). Determination of the geographical origin of green coffee beans using NIR spectroscopy and multivariate data analysis. *Food Control*, 99, 137-145.
- González, A. G., Pablos, F., Martín, M. J., León-Camacho, M., & Valdenebro, M. S. (2001). HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. *Food Chemistry*, 73(1), 93-101.
- Guimarães, A. C., Berbert, P. A., & Silva, J. S. (1998). Ambient-air drying of pre-treated coffee (*Coffea arabica* L.). *Journal of agricultural engineering research*, 69(1), 53-62.
- Huck, C. W., Guggenbichler, W., & Bonn, G. K. (2005). Analysis of caffeine, theobromine and theophylline in coffee by near infrared spectroscopy (NIRS) compared to high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 538(1-2), 195-203.
- Illy, A., & Viani, R. (Eds.). (2005). Espresso coffee: the science of quality. Academic Press.
- Jamrógiewicz, M. (2012). Application of the near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical technology. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 66, 1-10.
- Johnson, R. (2018). Food fraud and "economically motivated adulteration" of food and food ingredients.
- Kovács, Z.; Bázár, G.; Oshima, M.; Shigeoka, S.; Tanaka, M.; Furukawa, A.; Nagai, A.; Osawa, M.; Itakura, Y.; Tsenkova, R. (2015). Water Spectral Pattern as Holistic Marker for Water Quality Monitoring. *Talanta*, 147, 598–608.
- Magyar Élelmiszerkönyv Bizottság (2019) „Codex Alimentarius Hungaricus – Magyar Élelmiszerkönyv - 2-231 számú irányelv - Kávé, kávékeverék, pótkávé és egyéb kávékészítmények”.

- Marquetti, I., Link, J. V., Lemes, A. L. G., dos Santos Scholz, M. B., Valderrama, P., & Bona, E. (2016). Partial least square with discriminant analysis and near infrared spectroscopy for evaluation of geographic and genotypic origin of arabica coffee. *Computers and Electronics in Agriculture*, 121, 313-319.
- McGrath, T. F., Haughey, S. A., Patterson, J., Fauhl-Hassek, C., Donarski, J., Alewijn, M., ... & Elliott, C. T. (2018). What are the scientific challenges in moving from targeted to non-targeted methods for food fraud testing and how can they be addressed? – Spectroscopy case study. *Trends in Food Science & Technology*, 76, 38-55.
- Mohos F. (1975). Édesipari termékek gyártása. Budapest, Mezőgazda Kiadó
- Mohos F. (1993). Szakágazati technológia: Édesipar 2. Budapest, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó
- Muncan, J., & Tsenkova, R. (2019). Aquaphotomics—From innovative knowledge to integrative platform in science and technology. *Molecules*, 24(15), 2742.
- Næs, T., Isaksson, T., Fearn, T., & Davies, T. (2002). *A user-friendly guide to multivariate calibration and classification* (Vol. 6). Chichester: NIR
- Noirot, M., Charrier, A., Stoffelen, P., & Anthony, F. (2016). Reproductive isolation, gene flow and speciation in the former *Coffea* subgenus: a review. *Trees*, 30(3), 597-608.
- Pendergrast M. (1999). *Uncommon Grounds: the History of Coffee and How It Transformed Our World*. New York: Basic Books, Perseus Books Groups
- Pizarro, C., Esteban-Díez, I., & González-Sáiz, J. M. (2007). Mixture resolution according to the percentage of robusta variety in order to detect adulteration in roasted coffee by near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 585(2), 266-276.
- Pollner, B. és Kovács, Z. (2016) „Multivariate data analysis tools for, R including aquaphotomics methods, aquap2”.
- Rudnay J. (1976). *A kávé*. Budapest, Mezőgazdasági Kiadó
- Sanz, C., Maeztu, L., Zapelena, M. J., Bello, J., & Cid, C. (2002). Profiles of volatile compounds and sensory analysis of three blends of coffee: influence of different proportions of Arabica and Robusta and influence of roasting coffee with sugar. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82(8), 840-847.
- Savitzky, A. és Golay, M. J. E. (1964). „Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures”, *Analytical chemistry*. ACS Publications
- Sezer, B., Apaydin, H., Bilge, G., & Boyaci, I. H. (2018). Coffee arabica adulteration: Detection of wheat, corn and chickpea. *Food chemistry*, 264, 142-148

- Song, H. Y., Jang, H. W., Debnath, T., & Lee, K. G. (2019). Analytical method to detect adulteration of ground roasted coffee. *International Journal of Food Science & Technology*, 54(1), 256-262.
- Souto, U. T. C. P., Pontes, M. J. C., Silva, E. C., Galvão, R. K. H., Araújo, M. C. U., Sanches, F. A. C., ... & Oliveira, M. S. R. (2010). UV–Vis spectrometric classification of coffees by SPA–LDA. *Food Chemistry*, 119(1), 368-371.
- Spink, J., & Moyer, D. C. (2011). Defining the public health threat of food fraud. *Journal of food science*, 76(9), R157-R163.
- Suhandy, D., & Yulia, M. (2017). The quantification of adulteration in arabica coffee using UV-visible spectroscopy in combination with two different PLS regressions. *Aceh International Journal of Science and Technology (AIJST)*, 6(2), 59-67.
- Tjandra Nugraha, D., Zinia Zaukuu, J. L., Aguinaga Bósquez, J. P., Bodor, Z., Vitalis, F., & Kovacs, Z. (2021). Near-infrared spectroscopy and aquaphotomics for monitoring mung bean (*Vigna radiata*) sprout growth and validation of ascorbic acid content. *Sensors*, 21(2), 611.
- Toci, A. T., Farah, A., Pezza, H. R., & Pezza, L. (2016). Coffee adulteration: More than two decades of research. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(2), 83-92.
- Tsenkova, R. (2009). Aquaphotomics: dynamic spectroscopy of aqueous and biological systems describes peculiarities of water. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 17(6), 303-313.
- Tsenkova, R., Muncán, J., Pollner, B., & Kovacs, Z. (2018). Essentials of Aquaphotomics and Its Chemometrics Approaches. *Frontiers in Chemistry*, 6, 363.
- Wermelinger, T., D'Ambrosio, L., Klopprogge, B., & Yeretdzian, C. (2011). Quantification of the Robusta fraction in a coffee blend via Raman spectroscopy: Proof of principle. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(17), 9074-9079.
- Weyer, L. (2007). Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy. CRC press.
- Zaukuu, J.Z., Bodor Zs., Vitalis F., Zsom-Muha V., Kovacs Z. (2019). Near Infrared Spectroscopy As A Rapid Method For Detecting Paprika Powder Adulteration With Corn Flour, *Acta Periodica Technologica*, 2019(50), 346-352.
- Zaukuu, J.Z.; Gillay, Z.; Kovacs, Z. (2021). Standardized Extraction Techniques for Meat Analysis with the Electronic Tongue: A Case Study of Poultry and Red Meat Adulteration. *Sensors*, 21(2), 481.
- Zhong, Y. (2019). Electronic nose for food sensory evaluation. In *Evaluation technologies for food quality* (pp. 7-22). Woodhead Publishing.

JOGSZABÁLY FORRÁSOK

2008. évi XLVI. törvény az élelmiszerláncról és hatósági felügyeletéről.

EU (2011) „A BIZOTTSÁG 1129/2011/EU RENDELETE az 1333/2008/EK európai parlamenti és tanácsi rendelet II. mellékletének az élelmiszer-adalékok uniós jegyzékének létrehozásával történő módosításáról”.

8. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton is szeretném megköszönni Balkis Aouadinak, aki sokat segített a labormunkáim és az eredmények kiértékelése során, és aki kérdéseimre mindig szívesen válaszolt rámutatva a legfontosabb tudnivalókra. Thank you Balkis for everything! Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kovács Zoltánnak, aki mindent biztosított a kísérleteim elvégzéséhez, rengeteget segített az eredményeim kiértékelésében, valamint szakmai tapasztalatával és észrevételeivel a dolgozatom megírását nagyban segítette.

Legvégül köszönettel tartozom a családomnak és a barátaimnak, akik mindig és mindenben támogattak, és motiváltak TDK munkám megírásához.