

SZAKDOLGOZAT

Majzik Sára Virág Szakdolgozat

Majzik Sára Virág

2023



Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem
Élelmiszertudományi- és Technológiai Intézet

Cseresznye és meggy érettségének vizsgálata FT-NIR módszerrel

Majzik Sára Virág

BUDAPEST

2023

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem
Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet

Szak neve: BSc Élelmiszermérnöki
Táplálkozás-Élelmiszertechnológia

Szakedolgozat készítés helye: Élelmiszerkémia és Analitika Tanszék

Hallgató: Majzik Sára Virág

A szakedolgozat címe: Cseresznye és meggy érettségének vizsgálata FT-NIR módszerrel

Konzulens: Dr. Fodor Marietta

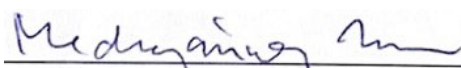
Beadás dátuma: 2023. április 28.



szakedolgozat készítés helyének vezetője
(Dr. Abrankó László)



konzulens
(Dr. Fodor Marietta)



Dr. Mednyánszky Zsuzsanna
Táplálkozás Élelmiszertechnológia ismeretkör felelős

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	6
2. A munka célja	7
3. Irodalmi áttekintés	8
3.1. A cseresznye és a meggy	8
3.1.1. A termés életciklusa	10
3.1.2. A gyümölcsök érési folyamata	11
3.1.3. Fajok bemutatása	12
3.1.4. Cseresznye és meggy minősége, kémiai összetétele	13
<i>Vitamintartalom</i>	14
<i>Ásványianyag tartalom</i>	14
<i>Nedvességtartalom, hamutartalom</i>	15
<i>Energia-összetevők</i>	16
<i>Szénhidrát- és cukoralkohol összetétel</i>	16
3.2. Közei infravörös spektroszkópia.....	17
3.2.1. Elméleti alapjai.....	17
3.2.2. A módszer előnyei és hátrányai.....	19
3.2.3. Kemometriai módszerek.....	20
<i>PCA (Principal Component Analysis) -Főkomponens elemzés</i>	20
<i>PLS (Partial Least Square) -Részleges legkisebb négyzetek módszere</i>	20
<i>LDA (Linear Discriminant Analysis) -Lineáris diszkriminancia analízis</i>	21
3.2.4. NIR technika alkalmazásai	21
4. Anyagok és módszerek.....	23
4.1. Vizsgált minták	23
4.2. Alkalmazott módszerek	25
4.2.1. Klasszikus analitikai módszerek.....	25
<i>Száranyag tartalom</i>	25
<i>Titrálható savtartalom</i>	25
<i>Antocianin tartalom</i>	26
<i>Vízoldható száranyagtartalom/ Brix°</i>	28
<i>Brix° és titrálható savtartalom aránya</i>	28
4.2.2. Fourier transzformációs közei infravörös spektroszkópia – FT-NIR.....	28
<i>Mintaelőkészítés, spektrumfelvétel</i>	28
4.2.3. FT-NIR eredmények kiértékelése - kemometriai módszerek.....	29

5. Kísérleti eredmények és értékelésük.....	30
5.1. Klasszikus mérési eredmények	30
5.2. FT-NIR eredmények	34
5.2.1. Spektrumok kiértékelése	34
<i>Spektrumok</i>	34
<i>PCA elemzés</i>	35
5.2.2. Becslési függvények felállítása	38
<i>PLS regresszió</i>	38
5.2.3. Mintázatvizsgálat.....	43
<i>PCA elemzés</i>	43
<i>LDA-Érettség vizsgálata</i>	43
<i>LDA-Fajták vizsgálata</i>	45
6. Összefoglalás	48
7. Hivatkozások.....	50
8. Ábra- és táblázatjegyzék.....	53
Köszönetnyilvánítás.....	55

Majzik Sára Virág Szakdolgozat

1. Bevezetés

Szakkolgozatomban cseresznye és meggy minták érésének vizsgálatával foglalkoztam. Minden gyümölcs más és más módon kerül felhasználásra. Látva azt, hogy milyen széleskörű a felhasználásuk, fontos tudni, hogy ezek minősége nagyban függ a gyümölcs érettségétől. Különböző érettségi állapotban kell szüretelni a gyümölcsöt, attól függően, hogy friss termékként árulják vagy feldolgozzák azt. Mindezért a megfelelő szedési időpont meghatározása kiemelten fontos. A gyümölcs érettségi foka határozza meg a szüret utáni eltarthatóságot, majd később a fogyasztói megítélést és elfogadást is. A megfelelő betakarítási idő meghatározásával csökkenthetők az ellátási lánc során keletkező veszteségek.

A technológiai és adatfeldolgozási fejlődés hatására egyre egyszerűbb és korszerűbb módszerek, eszközök jelennek meg az analitikai vizsgálatokban. Ilyen például a FT-NIR (Fourier-transzformációs közeli infravörös) technika használata is, amely rendkívül sok előnnyel rendelkezik kezdve azzal, hogy roncsolásmentes, oldószermentes és roppant gyors technika. Több mérés egyidejű megvalósítására is képes és segít a valós idejű döntéshozatalban. Kertészeti termékek vizsgálatára is alkalmas, kutatómunkám ennek a technikának a segítségével végeztem.

A legtöbb érettség-vizsgálat drága és roncsolja magát a terméket, ezzel együtt hulladékot teremt, veszteséges, hiszen ezek a fizikailag roncsolt gyümölcsök már nem tárolhatók és értékesíthetők, valamint nem használhatók fel későbbi vizsgálatokhoz. Ebből kiindulva a NIR technikának egy fontos környezetvédelmi aspektusa is van.

Fontos megemlítenem, hogy ezzel a témával az Élelmiszerkémia és Analitika Tanszéken ismerkedtem meg, ahol egy pályázathoz tartozó kutatási munka folyt különböző gyümölcsmintákkal. Ebbe a kutatásba kapcsolódtam be segíteni és az így kapott adatokat tovább elemeztem. A kutatás egyik távlati célja, hogy innovatív, új termékeket fejlesszenek ki ezekből a gyümölcsökből. Ehhez elengedhetetlen a minőség meghatározása, hiszen csak magas színvonalú alapanyagból lehet minőségi terméket előállítani.

2. A munka célja

Szakkolgozatom célja egy olyan minőségellenőrzési módszer fejlesztése és kialakítása, amely cseresznye és meggy minták spektrumának felvételéből képes lesz fontos beltartalmi komponensek becslésére és ezáltal az érettség szintjének megállapítására. Ilyen tulajdonságok a gyümölcs szárazanyagtartalma, titrálható savtartalma, vízdoldható szárazanyagtartalma (szacharóz tartalom), antocianin tartalma, illetve a vízdoldható szárazanyag és titrálható savtartalom aránya. Ez a módszer akár már szedés előtt a gyümölcsösben, vagy a szedés pillanatában, esetleg a feldolgozás helyén, de még a feldolgozási lépések előtt használható.

A módszer fejlesztése céljából a következő munkafázisok elvégzését tűztem ki célul:

- a rendelkezésre álló cseresznye és meggy minták analitikai feldolgozása, a referencia adatbázis kialakítása a szárazanyag-, a titrálható sav-, a vízdoldható szárazanyag- valamint az összes antocianin tartalom mérésével és a vízdoldható szárazanyag és titrálható savtartalom arányának kiszámításával
- a cseresznye és a meggy minták közeli infravörös spektrumának felvétele, és ezáltal a spektrális adatbázis kialakítása
- a kialakított adatbázisok kemometriai kiértékelése, ezen belül modellépítés a különböző tulajdonságokra, a modellek ellenőrzése, valamint a spektrális adatok segítségével csoportfelismerési és osztályozási elemzés elvégzése.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. A cseresznye és a meggy

A cseresznye (*Prunus avium* L.) és a meggy (*Prunus cerasus* L.) a rózsafélék családjába tartoznak. Csonthéjas magvú gyümölcsök (Terra Alapítvány, 2019). Bár külsőre hasonlóknak tűnhetnek, beltartalmi jellemzőikben vannak különbségek. A külső hasonlóságokat a növények száraiban, leveleiben, virágaiban és terméseiben az 1. ábra és a 2. ábra szemlélteti.



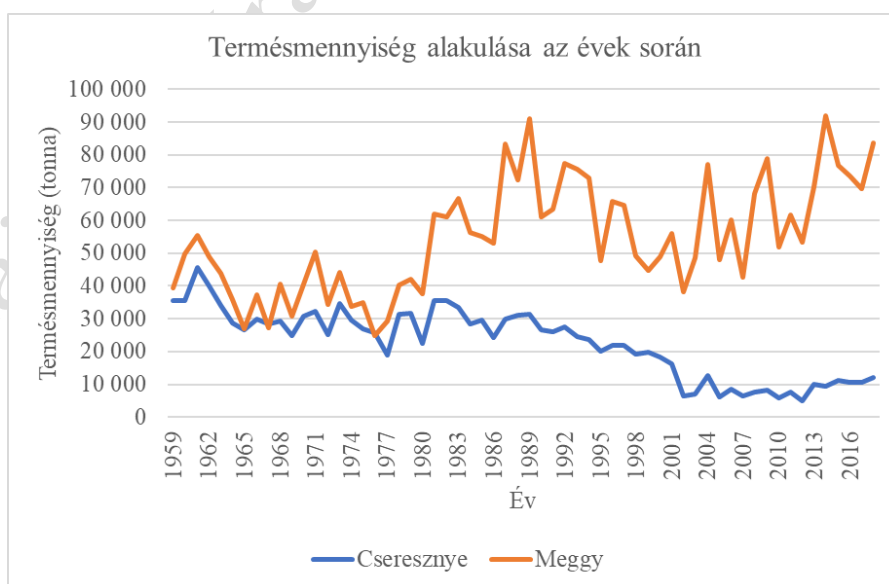
1. ábra: *Prunus avium* L. részei (Prunus avium, 2023)



2. ábra: *Prunus cerasus* L. részei (Prunus cerasus, 2023)

Beltartalmilag a meggy magasabb sav/cukor aránnyal rendelkezik, mint a cseresznye. A cseresznyének viszont magasabb az egyszerű cukortartalma. A meggy – elsősorban magas savtartalma miatt – alapvetően feldolgozásra kerül, míg a cseresznyét friss fogyasztásra hasznosítják a legnagyobb mennyiségben. A meggyből általában gyümölcslevet vagy sűrítményt készítenek, esetleg egyedi gyorsfagyasztási technológiával lefagyasztják, majd később ezt használják fel lekvár vagy öntet készítéséhez. Éppen ezért ipari gyümölcsként is szokták emlegetni. A meggyet nem szokták 100 %-os meggylé formájában használni, hanem cukorszirupok felhasználásával, kiegyensúlyozott nektárként értékesítik. Leggyakrabban befőttek, lekvárok, pürék, levek, sűrítmények, dzsemek, zselék, cukrászati termékek, alkoholos italok és aszalványok készülnek belőle. A cseresznyét tartósítóipari nyersanyagként keresik, befőttet készítenek belőle vagy gyorsfagyasztott terméként használják fel (Yılmaz, és mtsai., 2019).

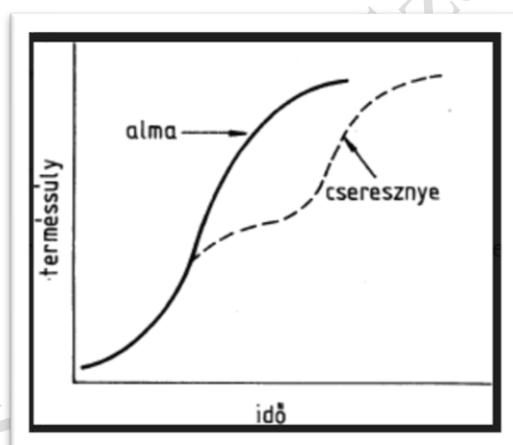
A meggy és a cseresznye termesztése Magyarországon az alma és szőlőtermesztés mellett kiemelkedő jelentőséggel bír. A 3. ábra jól szemlélteti, hogy az 1980-as évekig a két gyümölcs terméshozama nem tért el jelentősen egymástól, viszont azt kijelenthetjük, hogy meggyből mindig több volt. Az 1980-as évektől kezdődően pedig szemmel láthatóan egyre jobban eltávolodik egymástól a két görbe. A cseresznye hazai termésmennyisége csökkenő tendenciát mutat, viszont még így sem elhanyagolható. A meggy terméshozama ezzel ellentétben inkább növekvő irányt vett (KSH, 2020).



3. ábra: Cseresznye és meggy termésmennyiségének összehasonlítása (KSH, 2020)

3.1.1. A termés életrajza

Egy termés életrajza négy szakaszból áll, ezek a sejtsztódás, sejtnagyobbodás, érés és a felnyílás szakaszai. A gyümölcs életrajza alatti változásokat hormonok és enzimek befolyásolják, amelyek közül a legfontosabbak az etilén, az auxin, a gibberellin és a citokininek. A sejtsztódáskor az auxinok és citokininek, a sejtnagyobbodáskor pedig a gibberellinek magas koncentrációja szükséges ahhoz, hogy a termés megfelelően fejlődjön. A termésnövekedés üteme nagymértékben függ magától a terméscsoporttól. A növekedési görbe szerint két csoportot tudunk meghatározni. Szigmoid alakú görbével írhatók le a bogyók és a száraz falú termések. Kettős szigmoid görbével pedig a csonthéjas termések, - azaz a cseresznye és a meggy is - rendelkeznek. Ennek oka a mag részeinek eltérő ütemű fejlődése (Fehér, Csiszár, Pécsváradi, & Ördögné Kolbert, 2019). A kétfajta görbét a 4. ábra szemlélteti.



4. ábra: Növekedési görbék (Fehér, Csiszár, Pécsváradi, & Ördögné Kolbert, 2019)

A termés növekedésének végét a hormonszint csökkenése jelzi. Ezzel egyidőben a szerves anyagok felhalmozódása sem folytatódik tovább és belépünk az érés szakaszába. Érésnek nevezzük a gyümölcs növekedési periódusa után végbemenő fiziológiai változások összességét. Az életrajz egyes szakaszaiban a változások visszafordíthatatlanok, azaz irreverzibilisek, különböző eszközökkel, technológiákkal maximum lassítani lehet a folyamatokat. Ugyanakkor ezen lebontó és felépítő folyamatok nélkül, nem tudna kialakulni a megfelelő, fogyasztásra alkalmas gyümölcs (Fehér, Csiszár, Pécsváradi, & Ördögné Kolbert, 2019).

3.1.2. A gyümölcsök érési folyamata

Az érés szakaszában megemelkedik az etiléntermelés, a felnyílás időpontjában pedig eléri maximumát. A cellulázok és pektinázok megemelkedett jelenléte vezet a terméshártya megpuhulásához, ami meghatározza a gyümölcs élvezeti értékét. Ezek az enzimek lebontják a sejtfal anyagait, és a sejtek egymástól való elválását eredményezik. Ezzel egyidőben a sejthártyák áteresztőképessége is növekszik. A termés színében is változások történnek, szétesnek a kloroplasztiszok, lebomlik a klorofill és ezzel ellentétesen felhalmozódnak a xantofilok és a karotinoidok. Különböző pigmentek jelennek meg, ezek közül az antocianint érdemes kiemelni, ami a gyümölcs piros színeződéséért felelős. A termés kémiai összetételben is változások következnek be. A savtartalomban csökkenés, a cukortartalomban pedig növekedés megy végbe. Ezáltal válik a gyümölcs savanykásból édessé. A gyümölcshéj (viasz, kutikula) jelentős lipidtartalommal bír, amely növekszik az éréssel. Többféle vegyület is keletkezik, amelyek a gyümölcs ízét, illatát adják. Ezek alapvetően észterek, cukrok, ketonok és aldehidek (Barrett, Beaulieu, & Shewfelt, 2010) (Fehér, Csiszár, Pécsváradi, & Ördögné Kolbert, 2019).

A gyümölcsöket növekedésük során bekövetkező légzésintenzitásuk változása alapján két csoportba sorolhatjuk. Az egyik a klimaktérikus, azaz az utóérők csoportja, a másik pedig a nem klimaktérikusok, azaz az utóérésre nem képesek csoportja. A cseresznye és a meggy az utóbbi csoportba sorolható. Az utóérő gyümölcsöt kevésbé éretlen állapotban is leszüretelhetjük, hiszen később magától fog beérni. Az utóérés során változás történik a gyümölcs színében, ízében, illatában, keménységében, beltartalmi értékeiben. A nem utóérő gyümölcsben viszont szedés után már nem várható jelentős változás a fizikai jellemzőket vagy a beltartalmi értékeket tekintve. A nem utóérő gyümölcsöknél kiemelten fontos, hogy a szüret időpontja megfelelő legyen (Szalay, 2018). A gyümölcsök is folytatnak légzést, azaz oxigént vesznek fel és szén-dioxidot adnak le környezetükbe. A termés fejlődésének elején a gázcsere is intenzív, hiszen az ehhez szükséges folyamatok ezt megkövetelik, például az aktív sejtosztódás. A későbbiekben a növekedéssel párhuzamosan, egészen a szüretig csökken a légzésintenzitás. A nem klimaktérikus gyümölcsöknél ez a csökkenés folyamatos. A klimaktérikus gyümölcsöknél viszont esetenként megfigyelhető, hogy a növekedés utolsó fázisaiban, újra emelkedik a légzésintenzitás (preklimaktérikus minimum). A klimaktérikus maximum elérése után pedig újra csökkenés figyelhető meg, viszont ez a szedés után fejeződik be. Az érés a preklimaktérikus minimum és a klimaktérikus maximum között

történik. Az etilén serkenti a klimaktérikus légzést, ezért ezzel a hormonnal mesterségesen lehet az érést gyorsítani, indukálni. A nem klimaktérikus gyümölcsöknél is szerepet játszik az etilén, viszont ott nem az intenzív etilénkezelés hatásos az érés serkentésére, hanem az állandó etiléntartalmú légtér biztosítása (Szalay, 2018).

3.1.3. Fajok bemutatása

Kétfajta cseresznye (*Bigerreau Burlat* és *Valerij Cskalov*), illetve meggyfajtát (*Újfehértói, Kántorjánosi*) vizsgáltam, ezért dolgozatomban részletesebben ezeket mutatom be. A minták tulajdonságait az 1. táblázatban foglaltam össze. A *Bigerreau Burlat* és *Valerij Cskalov* tulajdonságaikban nagyon hasonlítanak, érési idejük is megegyezik, jó pollenadói egymásnak. A *Valerij Cskalov* savasabb (Hrotkó, 2003).

1. táblázat: Cseresznye- és meggyfajták összehasonlítása ((Hrotkó, 2003) alapján)

	Cseresznye fajták		Meggy fajták	
	<i>Bigerreau Burlat</i>	<i>Valerij Cskalov</i>	<i>Újfehértói</i>	<i>Kántorjánosi</i>
Származás	Franciaország	Ukrajna	Újfehértó	Mátészalka
Érési idő	május vége-június eleje		július eleje - elhúzódó	június vége-július eleje
Tömeg, g	5,5	6,5	5,2	5,4
Átmérő, mm	22-26	23-24	21-22	22
Alak	széles, tompa kúp, hasi oldalnál lapított, borda enyhén kiemelkedik	vállas, tompa kúp	lapított gömb	kissé nyomott gömb
Héj	piros, majd sötétbordó, fényes, vékony	sötétbordó	fénylő bordópiros	bordópiros
Hús	tömött, közepkemény, ropogósba hajló	közepkemény, nem ropogós, rózsaszín	vérpiros, mérsékelten festő levű, kemény, géppel rázható	piros, közepesen festő levű, kemény, repedésre kevésbé hajlamos
Íz	édes-savanykás	savas-édes	savanykás-édes	erős meggyíz
Kocsány	magvaváló	kőmaghoz tapad varrat mentén	éretten sérülésmentesen elválik	szárazon való
Felhasználás	étkezési gyümölcs	friss fogyasztás, export	friss fogyasztás, gyorsfagyasztás, ipari feldolgozás	friss fogyasztás, gyorsfagyasztás, ipari feldolgozás

Az Újfehértói meggy magasabb cukortartalommal rendelkezik, mint a Kántorjánosi, illetve fajlagos termésmennyisége is nagyobb. Nagyságban, illetve titrálható savtartalomban viszont a Kántorjánosi vezet. Ugyancsak a Kántorjánosira jellemző, hogy keményebb és kevésbé érzékeny a repedésre (Hrotkó, 2003).

3.1.4. Cseresznye és meggy minősége, kémiai összetétele

A minőség fogalma nagymértékben függ magától a terméktől, illetve a vásárló preferenciájától, ezért is nehéz ezt egzaktul meghatározni. Szélesebb értelemben a minőség fizikai és kémiai jellemzők kombinációja, beleértve az érzékszervi tulajdonságokat, tápértéket, kémiai összetételt, mechanikai és funkcionális sajátosságokat is. A cseresznyénél és meggyénél a legfontosabb és leginkább elfogadott tulajdonságok, amelyekkel meg lehet ítélni a minőséget az a gyümölcsök tömege, színe, szilárdsága, édessége, savanyúsága/savassága, íze és aromája. Meghatározó fizikai jellemző a tömeg/méret, hiszen ez az öröklött, mennyiségi tényező határozza meg a terméshozamot, a minőséget és a fogyasztói elfogadást. Érés közben színváltozás megy végbe, lebomlik a klorofill, a termés zöldből pirosra változik, amely a felszaporodott antocianinok mennyiségétől és szerkezetétől függ. Az antocianin-tartalom exponenciálisan növekszik a gyümölcs érésével. Az antocianinok a polifenolok csoportjába tartozó vízoldható színanyagok, másodlagos anyagcseretermékek. Ezek a pigmentek adják a cseresznye és a meggy piros színét. Az édességet általában a glükóz és a fruktóz jelenléte határozza meg, a savasság pedig nagymértékben függ az almasav megjelenésétől. A cukor és sav koncentrációjának aránya felelős legjobban az általános élvezeti értékért. A szilárdság/keményesség is nagyra értékelt a fogyasztók körében (Diaz-Mula, és mtsai., 2009) (Milošević, Milošević, & Mladenovic, 2016) (Barrett, Beaulieu, & Shewfelt, 2010). A legtöbbször a szemével vásárol az ember, de egyre fontosabbá válik az fogyasztók számára a beltartalmi érték is. Az érzékszervi és táplálkozási tulajdonságai mellett fontos kiemelni a gyümölcsök egészségügyi hatásait is, hiszen nagyon hasznos bioaktív komponenseket, gyulladáscsökkentő anyagokat tartalmaznak, amely csökkentheti számos betegség kialakulását (Milošević, Milošević, & Mladenovic, 2016) (Diaz-Mula, és mtsai., 2009). Erre példa a meggyben található kvercetin flavonoid (29,2 mg/100 g), amely egy meghatározó antioxidáns (Rodler, 2005).

A gyümölcsök kémiai összetételét részletesebben a 2. táblázattal és ábrákkal (5. ábra, 6. ábra, 7. ábra, 8. ábra) szemléltetem, kitérve a vitamin-, ásványianyag-, nedvesség-, hamu-,

szénhidrát- és cukortartalomra, illetve energia-összetételre. Az adatok minden esetben 100 g ehető részre (gyümölcsbőr + hús) vonatkoznak.

Vitamintartalom

A cseresznye és a meggy vitamintartalmát a 2. táblázatban foglaltam össze. Ahogy az adatok is egyértelműen tükrözik, a vizsgált gyümölcsök vitamintartalom szempontjából nem minősülnek gazdag forrásnak. Jellemzően a vízoldható vitaminokat találjuk meg, ezek közül is a C-vitamin mennyisége a kiemelkedő (8, illetve 10 mg). Egyéb jelenlevő vitaminok mennyisége jellemzően µg nagyságrendű (Rodler, 2005).

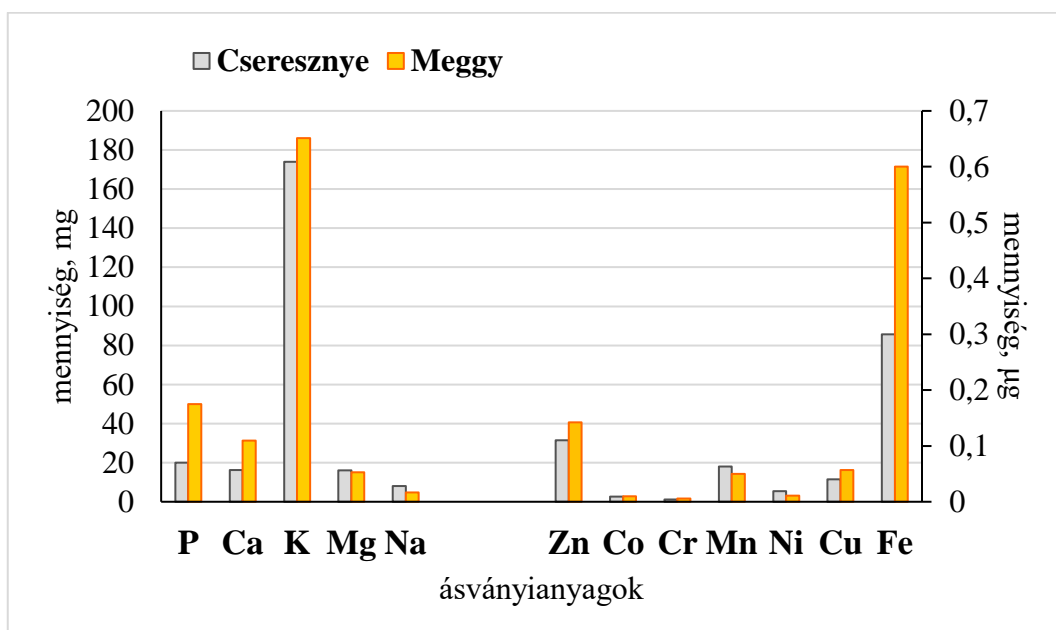
2. táblázat: Cseresznye és meggy vitamintartalma (Rodler, 2005)

VITAMINOK		
	CSERESZNYE	MEGGY
B1 (tiamin), µg	50	50
B2 (riboflavin), µg	20	20
Niacin, µg	100	300
Pantoténsav, µg	130	80
B6 (piridoxin), µg	20	50
Biotin, µg	0,9	0,8
Folsav, µg	5,3	0
B12 (cianokobalamin), µg	0	0
A (retinol), µg	0	0
Karotin, µg	80	300
C (aszcorbinsav), mg	8	10
E (tokoferol), µg	0	0
D (kalciferol), µg	0,3	0

Ásványianyag tartalom

A 5. ábra az ásványianyag tartalom adatait mutatja be. Az adatokat összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy jelentős eltérés a cseresznye és a meggy ásványianyag összetételében nem figyelhető meg. Egyes komponensektől eltekintve (Mg, Na, Mn, Ni) a meggyben

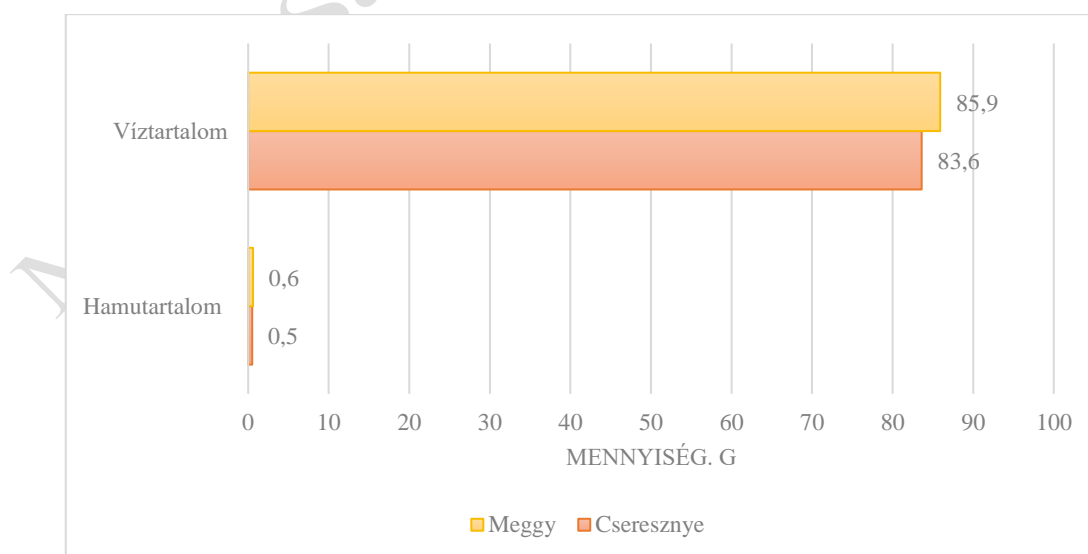
található komponensek koncentrációja kis mértékben magasabb, de tekintettel arra, hogy ezekről az átlag értékekről nincs több információnk, szignifikáns eltérésről nem beszélhetünk (Rodler, 2005).



5. ábra: Cseresznye és meggy ásványianyag tartalma ((Rodler, 2005) alapján)

Nedvességtartalom, hamutartalom

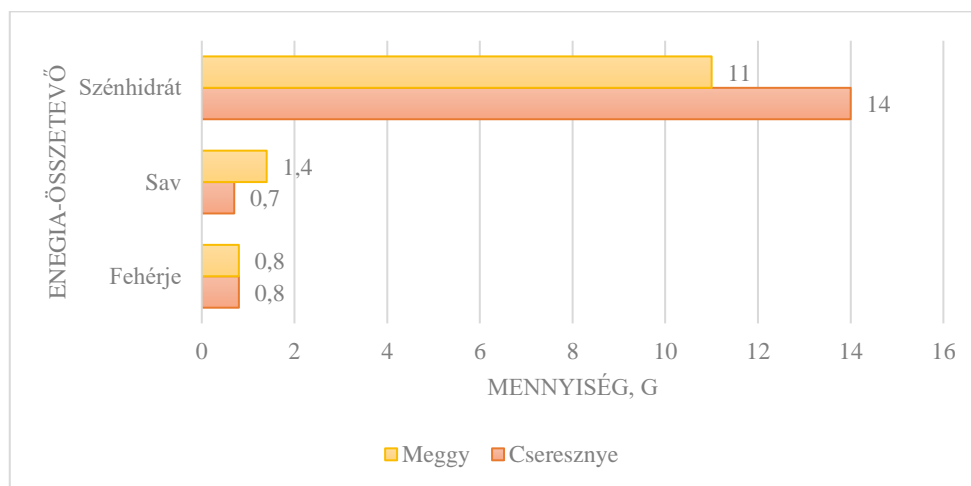
A cseresznye és a meggy nedvesség- és hamutartalmát az 6. ábra szemlélteti. Az adatokból az látszik, hogy a gyümölcsök nagy százalékban tartalmazznak vizet.



6. ábra: Cseresznye és meggy nedvességtartalma és hamutartalma ((Rodler, 2005) alapján)

Energia-összetevők

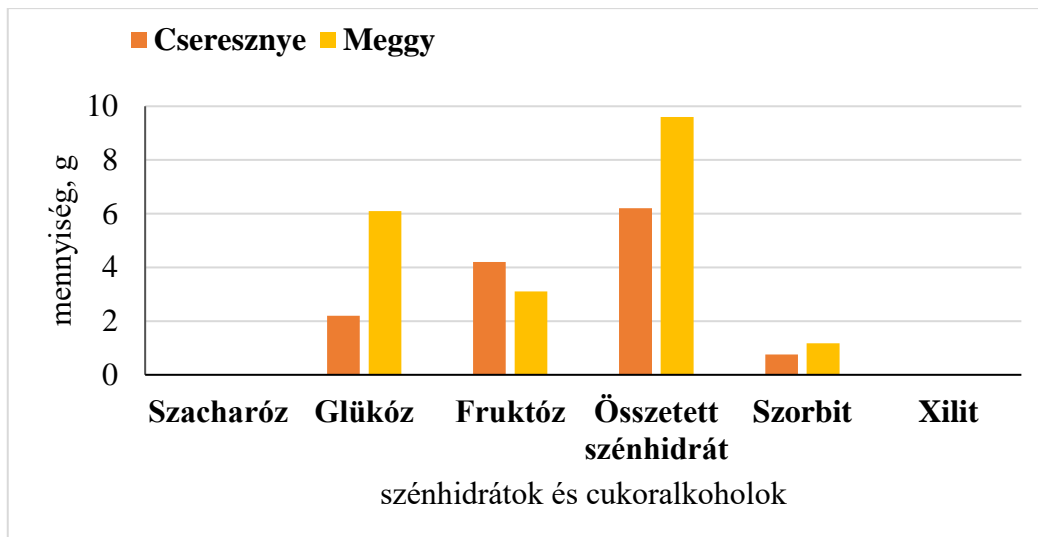
A 7. ábra az energia-összetevők adatait mutatja be. Az adatokból azt vehetjük észre, hogy vizsgált gyümölcsökben nagy mennyiségben található szénhidrát, amely a cseresznyében nem jelentősen, de nagyobb mennyiségben van jelen. Energia-összetevőként fehérjék és savak vannak még jelen. Jelentős eltérést nem vehetünk észre a többi összetevő között. A cseresznye energiataralma 265 kJ/63 kcal, a meggyé 218 kJ/52 kcal (Rodler, 2005).



7. ábra: Cseresznye és meggy energia-összetevői ((Rodler, 2005) alapján)

Szénhidrát- és cukoralkohol összetétel

A cseresznye és a meggy jellegzetes szénhidrát-, valamint cukoralkohol tartalmát a 8. ábra mutatja be. Cukoralkoholoknak nevezzük a monoszacharidok hidrogénnel redukált formáit. A szorbit a glükóz és a fruktóz alkohol-származéka. Az adatok összehasonlítása során mindössze azt látjuk, hogy szacharóz és xilit nem található ezekben a gyümölcsökben. A gyümölcsökben található cukrok nagy része glükóz és fruktóz monoszacharid. Glükóz, szorbit, valamint összetett szénhidrát szempontjából a meggy gazdagabb, mint a cseresznye. Az összetett szénhidrátok, más néven rostok, sok monoszacharid összekapcsolódásából jönnek létre. Ide tartozik a keményítő, cellulóz, pektin és az élelmi rost is. A cseresznye élelmi rost tartalma 1,24g/100g gyümölcs fogyasztható részét tekintve, a meggyé pedig 4,2g/100g gyümölcs fogyasztható részét tekintve (Rodler, 2005) (NNK, 2022).

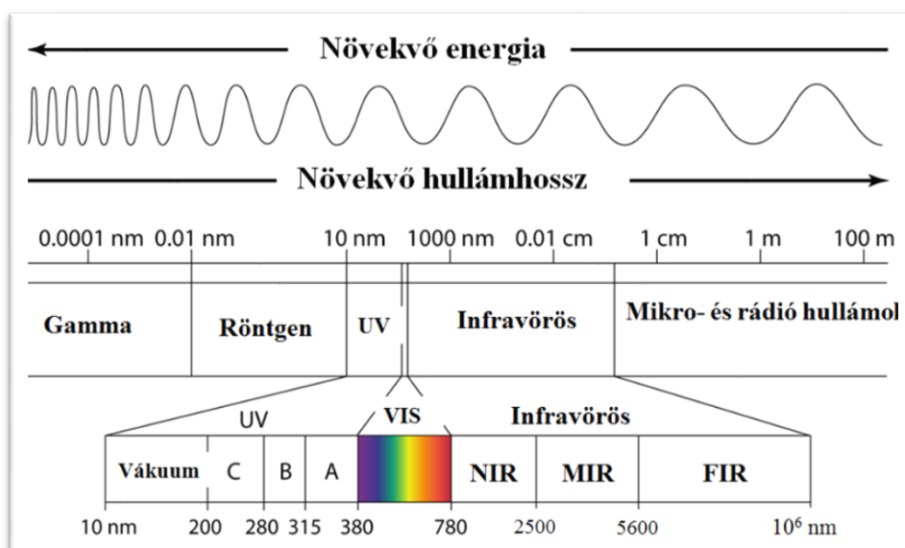


8. ábra: Cseresznye és meggy szénhidrát- és cukoralkohol tartalma ((Rodler, 2005) alapján)

3.2. Közeli infravörös spektroszkópia

3.2.1. Elméleti alapjai

Az infravörös sugárzás, mint minden sugárzás hullámként viselkedik és az egyszerű harmonikus mozgás tulajdonságait hordozza. Két erősen összefüggő (fordított arány) jellemzővel határozható meg, a rezgés frekvenciájával vagy a hullámhossz értékkel (Osborne, 2006). Az infravörös tartomány az elektromágneses spektrumnak egy olyan sávja, ahol a hullámhossz nagyobb, mint a látható fény hullámhossza, ezért az nem érzékelhető emberi szemmel. A 9. ábra mutatja, hogy az infravörös tartomány a 780 nm-10⁶ nm hullámhosszt fedi le, a látható, valamint a mikro- és rádióhullámok között helyezkedik el. A tartomány a hullámhossz nagyságától függően, közeli (NIR), közép (MIR) és távoli (FIR) részekre osztható. Ezen belül a közeli infravörös sugárzás az elektromágneses tartomány 780-2500 nm részét fedi le. A technika az anyagok és molekulák NIR-abszorpciós tulajdonságait használja ki (Gergely, 2005).



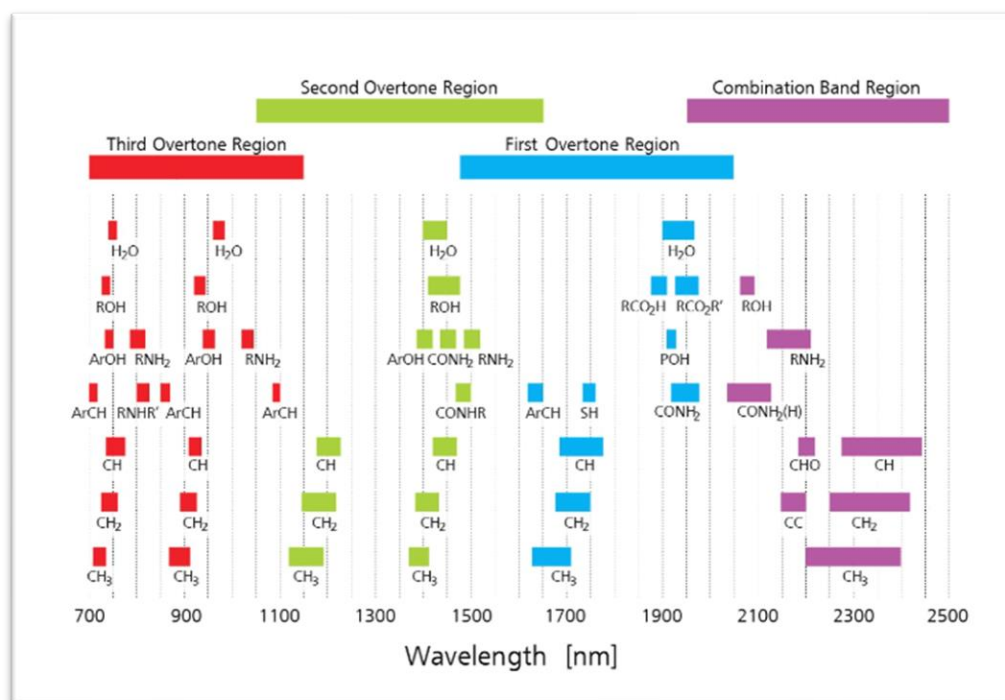
9. ábra: Az elektromágneses spektrum (forrás: (FT-NIR Spektroszkópia, 2016))

A módszer alapja a minta és az infravörös fotonok kölcsönhatásán alapul. A fény besugárzás gerjeszti a szerves molekulák kötéseinek (C–H, O–H, N–H S–H és P–H) rezgési és forgási állapotait, változik a dipólusmomentum. Ebből adódóan a foton elnyelődik (abszorpció), áthalad a mintán (transzmisszió), elhajlik, visszatükröződik (reflexió) vagy szóródik. Ezek mennyiségét a minta fizikai tulajdonságai és kémiai összetevői határozzák meg (Osborne, 2006).

A NIR technika alkalmazása során a mintát megvilágítják közeli infravörös sugárzással és az anyagról visszavert vagy átmenő sugárzás intenzitását érzékelik. A spektrum a fényabszorpció hatására jön létre, amely függ a szerves molekulák kötéseitől. Hetero-komponensek vizsgálatára alkalmas. Azoknak a komponenseknek is vannak itt abszorpciós sávjai, amelyek a gyümölcsöket alkotják, ilyen például a víz, rost, szénhidrát, ezért tudjuk a termékek összetételét, szerkezetét, jellemezni ezen a hullámhossz tartományon. A minta összetételéből pedig közvetetten az érettséget vizsgálni (Gergely, 2005) (Nicolai, és mtsai., 2007).

A normál rezgéseket csak a középső infravörös tartományban tudjuk tisztán mérni. A közeli infravörös tartományban viszont átfedések, rezgéskombinációk, felharmónikusok jönnek létre (10. ábra), mivel itt nagyobb az energiaszint. Ez megnehezíti a csúcsok beazonosítását a konkrét vegyülettel, valamint a spektrum kiértékelését. Nem elegendő a hagyományos

kalibráció, hanem megfelelő mintahalmazon alapuló, többváltozós összefüggéseket szükséges alkalmazni. A NIR tartományt általában az analitikai kémiai mérésekben, az élelmiszeriparban, a mezőgazdaságban, az orvostudományban és az anyagtudományban használják. Gyors azonosításra és mennyiségi meghatározásra alkalmas leginkább (Gergely, 2005).



10. ábra: Elnyelési sávok (Metrohm, 2020)

3.2.2. A módszer előnyei és hátrányai

A NIR spektroszkópia előnye, hogy roncsolásmentes, gyors technika, amely csak minimálisan vagy nem igényel mintaelőkészítő munkát. Halmazállapottól függetlenül, koloid mintákat is lehet vele vizsgálni a műszer kialakításától függően. A gyorsaságát a kemometriai módszerek és a számítógépek fejlődésének köszönhetjük, hiszen ez tette lehetővé a valós idejű adatkinyerést. Nincs szükség reagensekre és egyéb segédanyagokra, viszont maga a műszer nagyobb beruházást igényel. Vegyszermentes és környezetbarát. Rutinvizsgálatok elvégzésére alkalmas, a feldolgozás bármelyik szakaszában (Blanco & Villarroya, 2002).

Hátránya, hogy nem abszolút módszer, hanem tanításos. Megfelelő mintamennyiség szükséges hozzá és az adatokat hagyományos módszerrel meg kell határozni. Ez komoly előzetes munkát igényel. Éppen ezért a pontossága nem lehet jobb, mint a referencia pontossága. Mátrixfüggő, így kalibráció szükséges minden mintatípushoz. Az ellenőrzést megnehezíti, hogy az élelmiszeriparban nincsenek referenciaadatok. Úgynevezett körelemzésekkel tudjuk csak az eredményeinket ellenőrizni. Hátrány még, hogy a spektrumok átfedhetnek és megfelelő matematikai és kemometriai háttér szükséges az elemzéséhez és a kiértékeléshez (Blanco & Villarroya, 2002).

3.2.3. Kemometriai módszerek

Ahogy említettem, a kiértékeléséhez elengedhetetlenek az analitikai szoftverek, hiszen bonyolult, többváltozós kémiai összefüggéseket szükséges feldolgozni. Gyűjtőnéven a használt módszereket kemometriai módszereknek nevezzük. A következőkben ezeket az eljárásokat mutatom be.

PCA (Principal Component Analysis) -Főkomponens elemzés

A PCA, más néven főkomponens elemzés egy adatredukációs módszer, amely a spektrumokat leszűkíti néhány új változóra. A cél az, hogy kisebb számú korrelálatlan változókat (főkomponenseket) hozzunk létre a nagyszámú korreláló adatainkból (Hren, 2008). Ez az adathalmaz csökkentés a minták varianciájának megtartásával megy végbe. Így az adataink átláthatóbbakká és kezelhetőbbekké válnak. A PCA mintázatfelismerő technika is, melynek segítségével a spektrális kiesőket tudjuk meghatározni a NIR tartományban (Ringnér, 2008) (Rácz, 2016).

PLS (Partial Least Square) -Részleges legkisebb négyzetek módszere

A PLS egy mátrixművelet, amelyet akkor alkalmazunk, ha több változónk van az adatkészletben, mint mintánk. A folyamat lényege, hogy „X” független változókat hozunk létre a referenciaadatokból és „Y” függő változókat a spektrális adatokból. Az „X” és „Y” változók közötti kapcsolatot vizsgáljuk. A mérések során kapott spektrumokon függvénytranszformációkat szükséges végrehajtani. Ennek segítségével kiszűrhető a „zaj”, azaz a sokszor a felületi különbségekből adódó eltérések, amik irreleváns információt

hordoznak. Ilyen például a mintákon található viaszréteg és koszréteg. Az ellenőrzés kereszt-ellenőrzéssel történik. A legfontosabb eredmények a determinációs együttható négyzete, az átlagos hiba értéke és a használt főkomponensek száma (lásd: 3. táblázat). Ezek összehasonlításából meghatározható a megfelelő becslési függvény (Rácz, 2016).

3. táblázat: Statisztikai jellemzők PLS függvényre (Fodor, 2022) alapján

Paraméter	Kalibráció	Validáció	Cél
Determinációs együttható négyzete	R^2	Q^2	minél jobban közelítsen 1-hez
Átlagos hiba	RMSEE m/m%	RMSECV m/m%	minél kisebb érték legyen
PLS főkomponens	3-10	3-10	3 alatt alul-illesztett, 10 fölött felül-illesztett

LDA (Linear Discriminant Analysis) -Lineáris diszkriminancia analízis

A lineáris diszkriminancia analízis, LDA egy felügyelt tanítású mintázatfelismerési módszer. Alapja, hogy a referenciaadatok ismeretében csoportosítást hajtunk végre. Ez után véletlenszerű csoportosítást is végzünk, majd a szoftver a spektrumadatok alapján visszaellenőriz és meghatározza a modell pontosságát (Fodor, 2022).

3.2.4. NIR technika alkalmazásai

A NIR-spektroszkópia széles körben elismert, kiválóan alkalmas vizsgálati technika különböző területeken, nyersanyagok és termékek ellenőrzésére. Az elmúlt években nagyon sok publikáció jelent meg kifejezetten a kertészeti területekre és termékekre (zöldség, gyümölcs) fókuszálva. A felsorolt kutatások felében a NIR technikát, a feldolgozási folyamatok nyomon követésére és hitelesítésére, valamint klasszifikációs vizsgálatokra alkalmazzák (Tiziana M.P. & Annamaria, 2019). A kedvező alkalmazhatóság miatt egyre több készülékfejlesztés történik, amelyeket kimondottan minőségellenőrzés, érettség vizsgálata szempontjából, célkészülékként fejlesztenek. E készülékek működésének alapja, hogy a minőség-ellenőrzés szempontjából fontos paraméterek becslésére fejlesztett függvényekkel rendelkeznek, így egy egyszerű felületi megvilágítás eredményeként kapott

spektrumot azonnal ki is tudják értékelni. Példaként megemlítek néhány, már használatban lévő eszközt, amely ezen az elven működik.

A GrainSense készüléket szemestermények minőségellenőrzésére fejlesztették Finnországban 2014-ben. Alkalmazása segítségével az aratás időpontja és a tárolási körülmények tervezhetők, a gabona általános minősítése azonnal elvégezhető. Az eszköz nagy előnye, hogy a terjedelmes laboratóriumi felszerelés tudását egy kézi készülékbe helyezték át, melynek nagyon egyszerű a használata (GrainSense, 2022).

Az érettség megállapításához a termesztők általában a termő gyümölcs Brix fokban meghatározott cukortartalmát, illetve szárazanyag-tartalmát veszik alapul. Ezek időigényes, sokszor drága mérések és ráadásul roncsolják magát a termést is. E probléma megoldására kínál megoldást az ams-OSRAM fejlesztése, amely a NIR spektroszkópia segítségével becsülni tudja ezeket a paramétereket kémiai elemzési modellek segítségével, így sértetlenül hagyva a gyümölcsöt. Ez az eszköz hordozható, kicsi és megfizethető (ams-OSRAM, 2022).

A Cherry-Meter szintén egy hordozható készülék, ami vis/NIR hullámhossz tartományban működik. A cseresznye optimális szüretelési idejét általában az érés során végbemenő színváltozással hozzák összefüggésbe, viszont ez nagyban függ az egyéni megítélésen, ezért nem tud pontos információt adni. A Bolognai Egyetemen kifejlesztett műszer a gyümölcsök érésének és minőségének gyorsabb és egyszerűbb valós idejű és objektív értékelésére képes. Egy kutatás bizonyítja, hogy a Cherry-Meter (11. ábra) az abszorbancia-differencia indexet is meg tudja határozni, azaz a két különböző hullámhosszon mért abszorbancia értéknek a különbségét. Ez az érték 0 és 2,6 közötti és pozitívan korrelál az éréssel, valamint a színezettel és az antocianin tartalommal (Nagpala, Noferini, Farneti, Piccinini, & Costa, 2017).



11. ábra: Cherry-Meter készülék (Cherry-Meter, 2011)

4. Anyagok és módszerek

4.1. Vizsgált minták

Cseresznye és meggy minták vizsgálatát végeztem. A minták mindegyike Szabolcs-Szatmár- Bereg megyéből származott. Cseresznye mintából Bigerreau Burlat és Valerij Cskalov fajtákat vizsgáltam két mintavételezési időpontban 2021. június 8-án és 16-án. Az első szedésű minták még jellemzően éretlenek voltak (12. ábra). A második szedésnél már egyértelműen érett mintákat kaptunk (lásd: 13. ábra).



12. ábra: Cseresznye minták az első szedési időpontban (saját kép)



13. ábra: Cseresznye minták a második szedési időpontban (saját kép)

A meggy minták érésüknek megfelelően később érkeztek, a cseresznyéhez hasonlóan két időpontban: 2021. július 1-jén és 8-án. Meggy mintáim Újfehértói és Kántorjánosi fajták voltak. Az első szedésű gyümölcs ebben az esetben is még kevésbé volt érett (14. ábra), míg a második szedés már egyértelműen érett kategóriába tartozott (lásd: 15. ábra).



14. ábra: Meggy minták az első szedési időpontban (saját kép)



15. ábra: Meggy minták a második szedési időpontban (saját kép)

4.2. Alkalmazott módszerek

4.2.1. Klasszikus analitikai módszerek

Szárazanyag tartalom

A frissen beérkezett gyümölcsöket egészben, illetve félbevágva helyeztem a légkeveréses, szabályozható szárítószekrénybe maggal együtt (MEMMERT GmbH, Németország). A szárítás 105°C hőmérsékleten tömegállandóságig történt. A szárítási idő letelte után a még meleg mintákat exszikkátorban hagytam kihűlni. A 16. ábra mutatja a szárítási idő letelte utáni állapotot. Ezután a tömegmérések alapján számoltam ki a minták szárazanyagtartalmát. Két-két párhuzamos mérés eredménye alapján tömegszázalékban határoztam meg az értéket.



16. ábra: A minták a szárítási idő letelte után (saját kép)

Titrálható savtartalom

A minták titrálható savtartalmának meghatározásához ISO 750:2001 szabványt követtem. A mintákat háztartási botmixerrel pépesítettem. A pépből nagyságrendileg 10 grammnyi mintát mértem ki taramérlegemmel. A titrálható savtartalom meghatározását sav-bázis titrálás segítségével határoztam meg (lásd: 17. ábra). Mérőoldatként ismert faktorú 0,1 mol/L NaOH mérőoldatot alkalmaztam. A mérés során a titrálást pH=8,2 értékig végeztem, mivel a mintáknak volt egy jellegzetes alapszíne, ami miatt nem tudtam a hagyományos indikátoros végpontjelzést alkalmazni. Ez az érték felel meg gyenge sav és erős bázis titrálása során a

képződő hidrolizáló só pH értékének. Tekintve, hogy a minták többféle szerves savat is tartalmazhatnak, a titrálható savtartalom értéket egységesen almasavra vonatkoztatva számoltam. Két-két párhuzamos mérést végeztem minden esetben, a végeredményeket tömegszázalék értékben számoltam (International Standard, 2001).



17. ábra: Sav-bázis titrálás folyamata (saját kép)

Antocianin tartalom

Az antocianin-tartalmat differenciális pH módszerével, spektrofotometriás eljárás segítségével határoztam meg. Miután a mérésekhez tiszta gyümölcslére volt szükségem, a titrálható savtartalomhoz pépesített mintából mértem ki centrifugacsövekbe azonos tömegű részleteket, ahogy a 18. ábra mutatja. Következő lépésként centrifugálással (6000 rpm, 20 perc) elkülönítettem a tiszta gyümölcslévet.



18. ábra: Centrifugacsövek a mintákkal megtöltve (saját kép)

Az így kapott gyümölcsle részleteit (≤ 10 mL) két különböző pufferrel (pH₁ és pH_{4,5}) hígítottam 50 mL térfogatra. A pH₁ pufferhez $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L KCl oldatot készítettem (1,86 g + 980 mL desztillált víz), HCl oldattal pH=1 értékre beállítottam a pH-t (kb. 6,3 mL) majd kiegészítettem a térfogatot 1000 mL térfogatra.

A pH 4,5 pufferhez 0,4 mol/L Na-acetát oldatot készítettem (54,43 g CH₃COONa·3H₂O) kb. 960 mL desztillált vízzel, majd beállítottam a pH=4,5 értéket HCl oldattal (kb. 20 mL), végül kiegészítettem a térfogatot 1000 mL-re.

A kétféle pufferrel készült minták abszorbanciáját $\lambda = 520$ nm és 700 nm hullámhosszon mértem. Vak oldatként desztillált vizet alkalmaztam. $\lambda = 520$ nm hullámhosszon az antocianinok elnyelése, $\lambda = 700$ nm hullámhosszon a zavaró komponensek elnyelése mérhető. A pH beállítását követően az oldatok elnyelését 20-50 percen belül meg kellett mérni.

A teljes antocianin tartalmat cianidin-3-glükozid-ekvivalens, mg/L egységben adják meg, amelyet a következő összefüggés alapján számítottam ki (Ance & Ieva, 2011) (Jungmin, és mtsai., 2005) (Sang Gil, és mtsai., 2016).

$$\text{Abs} = (\text{Abs}_{520} - \text{Abs}_{700})_{\text{pH}_1} - (\text{Abs}_{520} - \text{Abs}_{700})_{\text{pH}_{4,5}}$$

$$TA = \frac{A \cdot DF \cdot 449,2}{\varepsilon \cdot l}$$

A képletben szereplő paraméterek:

TA = teljes antocianin tartalom mg/L egységben

Abs₅₂₀ és Abs₇₀₀ ugyanazon minta két különböző hullámhosszon mért abszorbanciája

DF = hígítási faktor – méréseim során ez 5 volt

449,2 g/mol = cianidin-3-glükozid móltömege

$\varepsilon = 26\,900$ L/(mol·cm) az oldat moláris abszorpciós koefficiense 520 nm hullámhosszon

$l = 1$ cm az optikai úthossz

Ebben az esetben is két-két párhuzamos mérést végeztem. A minták antocianin tartalmát a leírtaknak megfelelően cianidin-3-glükozid-ekvivalens, mg/L egységben adtam meg (Ance & Ieva, 2011) (Jungmin, és mtsai., 2005) (Sang Gil, és mtsai., 2016).

Vízoldható szárazanyagtartalom/ Brix°

A vízoldható szárazanyagtartalmat gyümölcsök esetében Brix° egységben szokták megadni. Ez gyakorlatilag a minta szacharóztartalma m/m% egységben kifejezve. Mérése refraktometriás eljárással történik, ISO 02173:2003 szabvány szerint. Méréseimet szacharóz tartalomra kalibrált refraktométerrel (Pocket PAL-1, ATAGO, Tokyo, Japán) végeztem. A készülék 0,0-53,0 Brix° tartományban működik, pontossága 0,2°. A korábban pépesített és centrifugált minta felülúszójából néhány cseppet vittem a refraktométer prizma-felületére. A minta Brix° értékét egy tizedes pontossággal olvastam le. Mintánként három leolvasást végeztem, két mérés között a mérési felületet desztillált vízzel tisztítottam (ISO, 2003).

Brix° és titrálható savtartalom aránya

Gyakran alkalmazott eljárás a vízoldható szárazanyagtartalom és a titrálható savtartalom arányának számítása, mert az érés során a cukor és a sav mennyisége egymással ellentétes irányba változik: a cukortartalom nő, a savtartalom csökken. Az érési folyamat elején a cukor/sav arány alacsony, mivel az alacsony cukortartalom és a magas gyümölcssav-tartalom miatt ez savanyúvá teszi a gyümölcs ízét. Az érési folyamat során a gyümölcssavak lebomlanak, a cukortartalom nő és a cukor/sav arány magasabb értéket ér el (Hecke, és mtsai., 2006).

4.2.2. Fourier transzformációs közeli infravörös spektroszkópia – FT-NIR

Mintaelőkészítés, spektrumfelvétel

Az FT-NIR mérések egyik nagy előnye, hogy minimális mintaelőkészítést igényel. Mivel célom eleve az volt, hogy a módszer akár a gyümölcsösben, a helyszínen is alkalmazható legyen, ezért a spektrumokat is az egész, friss gyümölcsökről vettem fel, megmosás és aprítás nélkül. Természetesen ez heterogén felületet ad, így a pontosabb spektrumkép kialakítása érdekében nagy, 85 mm átmérőjű mintatartó küvettát alkalmaztam, amelyet a spektrum felvétele közben a készülék forgatott, ahogy a 19. ábra mutatja. Ez azért volt ideális, mert így a minta egy 20 mm szélességű körcikk felületén lép kapcsolatba az infravörös fotonokkal nem csak a 20 mm átmérőjű érzékelő felületén.

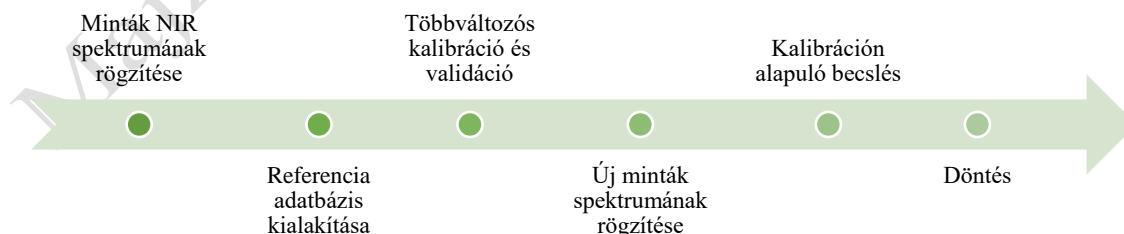
A spektrumok rögzítése Bruker MPA FT-NIR készüléssel (Bruker, Ettlingen, Németország) diffúz-reflexiós méréssel történt, a spektrumok feldolgozásához a készülék OPUS 7.2 szoftverét (Bruker, Ettlingen, Németország) használtam fel. A felbontás 16 cm^{-1} volt, a készülék a felvétel során 64 alspektrum alapján készített egy átlag spektrumot.



19. ábra: Spektrumfelvétel forgatható küvettával (saját kép)

4.2.3. FT-NIR eredmények kiértékelése - kemometriai módszerek

A klasszikus analitikai vizsgálatok és a spektrumfelvétel elvégzése után szükségünk van különböző matematikai összefüggések, becslési függvények felállítására a kapott adatok között. A kalibráció kemometriai módszerek segítségével történt (PCA, PLS, LDA). A spektrális adatokat az OPUS 7.2 (Bruker, Ettlingen, Németország) és az Unscrambler 10.4 (CAMO, Oslo, Norvégia) szoftverrel értékeltem ki. A teljes vizsgálati folyamatom lépéseit, valamint ennek a további alkalmazhatóságát összegeztem még egyszer (20. ábra).



20. ábra: Vizsgálati folyamat (saját ábra)

5. Kísérleti eredmények és értékelésük

5.1. Klasszikus mérési eredmények

A cseresznye mintákra (mintaszám: 001-047) kapott klasszikus mérési eredményeimet a 4. táblázatban foglaltam össze. Minden mintára 3 párhuzamos mérést hajtottam végre és az eredményeket átlagoltam. A táblázatban alkalmazott rövidítések: **DM** = szárazanyagtartalom, **A** = titrálható savtartalom (almasavra kifejezve), **TSS** = vízoldható szárazanyagtartalom, azaz Brix°, **TA** = összes antocianin koncentráció, **TSS/A** = cukor/sav arány (számított érték).

4. táblázat: Referencia adatok – cseresznye

Minta- szám	DM	A		TSS	TA	TSS/A
	m/m%	mg/g	m/m%	m/m %	g/100 mL	
001	23,64	5,56	0,56	13,7	5,427	24,65
002	21,90	5,88	0,59	13,5	1,336	22,97
003	23,13	5,17	0,52	11,8	1,252	22,81
004	21,08	5,86	0,59	12,0	0,250	20,48
005	17,19	5,89	0,59	12,0	1,085	20,39
006	19,64	6,13	0,61	12,0	0,000	19,56
007	20,34	5,32	0,53	11,0	-0,334	20,67
008	14,70	5,92	0,59	10,9	-0,250	18,42
009	15,32	5,31	0,53	10,7	-0,835	20,14
010	18,74	5,97	0,60	10,7	-0,584	17,91
011	17,13	6,12	0,61	11,2	-0,918	18,31
012	17,07	6,87	0,69	11,2	-0,918	16,31
013	17,28	6,25	0,62	11,1	-1,837	17,77
014	21,44	6,39	0,64	11,0	11,105	17,22
015	19,80	6,15	0,62	9,9	5,260	16,09
016	21,50	3,88	0,39	9,9	3,841	25,52
017	19,71	6,17	0,62	9,5	2,421	15,40
018	17,47	6,13	0,61	9,6	2,421	15,65

019	19,06	7,33	0,73	10,2	1,169	13,92
020	17,52	6,96	0,70	10,2	2,087	14,65
021	20,26	7,61	0,76	9,8	2,588	12,87
022	19,00	7,45	0,74	9,9	1,753	13,29
023	18,67	7,74	0,77	9,0	-0,083	11,63
024	31,81	7,30	0,73	9,0	86,500	12,32
025	36,01	7,32	0,73	8,7	75,562	11,89
026	28,39	8,06	0,81	8,7	82,993	10,80
027	32,72	7,21	0,72	13,6	103,784	18,87
028	31,95	7,23	0,72	13,7	57,027	18,94
029	31,30	7,71	0,77	12,3	33,565	15,95
030	29,28	7,81	0,78	12,4	51,433	15,88
031	28,28	7,62	0,76	12,2	50,848	16,00
032	28,43	8,27	0,83	12,2	51,015	14,75
033	24,58	7,50	0,75	11,2	38,741	14,93
034	23,46	6,92	0,69	11,2	34,483	16,17
035	23,42	6,86	0,69	12,2	29,808	17,80
036	21,76	6,83	0,68	12,0	29,891	17,57
037	25,97	7,51	0,75	11,2	138,601	14,91
038	23,33	7,66	0,77	11,5	136,680	15,01
039	22,56	8,04	0,80	10,6	138,434	13,19
040	30,84	8,34	0,83	10,7	111,549	12,83
041	32,57	7,41	0,74	10,3	128,498	13,91
042	31,78	7,21	0,72	10,3	108,710	14,28
043	27,49	6,72	0,67	10,5	71,388	15,64
044	26,51	7,19	0,72	10,5	102,030	14,61
045	25,01	6,83	0,68	9,2	88,421	13,48
046	30,87	6,84	0,68	9,3	36,237	13,60
047	29,80	6,90	0,69	17,6	28,054	25,52

A megyy mintákra (mintaszám: 048-088) kapott klasszikus mérési eredményeimet az 5. táblázatban foglaltam össze. Az itt található rövidítések azonosak az előző táblázatnál feltüntetettekkel.

5. táblázat: Referencia adatok – megyy

Minta- szám	DM	A		TSS	TA	TSS/A
	m/m%	mg/g	m/m%	m/m %	g/100 mL	
048	25,34	24,56	2,46	17,85	140,52	7,3
049	26,27	23,79	2,38	15,55	108,96	6,5
050	23,81	24,31	2,43	14,85	84,50	6,1
051	24,25	23,79	2,38	14,2	72,97	6,0
052	23,72	24,53	2,45	13,15	51,77	5,4
053	23,26	25,32	2,53	13,45	51,10	5,3
054	28,68	22,86	2,29	11,85	24,71	5,2
055	25,85	25,03	2,50	11,7	20,96	4,7
056	25,60	24,55	2,45	11,3	14,53	4,6
057	23,67	24,16	2,42	10,8	9,85	4,5
058	23,40	16,53	1,65	9,85	0,00	6,0
059	24,83	22,93	2,29	15,75	111,01	6,9
060	26,78	23,09	2,31	15,4	102,45	6,7
061	26,53	16,60	1,66	13,65	73,56	8,2
062	24,54	25,67	2,57	13,2	44,69	5,1
063	22,89	23,11	2,31	12,7	33,98	5,5
064	27,09	24,69	2,47	12,5	42,83	5,1
065	24,50	26,71	2,67	12,5	42,16	4,7
066	22,84	23,93	2,39	12,25	32,65	5,1
067	22,66	30,42	3,04	11,4	22,54	3,7
068	23,43	30,18	3,02	17,75	0,00	5,9

069	23,65	22,31	2,23	17,75	132,67	8,0
070	25,12	22,30	2,23	17,15	153,38	7,7
071	24,62	23,65	2,36	16,95	146,95	7,2
072	25,47	21,85	2,18	16,5	145,95	7,6
073	24,33	22,68	2,27	16,35	157,97	7,2
074	24,20	25,91	2,59	15,55	162,81	6,0
075	24,77	22,14	2,21	15,7	146,62	7,1
076	21,37	23,27	2,33	15,05	160,73	6,5
077	19,84	21,62	2,16	11,25	152,88	5,2
078	16,43	21,43	2,14	9,25	125,07	4,3
079	30,25	21,27	2,13	16,55	164,07	7,8
080	30,90	21,85	2,18	16,4	148,62	7,5
081	31,38	20,79	2,08	15,65	118,23	7,5
082	32,58	21,11	2,11	16,65	139,77	7,9
083	28,48	21,84	2,18	16,4	123,74	7,5
084	26,90	21,54	2,15	16,65	132,84	7,7
085	27,32	21,41	2,14	16,35	158,81	7,6
086	28,05	20,62	2,06	14,2	127,41	6,9
087	23,19	23,94	2,39	14,3	133,26	6,0
088	21,89	24,82	2,48	12,05	89,92	4,9

A mért koncentráció tartományokat összesítettem a 6. táblázatban külön cseresznyére és meggyre vonatkoztatva. Ez a becslési függvények felállításához lesz szükséges.

6. táblázat: Koncentráció tartományok

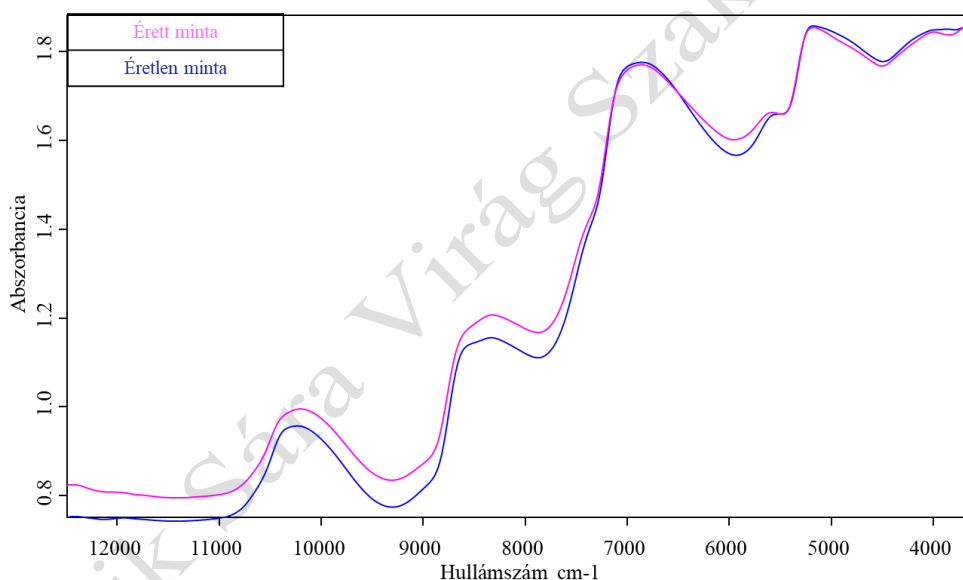
	Cseresznye	Meggy
DM (m/m%)	14,7-36,01	16,43-32,58
A (m/m%)	0,39-0,83	1,65-3,04
TSS (m/m%)	8,7-17,6	9,25-17,85
TA (g/100 mL)	0-138,6	0-164,07
TSS/A (m/m%)	10,8-25,52	3,7-8,2

5.2. FT-NIR eredmények

5.2.1. Spektrumok kiértékelése

Spektrumok

A spektrumok önmagukban nem adnak lehetőséget mennyiségi kiértékelésre, csak minőségi feltételezéseket tudunk tenni az összehasonlításukból. Ez a gyümölcsök kémiai összetételéből (víztartalom, savtartalom, cukortartalom stb.) adódik, hiszen a kémiai kötések rezgéseitől függ a spektrum. A nyers spektrumból nem tudunk messzemenőbb következtetéseket levonni, csupán azt látjuk, hogy csúcspontbeli eltolódások figyelhetők meg egy érett és egy éretlen minta összehasonlításakor (lásd: 21. ábra).



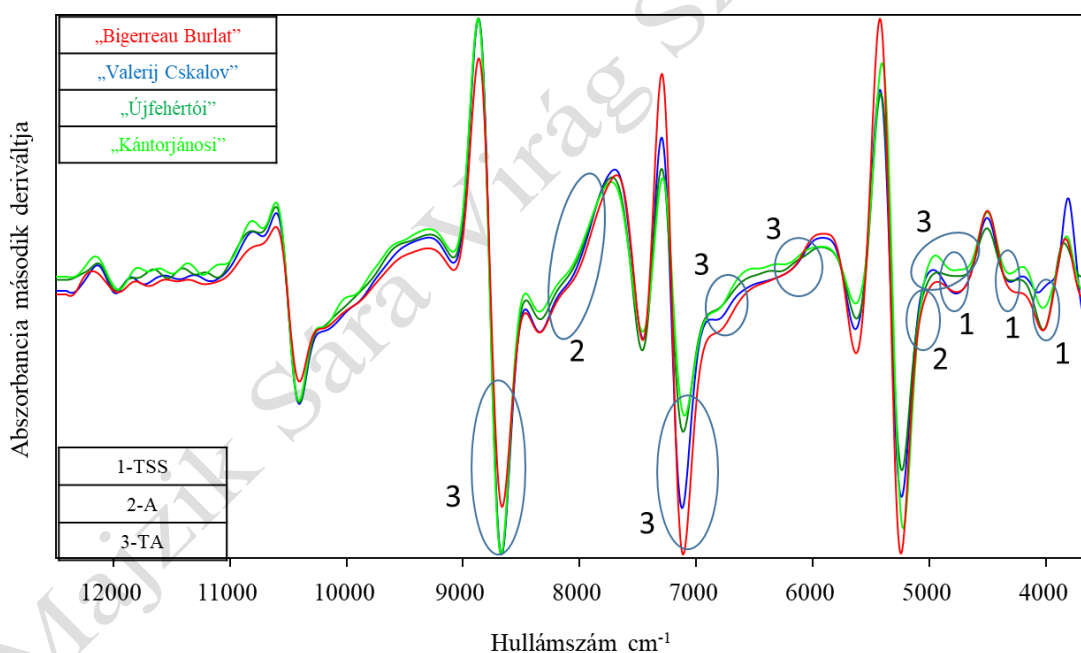
21. ábra: Nyers spektrumok

Fontos megvizsgálni, hogy pontosan milyen alkotóelemekre tudjuk lebontani a mintáinkat. Az antocianinok szerkezetéből kiindulva például az aromás szerkezethez, polifenolokhoz, telítetlen oldallánchoz és a cukrokhoz tartozó NIR területek jelentősek. A vízoldható szárazanyagtartalom szignifikáns részét cukrok alkotják. A szerves savakra jellemző a karboxil-csoport (COOH) (Workman Jr. & Weyer, 2012). A minták jellegzetes rezgési hullámhossz tartományait a vízoldható szárazanyagtartalomra, titrálható savtartalomra és az összes antocianin tartalomra a 7. táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat: Hullámhossz tartományok ((Workman Jr. & Weyer, 2012) (Fodor, 2022) alapján)

Paraméter	Hullámszám cm^{-1}
TSS=vízoldható szárazanyagtartalom	4760; 4400; 4290–4250
A=titrálható összes savtartalom	8100–7500; 5170–5100; 4830–4650
TA=totál antocianintartalom	8750–8600; 7110–6900; 6850; 6370; 4750–4650; 4390–4370

Példaként kiválasztottam négy különböző fajtájú minta spektrumát, hogy ezeken szemléltessem a jellegzetes rezgési hullámhossz tartományokat (lásd: 22. ábra). Az ábrán a spektrumok második deriváltjai láthatóak, ahol megfigyelhetők a kisebb, összetételi eltérések. A spektrumok második deriváltjai összetettebb képet mutatnak.

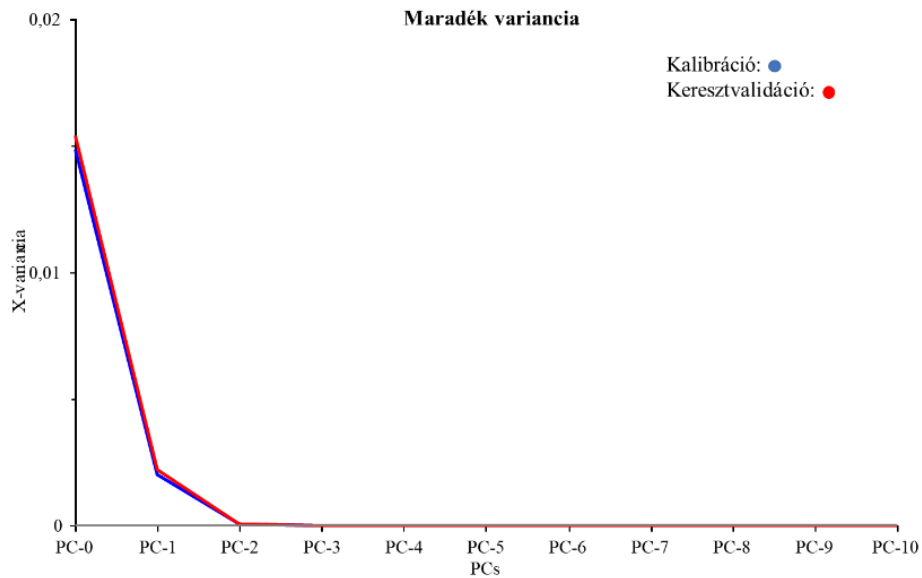


22. ábra: Spektrumok második deriváltjai

PCA elemzés

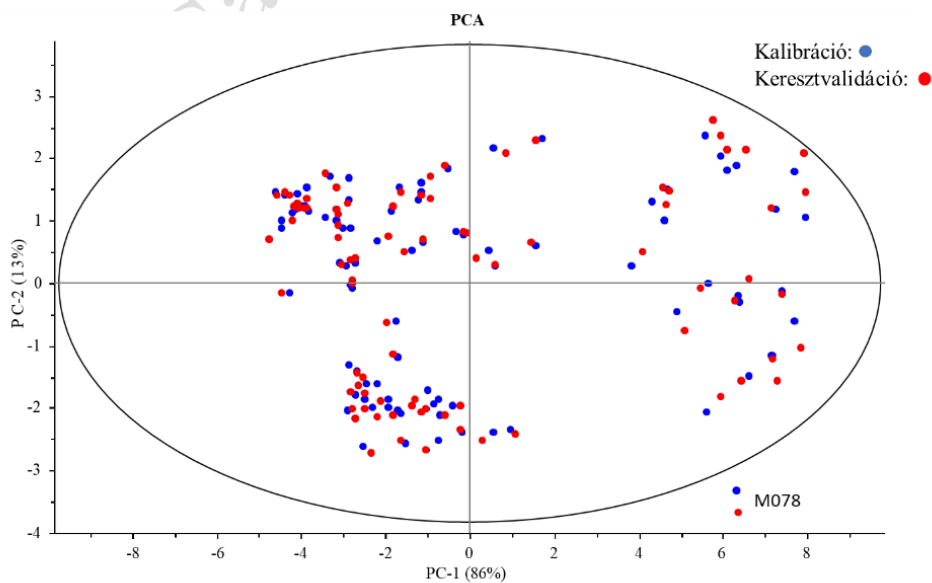
Legelső lépésként a főkomponens elemzést hajtjuk végre, hiszen így tudjuk eldönteni, hogy a cseresznye és meggy mintáink tekinthetőek-e egy mintahalmaznak. A spektrális kiesőket

vagy a hibás spektrumokat is itt tudjuk kiszűrni. Előfeltételezésünk, hogy a fajták között nem lesz különbség. A 23. ábra, azaz a „hegyomlás” -ábra szemlélteti, hogy az első két komponens 86%-ban leírja a tulajdonságok variációját.



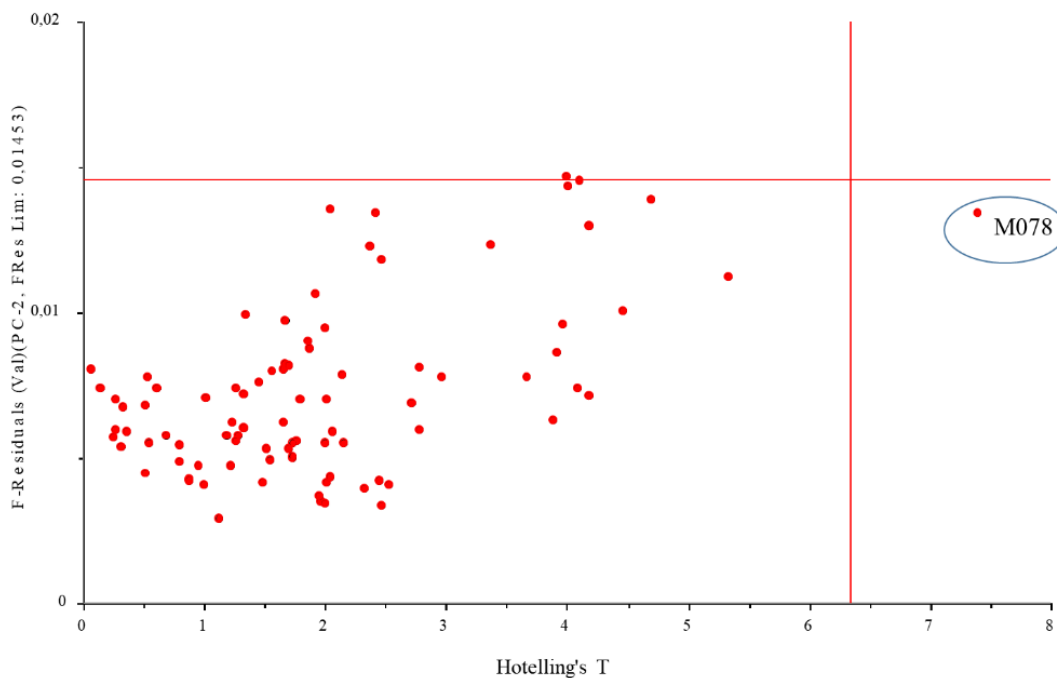
23. ábra: „Hegyomlás”-ábra

A PCA elemzés azt mutatja, hogy egy minta a 95%-os konfidencia intervallumon kívül esik. Ez a minta a 078-as számú meggyeminta (lásd: 24. ábra).



24. ábra: PCA elemzés

Fontos meghatározni, hogy az M078 minta valódi vagy nem valódi kiesőnek számít. Ehhez a Hotelling T^2 próbát alkalmaztam. Az bal alsó negyedben látható (kis F-reziduális és kis Hotelling T^2 érték) minták egy mintahalmazba sorolhatók és a modell is jól írja le őket. A nagy F-reziduális és kis Hotelling T^2 értékkel jellemezhető (bal felső negyed) illetve a kis F-reziduális és nagy Hotelling T^2 értékkel jellemezhető (jobb alsó negyed) területre eső minták (25. ábra) nem számítanak valódi kiesőnek, ugyanakkor a modell vagy hibásan írja le őket, vagy ezek torzítják a modellt. Az M078 minta nem számít valódi kiesőnek, várható azonban, hogy a modellt torzítani fogja. A nagy F-reziduális és nagy Hotelling T^2 értékkel jellemezhető tartományba (jobb felső negyed) eső minták valódi kiesőnek számítanak. Méréseim során ilyen minta nem volt.



25. ábra: Hotelling T^2 próba alkalmazása

A spektrumok összehasonlítása után azt tapasztaltam, hogy a cseresznye és meggy minták között nincs jelentős eltérés, ezért az adatokat egyként kezeltem a továbbiakban és így állítottam fel a becslési függvényeket.

5.2.2. Becslési függvények felállítása

PLS regresszió

Tapasztalat azt mutatja, hogy az általam használt mintaszámnál a PLS főkomponensek maximális számának 10-et lehet megadni. Ez azért fontos, mert ha kevesebb, mint 3 faktor van megadva, akkor alulillesztett, ha pedig 10-nél több, akkor túlillesztett lehet a függvényünk. PLS regresszió alkalmazásának első lépéseként a nyers spektrumnak különböző függvény-javítási és adat-előkezelési pontokon kell átesnie. Az általam alkalmazott adat-előkezelések és azok kombinációi a következők voltak:

- S: Simitás
- MSC: Arányos (többszörös) szóródás korrekció
- SNV: Standard normál változó
- N: Normalizálás
- D: Első derivált
- S és MSC
- MSC és D
- SNV és D

A 8. táblázatban összesítettem a PLS regresszióra kapott eredményeimet.

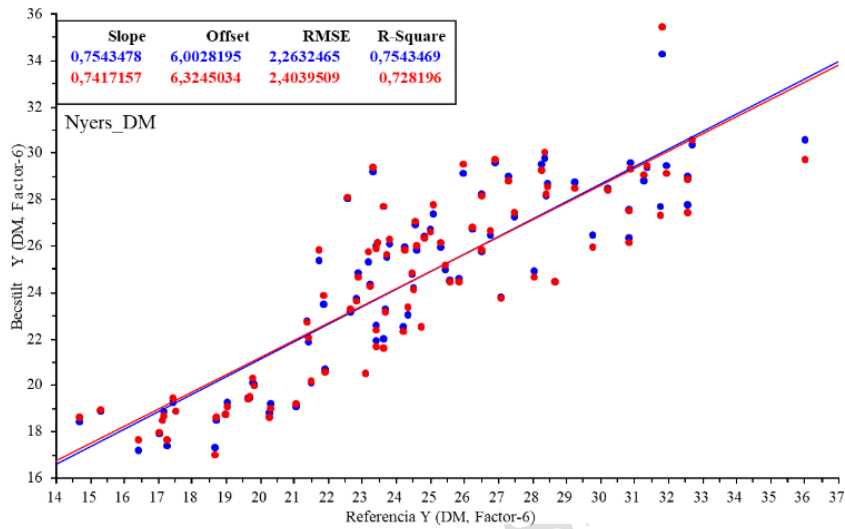
8. táblázat: PLS regresszió eredményei

Adatelőkezelés	koncentrációtartomány	kalibráció		validáció		faktor
		R ²	RMSEE, m/m%	Q ²	RMSECV, m/m%	
szárazanyagtartalom (DM)						
nvers	14,7-36,01(m/m%)	0,75	2,26	0,73	2,40	6
S		0,75	2,26	0,70	2,56	6
MSC		0,72	2,40	0,67	2,61	5
SNV		0,72	2,40	0,66	2,69	5
N		0,75	2,27	0,70	2,50	5
D		0,79	2,12	0,70	2,57	5
S-MSC		0,72	2,40	0,64	2,78	5
MSC-D		0,73	2,38	0,63	2,78	4
SNV-D		0,81	2,01	0,67	2,65	7
titrálható savtartalom (A)						
nvers	0,39-3,04 (m/m%)	0,95	0,19	0,93	0,22	10
S		0,93	0,22	0,91	0,26	8

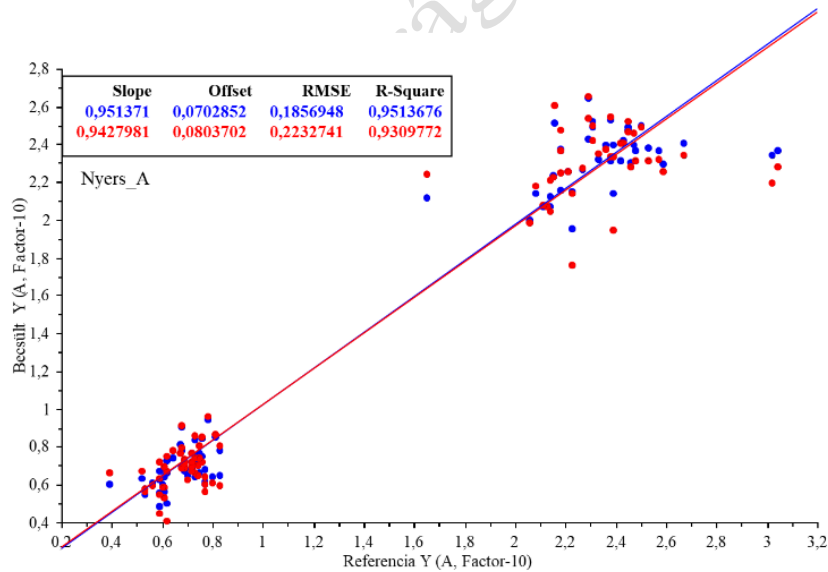
MSC		0,93	0,22	0,90	0,27	6
SNV		0,94	0,21	0,92	0,24	7
N		0,66	0,49	0,65	0,51	3
D		0,88	0,29	0,84	0,34	4
S-MSC		0,93	0,22	0,90	0,27	6
MSC-D		0,92	0,24	0,82	0,36	6
SNV-D		0,90	0,27	0,81	0,37	5
vízoldható szárazanyagtartalom (TSS)						
nyers	8,7-17,85 (m/m%)	0,71	1,36	0,66	1,48	5
S		0,71	1,36	0,64	1,51	5
MSC		0,69	1,41	0,64	1,55	5
SNV		0,59	1,63	0,57	1,68	1
N		0,64	1,52	0,63	1,56	2
D		0,71	1,36	0,60	1,60	4
S-MSC		0,69	1,41	0,63	1,56	5
MSC-D		0,73	1,34	0,62	1,60	4
SNV-D		0,72	1,34	0,60	1,63	4
összes antocianin-tartalom (TA)						
nyers	0-164,07 (g/100ml)	0,88	19,38	0,87	20,90	5
S		0,88	19,38	0,87	20,70	5
MSC		0,89	18,77	0,87	21,01	5
SNV		0,87	20,37	0,84	22,53	4
N		-	-	-	-	-
D		0,89	18,68	0,85	21,84	5
S-MSC		0,89	18,78	0,87	20,68	5
MSC-D		0,87	20,62	0,84	22,87	3
SNV-D		0,88	19,44	0,86	22,12	4
cukor/sav arány (TSS/A)						
nyers	3,7-25,52 (m/m%)	0,90	1,89	0,85	2,36	10
S		0,90	1,90	0,84	2,34	10
MSC		0,88	2,01	0,83	2,46	8
SNV		0,88	2,03	0,83	2,45	8
N		0,49	4,20	0,44	4,40	3
D		0,74	3,02	0,68	3,37	4
S-MSC		0,89	1,96	0,85	2,33	9
MSC-D		0,71	3,20	0,63	3,63	3
SNV-D		0,71	3,20	0,61	3,69	3

A vizsgált tulajdonságok PLS modelljének statisztikai jellemzőit összehasonlítva megállapítható, hogy a szárazanyag-, a titrálható sav-, valamint a vízoldható szárazanyagtartalom vizsgálata során nem szükséges adat-előkezelés. Ezen paraméterek esetében rendre a nyers spektrumokra kaptam a legjobb statisztikai jellemzőkkel bíró modelleket. Szárazanyagtartalom esetében $Q^2 = 0,73$; RMSECV= 2,4 m/m% (mérési tartomány: 14,7-36 m/m%) (26. ábra); titrálható savtartalom esetében $Q^2 = 0,93$; RMSECV=

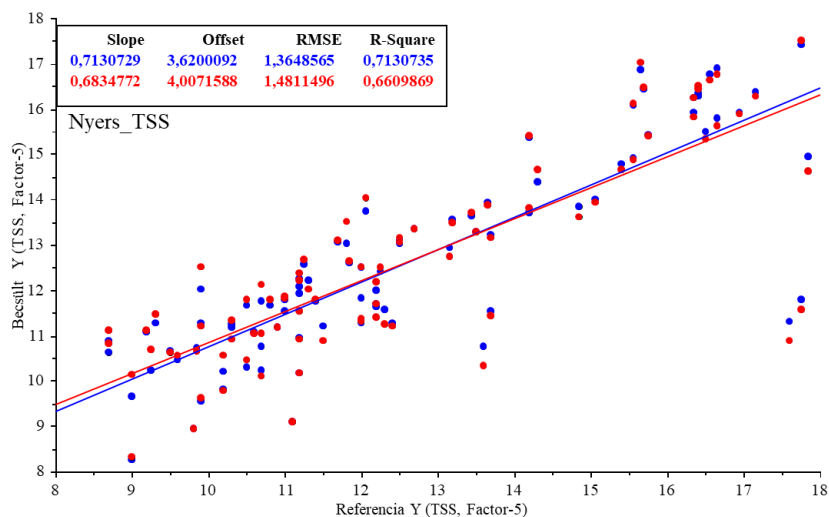
0,22 m/m% (mérési tartomány: 0,39-3,04 m/m%) (27. ábra); vízdíható szárazanyagtartalom esetében pedig $Q^2 = 0,66$; RMSECV= 1,48 m/m% (mérési tartomány: 8,7-17,85 m/m%) (28. ábra).



26. ábra: Becslési függvény szárazanyagtartalomra

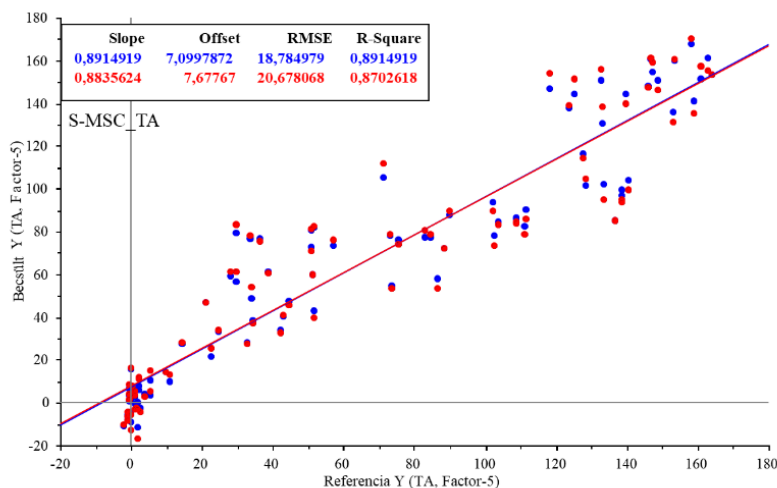


27. ábra: Becslési függvény titrálható savtartalomra

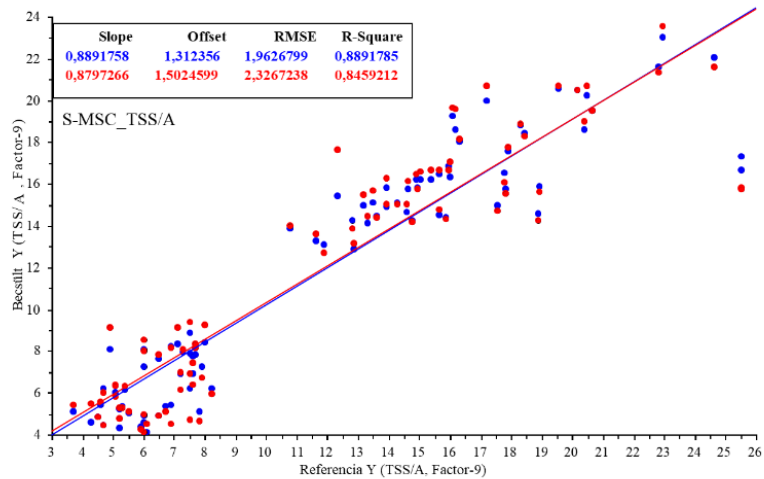


28. ábra: Becslési függvény vízoldható szárazanyagtartalomra

Összes antocianin-tartalom és cukor/sav arány esetében a simítás és szórás korrekció kombinációja eredményezte a legkedvezőbb jellemzőkkel bíró becslési függvényeket. Előbbi esetében $Q^2 = 0,87$ és $RMSECV = 20,68$ g/100 mL (mérési tartomány: 0-164 g/100 mL) (29. ábra), utóbbi esetben $Q^2 = 0,85$ és $RMSECV = 2,33$ m/m % (mérési tartomány: 3,7-25,52 m/m %) (30. ábra).



29. ábra: Becslési függvény összes antocianin tartalomra



30. ábra: Becslési függvény cukor/sav arányra

A determinációs együtthatók alapján egyértelműen látható, hogy a referencia adatbázis kiegészítésre szorul. A kereszt-ellenőrzés átlagos hibája rámutat arra, hogy a szárazanyag-tartalom kivételével a vizsgált paraméternél a kis koncentrációjú régiókban a mérés nagy hibával terhelt. Ez alapján kijelenthető, hogy a kialakított összefüggések alapvetően érett minták vizsgálatára alkalmasak. „Közepesen érett”, illetve a „túlérrett” mintákkal bővítve mind a referencia, mind a spektrális adatbázist a PLS becslési függvények javíthatók.

5.2.3. Mintázatvizsgálat

PCA elemzés

A mintázatvizsgálat megkezdése előtt itt is főkomponens elemzést kell első lépésként végezni, amely segítségével redukáljuk az adatokat. A továbbiakban a főkomponens adatok segítségével végeztem a mintázatvizsgálatot.

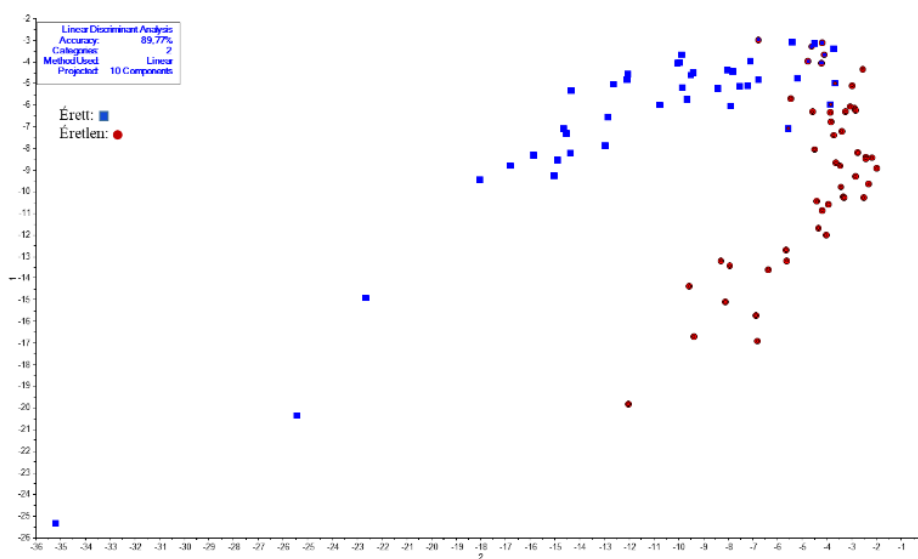
LDA-Érettség vizsgálata

Azt vizsgáltam, hogy LDA alapján elkülöníthető-e, hogy egy minta érett vagy éretlen kategóriába tartozik. Ezért kétféle csoportosítást alakítottam ki a kémiai paraméterekre (szárazanyagtartalmat nem vizsgáltam). Az egyik csoportosításban a referenciaadatok alapján (lásd: 9. táblázat) határoztam meg a két kategóriát (érett vagy nem érett). Az ellenőrzéshez pedig véletlenszerűen soroltam be a mintákat két csoportba. Mindkét esetben végrehajtottam a lineáris diszkriminancia analízist.

9. táblázat: Referencia tartományok az érett gyümölcsökre (Fodor, 2022)

Érett	Cseresznye	Meggy
A (m/m%)	0,70-0,80	2,00-2,40
TSS (m/m%)	≥13,0	≥12,4
TA (g/100 mL)	≥70,0	≥70,0
TSS/A (m/m%)	≥15,0	≥7,1

A referenciaadatok szerinti csoportosításon látható (31. ábra), hogy a kétféle érettség jól elkülönül.



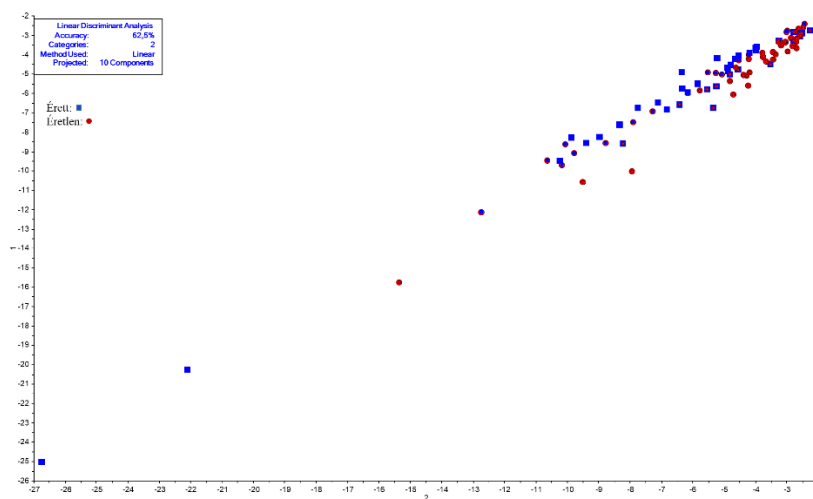
31. ábra: LDA vizsgálat összes antocianin tartalomra

Az összes antocianin tartalomra vonatkozóan kaptam a legjobb pontosságot, 89,77%-ot, de minden paraméterre 80% feletti értéket kaptam eredménynek. Az adatokat táblázatba rendezve mutatom be (lásd:10. táblázat).

10. táblázat: LDA mért adatok

titrálható savtartalom (A)				
	<i>Érett</i>	<i>Éretlen</i>	<i>Pontosság</i>	<i>Téves besorolás</i>
<i>Érett</i>	35	7	81,82%	16
<i>Éretlen</i>	9	37		
vízoldható szárazanyagtartalom (TSS)				
	<i>Érett</i>	<i>Éretlen</i>	<i>Pontosság</i>	<i>Téves besorolás</i>
<i>Érett</i>	30	6	86,36%	12
<i>Éretlen</i>	6	46		
összes antocianin tartalom (TA)				
	<i>Érett</i>	<i>Éretlen</i>	<i>Pontosság</i>	<i>Téves besorolás</i>
<i>Érett</i>	42	3	89,77%	9
<i>Éretlen</i>	6	37		
cukor/sav arány (TSS/A)				
	<i>Érett</i>	<i>Éretlen</i>	<i>Pontosság</i>	<i>Téves besorolás</i>
<i>Érett</i>	35	8	80,68%	17
<i>Éretlen</i>	9	36		

Az ellenőrzés során (azaz a véletlenszerű csoportosításra) átlagosan 64,2%-os pontosságot mértem (6 ellenőrzés átlaga). Például a 32. ábra bemutatja, hogy az egyik ellenőrzésre nézve a két érettség nem külön el.



32. ábra: LDA érettségvizsgálat ellenőrzés

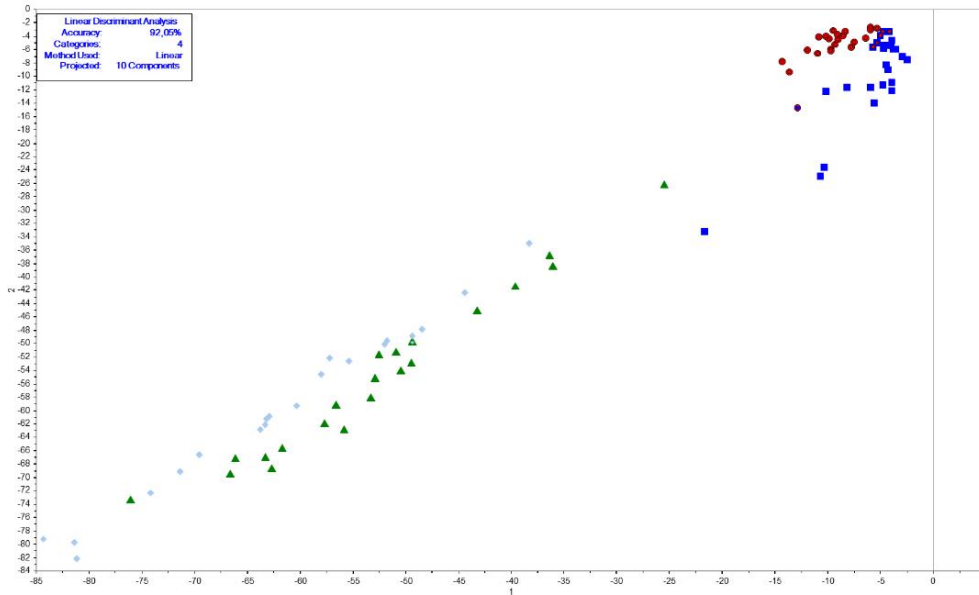
Az ellenőrzések átlagos pontossága alacsonyabb jelentősen, mint az eredeti pontosság, így megállapítható, hogy az eredeti osztályozás nem a véletlen eredménye volt. Ennek ellenére a téves besorolás adódhat abból, hogy a referencia tartományok nem kőbe vésett értékek, én egyfajta szakirodalomban meghatározott értékeket vettem alapul.

Összességében elmondható, hogy az LDA vizsgálat alkalmas a minták érett és éretlen csoportba sorolására. A mintáink ránézésre is heterogének voltak, azaz szemmel is láthatóak voltak a színbeli különbségek. Ebből a szempontból megfelelőek ezek a modellek, hiszen az érés alatt bekövetkező színváltozást is nyomon lehet követni.

LDA-Fajták vizsgálata

Érdekességképpen azt is megvizsgáltam, hogy az LDA vizsgálat alkalmas-e a gyümölcsök általam vizsgált két fajának és ezen belül két-két fajtájának elkülönítésére. Feltételezésem az volt, hogy nem lehetséges, mivel szabad szemmel is nehéz a fajtákat csoportosítani. Ebben az esetben is kétféle csoportosítást hajtottam végre, az egyik a megfelelő faj-, illetve fajtabesorolás volt. Az ellenőrzéshez pedig véletlenszerűen soroltam be a mintákat négy csoportba. Ennél a vizsgálatnál is mindkét esetben lineáris diszkriminancia analízist hajtottam végre.

Az első esetben az LDA elvégzése után azt tapasztaltam, hogy 92,05%-os pontossággal elkülönültek a minták, a 33. ábra is mutatja, hogy a négy különböző szín szemmel láthatóan is négy különböző helyen helyezkedik el.



33. ábra: LDA fajtavizsgálat

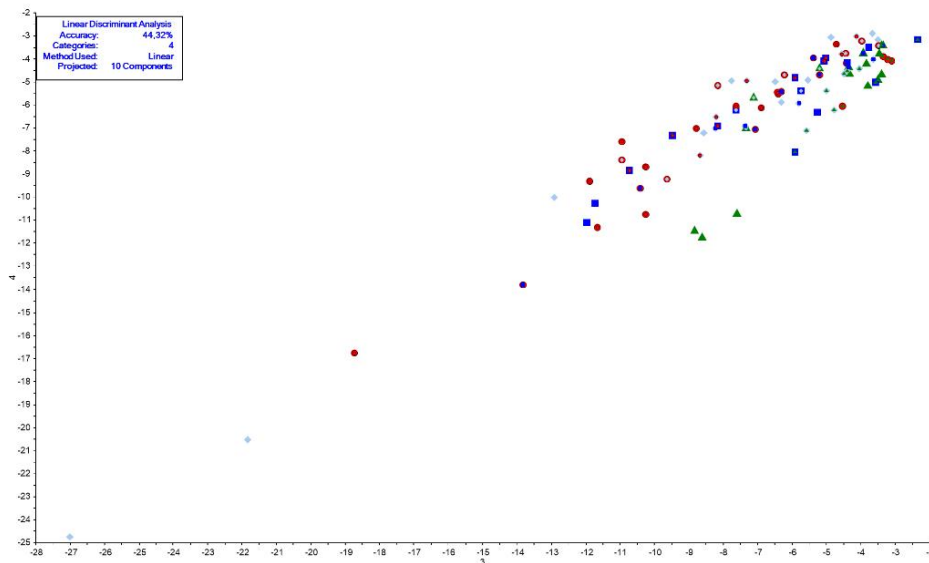
A konfúziós mátrix (lásd: 11. táblázat) megmutatja, hogy az LDA csoportosítás során mely minták kerültek téves csoportba. Jelen esetben ez 7 db minta volt.

11. táblázat: Konfúziós mátrix

	<i>Bigerreau Burlat</i>	<i>Valerij Cskalov</i>	<i>Újfehértói Kántorjánosi</i>	<i>Pontosság</i>	<i>Téves besorolás</i>
<i>Bigerreau Burlat</i>	20	1	0	0	
<i>Valerij Cskalov</i>	5	21	0	0	92,05%
<i>Újfehértói Kántorjánosi</i>	0	0	20	0	7
<i>Kántorjánosi</i>	0	0	1	20	

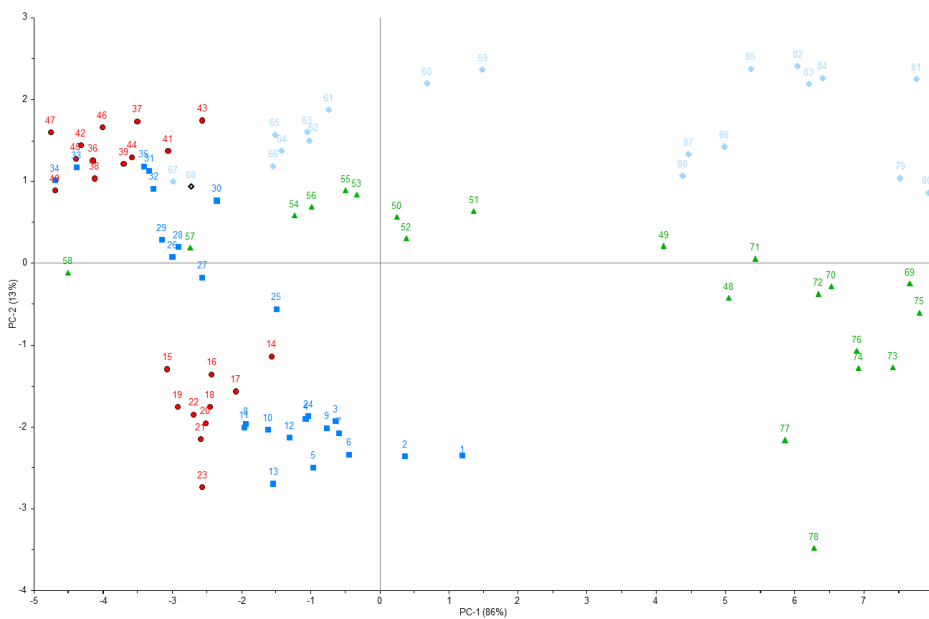
Az ellenőrzésre a véletlenszerű csoportosítással átlagosan 41,3%-os pontosságot mértem (3 ellenőrzés átlaga), amely jelentősen rosszabb, mint az eredeti pontosság. A fajok és fajtanként való csoportosítás eredménye alapján megállapítható, hogy a minták osztályozása nem a véletlen eredménye. Megállapítható, hogy módszer az általam használt fajok/fajták

csoportosítására használható. Példaként az egyik ellenőrzésen (34. ábra) látható, hogy a négy fajta egyáltalán nem válik szét.



34. ábra: LDA fajtavizsgálat ellenőrzés

A fajok/fajták alapján történő csoportosítást PCA vizsgálattal is elvégeztem (35. ábra). A PCA egy nem felügyelt tanítási csoportosítási módszer. Ebben az esetben nem látunk olyan éles csoportszétválást mint LDA vizsgálat során. Véleményem szerint a mérési adatok kiegészítésével és további minták bevonásával az osztályozás még pontosabbá tehető.



35. ábra: PCA fajtavizsgálat

6. Összefoglalás

A kertészeti termékek esetében az érettség kiemelten fontos. Ettől függ a felhasználhatóság, az eltarthatóság és a fogyasztói megítélés is. Dolgozatomban feltérképeztem a cseresznye és meggy fizikai- és beltartalmi jellemzőire, illetve érési folyamataira vonatkozó információkat, bemutattam az általam vizsgált fajtákat, kémiai összetételüket. Az érettség meghatározására számos roncsolásos és roncsolásmentes technika létezik. A NIR technika egy feltörekvő roncsolásmentes, analitikai módszer, amely nagyon sok potenciállal rendelkezik például gyümölcsök beltartalmi jellemzőinek becslésére is. Vizsgálataimat ezzel a technikával végeztem, melynek alapja a referencia adatbázis és spektrális adatbázis felállítása és az ezek közötti kapcsolat kiértékelése.

Ahhoz, hogy felállítsam a megfelelő referencia adatbázist négyfajta analitikai mérést végeztem el. Szárazanyag-, titrálható sav-, vízdoldható szárazanyag-, valamint összes antocianin tartalom vizsgálatokat hajtottam végre. Kiszámoltam a cukor/sav arányt is. A spektrális adatbázis felállításához pedig a feldolgozatlan gyümölcsök NIR spektrumát műszer segítségével vettem fel. Az összefüggések kiértékeléséhez háromfajta kemometriai módszert alkalmaztam, a főkomponens elemzést (PCA), részleges legkisebb négyzetek módszerét (PLS) és a lineáris diszkriminancia analízist (LDA).

Első lépésként megvizsgáltam a nyers és a második derivált spektrumok képeit. Majd főkomponens vizsgálattal megállapítottam, hogy a cseresznye és meggy minták egy mintahalmaznak tekinthetők és a minták között nem található valódi spektrális kieső.

PLS regresszió segítségével különböző becslési függvényeket állítottam fel. Kiválasztottam minden kémiai paraméterre külön-külön a legmegfelelőbb adat-előkezelési módszerrel felállított becslési függvényt. A szárazanyag-, a titrálható sav-, valamint a vízdoldható szárazanyagtartalom vizsgálata során a nyers spektrum, összes antocianin-tartalom és cukor/sav arány esetében a simítás és szórás korrekció kombinációja tűnt a legmegfelelőbbnek. A PLS-re kapott statisztikai jellemzőket kielemezve megállapítottam, hogy ezek a függvények érett minták vizsgálatára alkalmasak. A függvényeket pontosabbá lehetne tenni, ha „közepesen érett”, illetve „túlérrett” mintákkal bővíteném az adatbázisokat.

Harmadik vizsgálatom pedig lineáris diszkriminancia analízissel történt, aminek segítségével kijelenthetem, hogy ez a módszer alkalmas az általam vizsgált minták érett és éretlen csoportba sorolására. Megfelelőek ezek a modellek az érett és éretlen minták

elkülönítésére, hiszen a színbeli különbségeket, az érés során bekövetkező színváltozást nyomon lehet követni. Valamint azt is kijelenthetem, hogy a módszer az általam használt fajok/fajták csoportosítására is használható.

Gyümölcsmintáimat 2021 nyarán szüretelték, véleményem szerint jelentősen javítana az eredményeken, ha további évek mintáira is kiterjeszthetnénk a vizsgálatokat, több mintát vonnánk be és így becslési függvényeimet is pontosabbá lehetne tenni. Ezáltal a kapott eredmények a későbbiekben célkészülék fejlesztésére alkalmasak lehetnek, aminek segítségével minőségi termékeket lehetne előállítani.

Majzik Sára Virág Szakdolgozat

7. Hivatkozások

- ams-OSRAM. (2022). Letöltés dátuma: 2022. 03 28, forrás: <https://ams.com/en/sensor-blog/near-infrared-spectroscopy-to-test-fruit-ripeness>
- Ance, D., & Ieva, L. (2011). Validation of monomeric anthocyanin determination method for bilberry juice and marc extracts. *FOODBALT*, (old.: 93-97).
- Barrett, D., Beaulieu, J., & Shewfelt, R. (2010). Color, Flavor, Texture, and Nutritional Quality of Fresh-Cut Fruits and Vegetables: Desirable Levels, Instrumental and Sensory Measurement, and the Effects of Processing. *Food Science and Nutrition*, 369-389.
- Blanco, M., & Villarroya, I. (2002). NIR Spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *trends in analytical chemistry*.
- Cherry-Meter. (2011). *ResearchGate*. Letöltés dátuma: 2023. 04 25, forrás: https://www.researchgate.net/figure/1-cherry-meter-realizzato-dal-Dipartimento-di-Coltura-Arborea-dellUniversita-di-Bologna_fig1_286890942
- Diaz-Mula, H., Castillo, S., Martinez-Romero, D., Valero, D., Zapata, P., Guillen, F., & Serrano, M. (2009). Sensory, Nutritive and Functional Properties of Sweet Cherry as Affected by Cultivar and Ripening Stage. *Food Science and Technology International*, 535-543. doi:10.1177/1082013209351868
- Fehér, A., Csiszár, J., Pécsváradi, A., & Ördögné Kolbert, Z. (2019). A növények élete. Szegedi Tudományegyetem.
- Fodor, M. (2022). Development of FT-NIR Technique to Determine the Ripeness of Sweet Cherries and Sour Cherries. *Processes*. doi:doi.org/10.3390/pr10112423
- FT-NIR Spektroszkópia. (2016). *Fodor Marietta: Alkalmazott Kémia Tanszék jegyzet*.
- Gergely, S. (2005). *Közeli infravörös spektroszkópia alkalmazása a búza érésdinamikai folyamatainak követésében*. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem.
- GrainSense. (2022). Letöltés dátuma: 2022. 03 28, forrás: <https://grainsense.com/>
- Hecke, K., Herbinger, K., Veberic, R., Trobec, M., Toplak, H., Stampar, F., . . . Grill, D. (2006). Sugar-, acid- and phenol contents in apple cultivars from organic and

- integrated fruit cultivation. *European Journal of Clinical Nutrition*, old.: 1136–1140. doi:10.1038/sj.ejcn.1602430
- Hren, B. (2008). Méréstechnikai és kemometriai módszerek fejlesztése a Fourier-transzformációs infravörös és Raman-spektroszkópiában. Veszprém, Pannon Egyetem.
- Hrotkó, K. (2003). *Cseresznye és meggy*. Budapest: Mezőgazda Kiadó.
- International Standard. (2001). Fruit and vegetable products- Determination of titratable acidity. *International Standard-ISO 750:2001*.
- ISO. (2003). Fruit and vegetable products—Determination of soluble solids— Refractometric method. *International Standard-ISO 02173:2003*.
- Jungmin, L., Robert W., D., Ronald E., W., K. W., B., T. , E., & M. M., G. (2005). Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. *AOAC INTERNATIONAL*, 1269-1278.
- KSH.* (2020). Letöltés dátuma: 2022. 03 28, forrás: https://www.ksh.hu/docs/hun/agarar/html/tab11_4_2_8.html
- Metrohm.* (2020). Letöltés dátuma: 2023. március 23, forrás: https://www.metrohm.com/hu_hu/discover/blog/20-21/benefits-of-nir-spectroscopy--part-2.html
- Milošević, T., Milošević, N., & Mladenovic, J. (2016). Soluble solids, acidity, phenolic content and antioxidant capacity of fruits and berries cultivated in Serbia. *Fruits*, 71 (4), 239–248. doi:10.1051/fruits/2016011
- Nagpala, E., Noferini, M., Farneti , B., Piccinini, L., & Costa, G. (2017). Cherry-Meter: an innovative non-destructive (vis/NIR) device for cherry fruit ripening and quality assessment. *Acta Horti*, 491-496. doi:10.17660/ActaHorti.2017.1161.78
- Nicolai, B., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K., & Lammertyn, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology*, 99-118. doi:10.1016/j.postharvbio.2007.06.024

- NNK. (2022). *Egészségvonal, Nemzeti Népegészségügyi Központ*. Letöltés dátuma: 2023. március 22, forrás: <https://egeszsegvonal.gov.hu/s-sz/727-szenhidratok.html>
- Osborne, B. (2006). *Near-infrared Spectroscopy in Food Analysis*. Encyclopedia of Analytical Chemistry: John Wiley & Sons, Ltd. doi: 10.1002/9780470027318.a1018
- Prunus avium*. (2023). Letöltés dátuma: 2023. március 14., forrás: <https://gobotany.nativeplanttrust.org/species/prunus/avium/>
- Prunus cerasus*. (2023). Letöltés dátuma: 2023. március 14., forrás: <https://www.alamy.com/stock-photo-prunus-cerasus-khler-s-medizinal-pflanzen-113-147659669.html?irclickid=0x4U0IT06xyIRBs3f2zLu1xeUkGQOU1ZX1bXRU0>
- Rác, A. (2016). Kemometria és FT-NIR spektroszkópia alkalmazása az élelmiszeranalitikában. *Ph.D. értekezés*. Budapest.
- Ringnér, M. (2008). *What is principal component analysis?* Nature Biotechnology.
- Rodler, I. (2005). *Új tápanyagtáblázat*. Budapest: Medicina Könyvkiadó Rt.
- Sang Gil, L., Terrence M., V., Tae-Gyu, N., Dae-Ok, K., Sung I., K., & Ock K., C. (2016). Evaluation of pH differential and HPLC methods expressed as cyanidin-3-glucoside equivalent for measuring the total anthocyanin contents of berries. *Food Measure*. doi:10.1007/s11694-016-9337-9
- Szalay, L. (2018). *Utóérő gyümölcsök*. Letöltés dátuma: 2022. 03 30, forrás: <https://agroforum.hu/szakcikk/gyumolcs/utoero-gyumolcsok/>
- Terra Alapítvány*. (2019). Letöltés dátuma: 2023. március 22, forrás: <https://www.terra.hu/>
- Tiziana M.P., C., & Annamaria, S. (2019). NIR Spectroscopy as a Suitable Tool for the Investigation of the Horticultural Field. doi:10.3390/agronomy9090503
- Workman Jr., J., & Weyer, L. (2012). *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. CRC Press.
- Yılmaz, F. M., Görgüç, A., Karaaslan, M., Vardin, H., Bilek, S. E., Uygun, Ö., & Bircan, C. (2019). Sour Cherry By-products: Compositions, Functional Properties and Recovery Potentials – A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(22), 3549-3563. doi:10.1080/10408398.2018.1496901

8. Ábra- és táblázatjegyzék

1. ábra: <i>Prunus avium</i> L. részei (<i>Prunus avium</i> , 2023)	8
2. ábra: <i>Prunus cerasus</i> L. részei (<i>Prunus cerasus</i> , 2023)	8
3. ábra: Cseresznye és meggy termésmennyiségének összehasonlítása (KSH, 2020)	9
4. ábra: Növekedési görbék (Fehér, Csiszár, Pécsváradi, & Ördögné Kolbert, 2019)	10
5. ábra: Cseresznye és meggy ásványianyag tartalma ((Rodler, 2005) alapján)	15
6. ábra: Cseresznye és meggy nedvességtartalma és hamutartalma ((Rodler, 2005) alapján)	15
7. ábra: Cseresznye és meggy energia-összetevői ((Rodler, 2005) alapján)	16
8. ábra: Cseresznye és meggy szénhidrát- és cukoralkohol tartalma ((Rodler, 2005) alapján)	17
9. ábra: Az elektromágneses spektrum (forrás: (FT-NIR Spektroszkópia, 2016)).....	18
10. ábra: Elnyelési sávok (Metrohm, 2020)	19
11. ábra: Cherry-Meter készülék (Cherry-Meter, 2011).....	22
12. ábra: Cseresznye minták az első szedési időpontban (saját kép).....	23
13. ábra: Cseresznye minták a második szedési időpontban (saját kép)	23
14. ábra: Meggy minták az első szedési időpontban (saját kép)	24
15. ábra: Meggy minták a második szedési időpontban (saját kép)	24
16. ábra: A minták a szárítási idő letelte után (saját kép).....	25
17. ábra: Sav-bázis titrálás folyamata (saját kép)	26
18. ábra: Centrifugacsövek a mintákkal megtöltve (saját kép)	26
19. ábra: Spektrumfelvétel forgatható küvettával (saját kép).....	29
20. ábra: Vizsgálati folyamat (saját ábra)	29
21. ábra: Nyers spektrumok.....	34
22. ábra: Spektrumok második deriváltjai	35
23. ábra: „Hegyomlás”-ábra	36
24. ábra: PCA elemzés.....	36
25. ábra: Hotelling T ² próba alkalmazása.....	37
26. ábra: Becslési függvény szárazanyagtartalomra.....	40
27. ábra: Becslési függvény titrálható savtartalomra.....	40
28. ábra: Becslési függvény vízdoldható szárazanyagtartalomra.....	41
29. ábra: Becslési függvény összes antocianin tartalomra	41

30. ábra: Becslési függvény cukor/sav arányra	42
31. ábra: LDA vizsgálat összes antocianin tartalomra	44
32. ábra: LDA érettségvizsgálat ellenőrzés	45
33. ábra: LDA fajtavizsgálat.....	46
34. ábra: LDA fajtavizsgálat ellenőrzés	47
35. ábra: PCA fajtavizsgálat	47
1. táblázat: Cseresznye- és meggyfajták összehasonlítása ((Hrotkó, 2003) alapján)	12
2. táblázat: Cseresznye és meggy vitamintartalma (Rodler, 2005)	14
3. táblázat: Statisztikai jellemzők PLS függvényre ((Fodor, 2022) alapján).....	21
4. táblázat: Referencia adatok – cseresznye	30
5. táblázat: Referencia adatok – meggy.....	32
6. táblázat: Koncentráció tartományok.....	33
7. táblázat: Hullámhossz tartományok ((Workman Jr. & Weyer, 2012) (Fodor, 2022) alapján)	35
8. táblázat: PLS regresszió eredményei.....	38
9. táblázat: Referencia tartományok az érett gyümölcsökre (Fodor, 2022).....	43
10. táblázat: LDA mért adatok	44
11. táblázat: Konfúziós mátrix.....	46

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni konzulensemnek, Dr. Fodor Mariettának a rengeteg szakmai tanácsot és segítséget a félévek folyamán. Hálás vagyok, hogy részt vehettem az általa koordinált pályázat lebonyolításában.

Továbbá köszönöm az Élelmiszerkémia és Analitika Tanszéken tevékenykedő munkatársak segítségét az analitikai mérések során.

Családom, barátaim támogatása sokat jelentett számomra.

Majzik Sára Virág Szakdolgozat

NYILATKOZAT

a szakdolgozat nyilvános hozzáféréséről és eredetiségéről

A hallgató neve: Majzik Sára Virág
A Hallgató Neptun kódja: F2DJ90
A dolgozat címe: Cseresznye és meggy érettségének vizsgálata FT-NIR módszerrel
A megjelenés éve: 2023
A konzulens tanszék neve: Élelmiszerkémia és Analitika Tanszék

Kijelentem, hogy az általam benyújtott szakdolgozat egyéni, eredeti jellegű, saját szellemi alkotásom. Azon részeket, melyeket más szerzők munkájából vettem át, egyértelműen megjelöltem, s az irodalomjegyzékben szerepeltettem.


Ha a fenti nyilatkozattal valótlan állítottam, tudomásul veszem, hogy a Záróvizsga-bizottság a záróvizsgából kizár és a záróvizsgát csak új dolgozat készítése után tehetek.

A leadott dolgozat, mely PDF dokumentum, szerkesztését nem, megtekintését és nyomtatását engedélyezem.

Tudomásul veszem, hogy az általam készített dolgozatra, mint szellemi alkotás felhasználására, hasznosítására a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem mindenkori szellemitulajdon-kezelési szabályzatában megfogalmazottak érvényesek.

Tudomásul veszem, hogy dolgozatom elektronikus változata feltöltésre kerül a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem könyvtári repozitori rendszerébe.

Kelt: 2023. április 28.



Hallgató aláírása

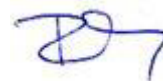
KONZULTÁCIÓS NYILATKOZAT

A MAJZIK SÁRA VIRÁG (hallgató Neptun azonosítója: F2DJ90) konzulenseként nyilatkozom arról, hogy a szakdolgozatot áttekintettem, a hallgatót az irodalmi források korrekt kezelésének követelményeiről, jogi és etikai szabályairól tájékoztattam.

A szakdolgozatot a záróvizsgán történő védésre javaslom / nem javaslom¹.

A dolgozat állam- vagy szolgálati titkot tartalmaz: igen nem^{*2}

Kelt: Budapest, 2023. év április hó 21 nap



Belső konzulens
Dr. Fodor Marietta

¹ A megfelelő aláhúzendó.

² A megfelelő aláhúzendó.