



Doktori értekezés tézisei

**Elektronikus nyelv alkalmazása borok minőségi  
paramétereinek becslésére**

Soós János

Budapest

2019

## **A doktori iskola**

**megnevezése:** Élelmiszertudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Élelmiszertudományok

**vezetője:** **Simonné Dr. Sarkadi Livia**

Egyetemi tanár

Szent István Egyetem, Élelmiszertudományi Kar

Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék

**Témavezetők:** **Dr. Fekete András †**

Egyetemi tanár

Szent István Egyetem, Élelmiszertudományi Kar Fizika-Automatika

Tanszék

**Dr. Kovács Zoltán**

Egyetemi docens

Szent István Egyetem, Élelmiszertudományi Kar Fizika-Automatika

Tanszék

**Dr. Habil. Magyar Ildikó**

Egyetemi docens

Szent István Egyetem, Kertészettudományi Kar Borászati Tanszék

## **A doktori iskola- és a témavezetők jóváhagyó aláírása:**

A jelölt a Szent István Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsátható.

.....

Az iskolavezető jóváhagyása

.....

A témavezető jóváhagyása

.....

A témavezető jóváhagyása

## 1. A munka előzményei

A szőlőtermesztésnek és borkészítésnek a mai napig meghatározó szerepe van a magyar kultúrában, emellett a gazdaság fontos ágazata. A bortermelők és hegyközségek igyekeznek biztosítani az adott borvidéknek megfelelő jellegzetességeket és a magas minőséget, valamint megvédeni a saját nevüket, területüket a borhamisítások ellen. A borok eredetvédelmének elveit az EU-ban szigorú bortörvény szabályozza. Ezt követve minden borvidékünk rendelkezik saját előírásokkal (termékleírásokkal), melyek betartása kötelező az adott borvidéken a szőlőműveléssel és borkészítéssel foglalkozók számára. A magasabb minőségű borokat magasabb áron lehet értékesíteni, ezért még mindig előfordulnak olyanok, akik nem engedélyezett módon akarnak magasabb minőségű terméket előállítani. A bortermelőknek be kell tartaniuk a nemzeti és nemzetközi szervezetek által előírt szabályokat. A költségek csökkentése érdekében azonban előfordulhat, hogy szabálytalan kezeléseket (vízzel való hígítás, tiltott anyagok hozzáadása, különböző régiókból származó szőlő felhasználása vagy tiltott érlelési módszerek alkalmazása) végeznek. A borhamisítások felderítése nagyon hosszadalmas folyamat. A legtöbb esetben számos érzékszervi és analitikai mérést kell elvégezni, amíg biztosan meg tudják állapítani a borhamisítás tényét. Az elektronikus nyelv hatékony eszköze lehet az ellenőrző szerveknek annak érdekében, hogy felismerjék a csalásokat, amelyekkel bizonyos termelők megpróbálják félrevezetni a fogyasztót, helytelen információt adva a szőlő típusáról, a földrajzi eredetéről vagy a bor készítésének módjáról. Az elektronikus nyelvek megkülönböztető képessége használható a pincék minőségellenőrzésére, de a hivatalos szervezetek is igazolhatják vele a termék hitelességét, kiegészítve a hagyományos analitikai módszerekkel kapott eredményeket.

Számos kutatást fel lehet sorakoztatni az élelmiszerek elektronikus nyelvvel történő vizsgálatához, azonban tudomásom szerint ISFET alapú szenzorok összehasonlító vizsgálatát borok tekintetében még nem végeztek. Egy szekvenciában szereplő minták helyének befolyásoló hatását már bizonyították, azonban az ismétlési sorrend eredményekre gyakorolt hatását nem. Az irodalomból az látható, hogy foglalkoztak már a borok elektronikus nyelvvel történő vizsgálatával és számos mérés bizonyította, hogy gyors, megbízható és reprodukálható eredményeket kaphatunk a használatával. Magyarország különböző borvidékeiről származó fehér- és vörösborok termőhely és fajta szerinti elkülönítésére, valamint Tokaji borkülönlegességek vizsgálatára még nem volt példa fellelhető nemzetközi irodalmakban. Továbbá a hazai termőhelyekre jellemző és borokban megjelenő ízek elektronikus nyelv adatokból történő becsülhetőségét sem vizsgálták még korábban. Kézenfekvővé válik tehát a megállapítás, hogy egy a hazai borsortimentet átölelő vizsgálatosorozatra van szükség, ahol az elektronikus nyelv alkalmazhatóságát több mérés technikai szempontot figyelembevéve kell a vizsgálatoknak alávetni.

## 2. Célkitűzések

Doktori dolgozatom céljai a következők voltak: olyan elektronikus nyelv módszer fejlesztése, amely lehetővé teszi, hogy a borban előforduló kémiai anyagokat detektáljuk, ez által a bor minőségi paramétereit és alapvető érzékszervi tulajdonságait becsüljük. Vizsgálataim két nagyobb területre irányultak, amelyek mindegyike két-két további résztemára oszlik.

- I. Kereskedelmi borminták vizsgálata során elektronikus nyelv alkalmazásán alapuló mérési módszer kidolgozása és alkalmazása a borok megkülönböztetésére fajták, valamint termőhelyek szerint. Továbbá összefüggések feltárása az érzékszervi értékelés, az analitikai vizsgálatok és az elektronikus nyelvvel való elemzés eredményei között.
  1. Vörös borok elemzése (4 fajta x 7 termőhely)
  2. Fehér borok elemzése (4 fajta x 4 termőhely)
- II. Az elektronikus nyelv alkalmazhatósága Tokaji botritiszes borkülönlegességek minőségének jellemzésében
  1. Különböző aszúszem hányadú aszúborok elkülönítése az új szabályozás tükrében
  2. Aszú, fordítás, szamorodni és hamisítások elkülönítése

A fenti témakörök kutatásán belül munkám lényegi részét képezi az elektronikus nyelv célzott, borászati alkalmazási módszereinek fejlesztése.

A kutatás során az alábbi célokat tűztem ki:

- Az elektronikus nyelvvel mért egyes minták mérési sorrendjének eredményekre gyakorolt hatásának vizsgálata.
- Az elektronikus nyelvvel mért aszú minták hígítási fokának eredményekre gyakorolt hatásának vizsgálata.
- Összefüggések vizsgálata az érzékszervi bírálat és az elektronikus nyelvvel végzett mérések eredményei között.
- Érzékszervi bírálat eredményének becslése az elektronikus nyelvvel kapott eredmények alapján.
- Főbb bortípusokra jellemző kémiai paraméterek becslése elektronikus nyelv mérési eredményei alapján.

### 3. Anyagok és módszerek

#### 3.1 Anyagok

Kutatásaim középpontjában kezdetben 2012-es évjáratú vörösborok álltak (1. táblázat), amelyek vizsgálata során az alapanalitikai és az érzékszervi minősítés eredményei, valamint az elektronikus nyelv által mért adatok összehasonlításán túl, elemeztem az ismétlési sorrend hatását az elektronikus nyelv mérésekre.

1. táblázat Vizsgálatokhoz használt 2012-es évjáratú kereskedelmi vörösborminták fajtái és borvidékei

	Fajta	Borvidék	Rövidítés
1.	Házasítás (cuvée)	Eger	EgCu
2.	Házasítás (cuvée)	Kunság	KuCu
3.	Házasítás (cuvée)	Villány	ViCu
4.	Kékfrankos	Ászár-Neszmély	ÁNKf
5.	Kékfrankos	Sopron	SoKf
6.	Kékfrankos	Szekszárd	SzKf
7.	Merlot	Balatonfüred-Csopak	BCMe
8.	Merlot	Eger	EgMe
9.	Merlot	Szekszárd	SzMe
10.	Portugieser	Eger	EgPo
11.	Portugieser	Szekszárd	SzPo
12.	Portugieser	Villány	ViPo

A kapott eredményeket figyelembe véve 2013-as évjáratú fehérborokat vizsgáltam (2. táblázat) és két szenzorsor eredményét vetettem össze az analitikai és az érzékszervi bírálatok eredményével.

2. táblázat Vizsgálatokhoz használt 2013-as évjáratú kereskedelmi fehérborminták fajtái és borvidékei

	Fajta	Borvidék	Rövidítés
1.	Chardonnay	Balatonboglár	BbCh
2.	Chardonnay	Etyek-Buda	EBCh
3.	Chardonnay	Mátra	MaCh
4.	Chardonnay	Villány	ViCh
5.	Cserszegi fűszeres	Balatonboglár	BbCs
6.	Cserszegi fűszeres	Etyek-Buda	EBCs
7.	Cserszegi fűszeres	Mátra	MaCs
8.	Cserszegi fűszeres	Villány	ViCs
9.	Sauvignon blanc	Balatonboglár	BbSb
10.	Sauvignon blanc	Etyek-Buda	EBSb
11.	Sauvignon blanc	Mátra	MaSb
12.	Sauvignon blanc	Villány	ViSb
13.	Szürkebarát	Balatonboglár	BbSz
14.	Szürkebarát	Etyek-Buda	EBSz
15.	Szürkebarát	Mátra	MaSz
16.	Szürkebarát	Villány	ViSz

Kísérleteim második részében 2014-es évjáratú saját készítésű aszúmintákat vizsgáltam a változó termékleírás figyelembevételével (3. táblázat). Az új termékleírás alapján az alacsonyabb minőségű aszúk már nem feleltek meg az elvárásoknak. A kísérleti borokat Furmint alapbor és homogenizált aszúszemek különböző arányú keverékével és macerációjával, laboratóriumi körülmények között erjesztettem ki. Ebben az esetben az aszúban jelen lévő magasabb beltartalmi jellemzők vizsgálatához az elektronikus nyelv mérésekhez használatos optimális hígítási fok eléréséhez három különböző arányú hígítás hatékonyságát vizsgáltam.

3. táblázat Vizsgált aszúminták a megváltozott borvidéki szabályozás szerint

	Bor megnevezése	Aszúszem/ extraháló bor	Borvidék szabály	Rövidítés
1.	Furmint alapbor	-	-	Alap1
2.	Aszú 3p	0,6kg/l	2013 előtti	Aszu3p
3.	Aszú 4p	0,8kg/l	2013 előtti	Aszu4p
4.	Aszú 5p	1kg/l	2013 utáni	Aszu5pN
5.	Aszú 6p	1,2kg/l	2013 utáni	Aszu6pN
6.	Aszú Eszencia	1,4kg/l	2013 utáni	Aszu7pN
7.	Aszú 5p1	-	Házásítva	Aszu5p1
8.	Aszú 5p2	-	Házásítva	Aszu5p2

Végezetül szintén saját készítésű 2016-os évjáratú aszú és fordítás mintákat vizsgáltam az aszúszem minőségének és áztatási idejének hatására bekövetkező változások detektálására. Ezen kívül összehasonlító vizsgálatokat végeztem kereskedelmi forgalomban kapható aszú és szamorodni mintákkal, illetve saját készítésű aszúkkal, fordításokkal és hamisításokkal (4. táblázat). A hamisítások ebben az esetben nagyon szélsőséges esetet tükröznek, amikor nem használnak aszúszemet a készítéséhez, de a műszer alkalmazhatósága szempontjából fontosnak tartottam a két szélsőséges hamisítást is elemezni.

Ezek a hamisított borok analitikailag és érzékszervileg is nagyon különböznek a borkülönlegességektől, ezért a valóságban ilyen mértékű hamisításnak nincs realitása. A gyakorlatban sokkal inkább előfordulhat az aszúszemek részleges kiváltása mustsűrítménnyel, ezért egy olyan hamisítási sorozatot is vizsgáltam, ahol a borokat azonos cukortartalomra állítottam be aszú, alapbor és mustsűrítmény különböző arányú keverékeivel (5. táblázat).

4. táblázat Aszú minták készítése eltérő aszúszem-minőség (I., II) és áztatási idő (24, 48 óra) alapján

	Bor megnevezése	Aszúszem minőség	Áztatási idő (h)	Rövidítés
1.	Furmint alapbor	-	-	Alap2
2.	Alapbor+cukor (hamisítás)	-	-	Alap_cuk
3.	Alapbor+sűrítmény (hamisítás)	-	-	Alap_sur
4.	Aszú I/1	I	24	Aszu_I_1
5.	Aszú I/2	I	48	Aszu_I_2
6.	Aszú II/1	II	24	Aszu_II_1
7.	Aszú II/2	II	48	Aszu_II_2
8.	Aszú vegyes	I és II (1:1)	24	Aszu_Vegy1
9.	Aszú vegyes	I és II (1:1)	48	Aszu_Vegy2
10.	Fordítás I/1	I	24	Ford_I_1
11.	Fordítás I/2	I	24	Ford_I_2
12.	Fordítás II/1	II	24	Ford_II_1
13.	Fordítás II/2	II	24	Ford_II_2
14.	Fordítás vegyes 1	I és II	24	Ford_Vegy1
15.	Fordítás vegyes 2	I és II	24	Ford_Vegy2
16.	Aszú (Furmint)	NA	NA	Aszu_Furm
17.	Aszú (Zéta)	NA	NA	Aszu_Zeta
18.	Szamorodni (Hárslevelű)	-	-	Szam_Hárs
19.	Szamorodni (Zéta)	-	-	Szam_Zeta

5. táblázat Aszúhamisítási sorozat alapborral és mustsűrítménnyel

Rövidítés	Aszú/alapbor arány		Aszu_Vegy2 (ml)	Alap2 (ml)	Sűrítmény (ml)	Cukortartalom (g/l)
Aszu100	100	0	300,00	0,00	0,00	178,10
Aszu99	99	1	297,00	3,00	0,51	178,10
Aszu95	95	5	285,00	15,00	2,57	178,10
Aszu90	90	10	270,00	30,00	5,13	178,10
Aszu80	80	20	240,00	60,00	10,27	178,10
Aszu70	70	30	210,00	90,00	15,40	178,10
Aszu60	60	40	180,00	120,00	20,53	178,10
Aszu50	50	50	150,00	150,00	25,66	178,10

### 3.2 Módszerek

#### Elektronikus nyelv

Munkám során az Alpha Astree 2 elektronikus nyelvvel dolgoztam, mely egy potenciometriás elven működő elektronikus nyelv. A vörösbor mérések során vizsgáltam az ismétlési sorrend elektronikus nyelv mérési eredményeit befolyásoló hatását, melyet három mérési módszer alkalmazásával teszteltem (teljes szekvenciaismétlés, részleges szekvenciaismétlés, mintánkénti

ismétlés). A fehérbor mérések esetében kétféle szenzorsort alkalmaztam, melyek összehasonlító vizsgálatát azonos körülmények között végeztem el. Egyik volt az élelmiszerek méréséhez ajánlott szenzorsor, szenzorok: ZZ, BB, CA, GA, HA, JB. A másik a specifikus szenzorsor volt, amelyet a vörösborok méréséhez is alkalmaztam, melynek egyes érzékelői a gyártó szerint némileg specifikusak bizonyos alapízekre: SRS – savanyú; BRS – keserű; UMS – umami; STS – sós; SWS – édes. Ezen felül a sorban még két alapízhez nem kötött globális érzékenységgű szenzor is volt az SPS és a GPS. A fehér és vörösborok esetében 50%-os hígítást alkalmaztam. Az aszú mérések során a szenzorokra ható esetleges elmaszkoló hatás miatt, ami a magasabb cukortartalomnak köszönhető, kísérleteket végeztem, hogy kiderítsem melyik hígítási fok a legalkalmasabb az aszú minták elkülönítésére. Desztillált vízzel történt a hígítás, az aszúborok szempontjából a következő hígítási fokokon: hígítás nélkül, 50% és 25%.

Minden mérés során az egyes minták kilencszeres ismétlésben lettek mérve. Az elektronikus nyelv által kapott eredményeken minden esetben drift korrekciót és kiugró érték elemzést végeztem. Az adatok további feldolgozása során főkomponens és diszkriminancia analízist, valamint parciális legkisebb négyzetek regresszióját (háromszoros keresztvalidáció) alkalmaztam.

### Analitikai módszerek

Az alapanalitikai (rutin) vizsgálatokat a SZIE Borászati Tanszék kutatói laboratóriumában, az általános borászati analitikai gyakorlatnak megfelelően végeztem el az OIV által elfogadott analitikai módszerekkel. Vizsgáltam a titrálható savtartalmat, a pH értéket, a cukortartalmat, az alkoholtartalmat, valamint az illósavtartalmat minden vörös- és fehérbor esetében. Az aszúméréseket kiegészítettem összes polifenol-, katechin-, leukoantocianin-, glicerin- és glükonsav tartalom meghatározással.

### Érzékszervi bírálat során alkalmazott módszer leírása

A fehér- és vörösbor vizsgálatok esetében, az érzékszervi bírálathoz a 12 bormintát két csoportra osztottam és egy-egy csoportba hét bormintát választottam ki úgy, hogy két borminta mind a két csoportban szerepeljen egyfajta átfedést képezve közöttük. A bírálók érzékszervileg minősítették a borokat profilanalízis segítségével (MSZ ISO 11035:2001 szerint). Az érzékszervi vizsgálatokat 12 bíráló végezte el, akik közül hat képzett borász. Az eredményeket strukturálatlan skálán kellett megjelölniük a bírálóknak, mely során a megadott szempontok alapján viszonyították egymáshoz a bormintákat. Az eredmények feldolgozását bírálókiválasztással kezdtem, majd egytényezős varianciaanalízist (ANOVA) végeztem és Tukey-HSD tesztet alkalmaztam.

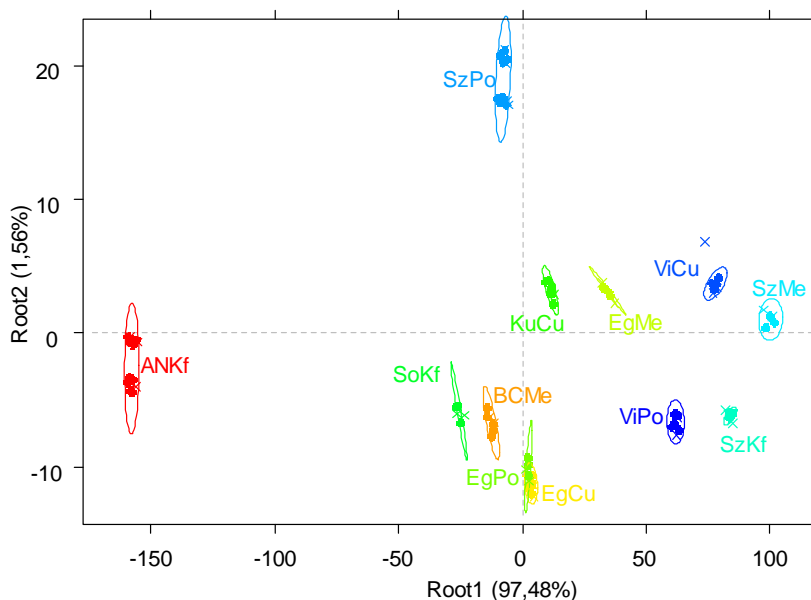


## 4. Eredmények

### 4.1 Vörös fajta és cuvée borok vizsgálata

#### Teljes szekvenciaismétlés

A vörösborok csoportjai közötti különbségek maximalizálása érdekében diszkriminancia analízist végeztem. A minták elkülönülését a 1. ábra tartalmazza, mely alapján a leginkább az ÁNKf minta csoportja különült el a többi vizsgált bormintától. A diszkriminancia elemzés alapján megállapítható, hogy az elektronikus nyelv minden esetben jól csoportosította a mintákat, ezért a helyes osztályozási arány 100% lett, viszont a harmadik validáció során egy mintát rossz helyre csoportosított az EgCu-t tévesztette az EgPo-val, amely alapján a validáció hibája: 0,93%. Gyakorlati szempontból ez elenyészőnek tekinthető, mivel az Egri Bikavér egyik fő alapbora a Portugieser.



1. ábra LDA (Root1-2, tömött karika-kalibráció (2/3), x-validáció (1/3), ellipszis-95%-os konfidenciaintervallum) Vörösborok megkülönböztetése (teljes szekvencia ismétlés)

#### Részleges szekvenciaismétlés

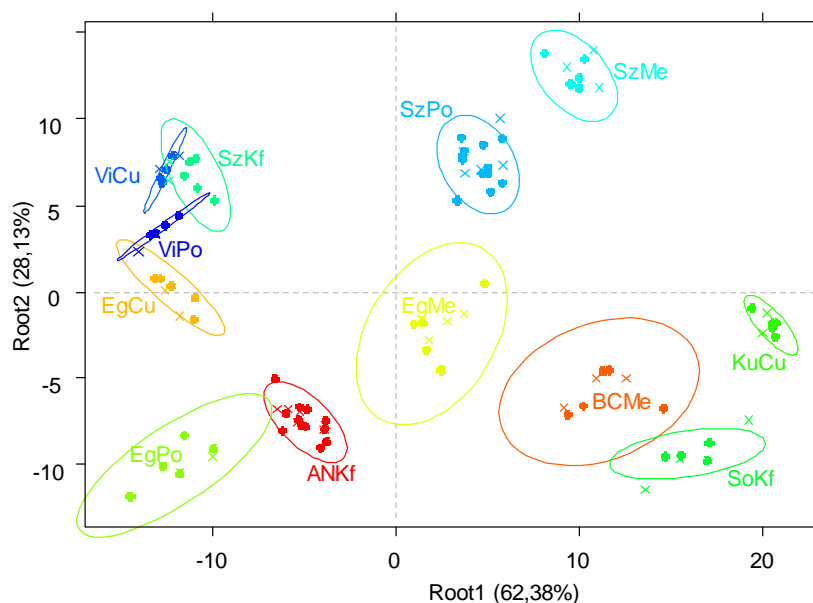
A részleges ismétlés (3-as ismétlésben lettek mérve a minták) eredményei azt mutatták, hogy ez a mérési módszer kevésbé alkalmas a vörösborok megkülönböztetésére. A vörösborminták keresztvalidációs mátrixa alapján a modell építés szakaszában csak az ANKf és az SzKf minták csoportjait nem tévesztette, és így a kalibrációs modell pontossága 74,58%. Összességében a felállított klasszifikációs modell 60,15%-os pontosságú besorolásra volt képes, így messze elmarad az előző módszer pontosságához képest.

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a részleges ismétlés módszere sokkal kisebb hatékonysággal alkalmas a vörösborok megkülönböztetésére. Feltehetően annak köszönhető, hogy az egy mintához tartozó jelek három csoportba oszthatók intenzitásuk szerint és az alkalmazott

driftkorrekció sem tette lehetővé, hogy ezek a mintán belüli különbségek kellően csökkenjenek esetleg eltűnjenek.

### Mintánkénti ismétlés

A diszkriminancia elemzés azt mutatta, hogy ez a módszer is hatékonyan tudja elkülöníteni egymástól a vörösbor minták csoportjait (2. ábra). A háromszoros keresztvalidáció során az eredmények is ezt mutatták, a modell építés minden esetben 100%-ban helyesnek bizonyult. A modell validálása során 0,93%-os félreosztályozást tapasztaltam, éppúgy mint a teljes szekvencia ismétlés alkalmazása esetén, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben egy SzKf-t mintát sorolt a ViCu csoportjához.



2. ábra LDA (Root1-2, tömött karika-kalibráció (2/3), x-validáció (1/3), ellipszis-95%-os konfidenciaintervallum) Vörösborok megkülönböztetése elektronikus nyelv adatokból (mintánkénti ismétlés)

A kémiai paraméterek becslése során is azt az eredményt kaptam, hogy a teljes szekvencia ismétléssel lehet a legszorosabb összefüggéseket kimutatni a kémiai paraméterek becslésekor (pl.: teljes szekvenciaismétlés:  $R^2_{sav}=0,95$ ; részleges szekvenciaismétlés:  $R^2_{sav}=0,78$ ; mintánkénti ismétlés:  $R^2_{sav}=0,82$ ). A teljes szekvenciaismétlés módszerét alkalmazva a pH becslését illetően kaptam a legmagasabb determinációs együttható értéket, amely 0,98-nál magasabbnak adódott a validáció esetében. Így a módszer alkalmas lehet a borászatok számára a vörösborok legfontosabb kémiai paramétereinek becslésekor vegyszerek használata nélkül. Összességében ez a mérési módszer bizonyult a leghatékonyabbnak a borok elkülönítésére, az érzékszervi és a kémiai paraméterek becslésére, így a további vizsgálatok során ezt a módszert alkalmaztam.



nélküli elemzés esetén 99,07%-os volt a helyes csoportba sorolás a kalibráció során és a validáció során 96,33% volt a helyes csoportosítás.

#### A specifikus szenzorsor eredményei

Az elektronikus nyelv eredményeire alapozott diszkriminancia elemzés azt mutatta, hogy a modell képes volt a különböző fehérbor minták csoportjait 100%-ban helyesen külön csoportosítani a modell építés szakaszában és a validáció szakaszában is 100%-ban helyesnek bizonyult a csoportba osztás.

A fehérborok termőhely szerinti elkülönítésének eredményei alapján megállapítható, hogy a specifikus szenzorsorral végzett méréssel nem lehetett elkülöníteni kellő hatékonysággal a vizsgált borokat termőhely szerint, ugyanis a modellépítés során 53,25%-ban volt sikeres a csoportba sorolás, míg a modell validálása során csak 38,46%-os volt a helyes csoportba osztás.

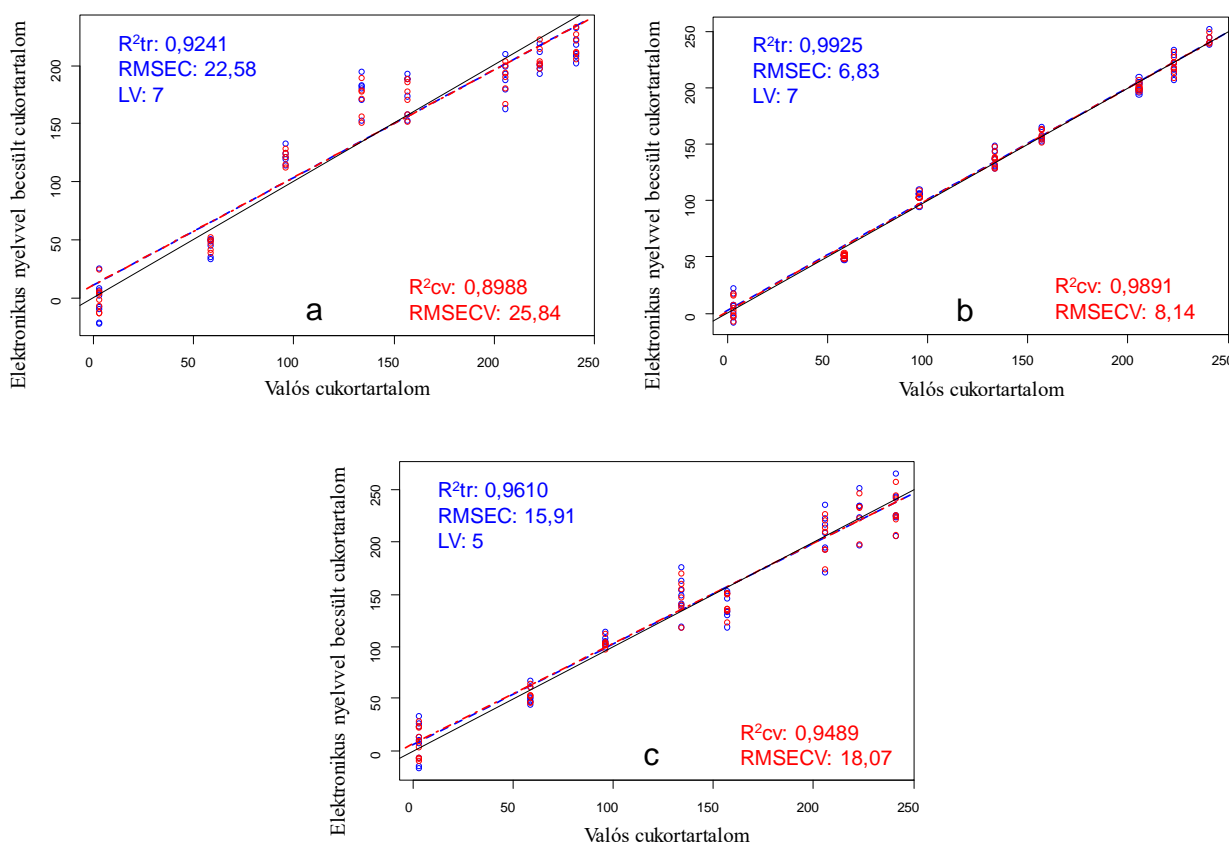
Fajta szerinti csoportosítás esetén a diszkriminancia elemzés során már jobb eredményeket kaptam: 88,31%-ban sikeresen különítette el egymástól a fajtákat az elektronikus nyelv a modellépítés során, Chardonnay borok nélkül ez az érték 93,02%-ra nőtt, viszont a modell validációja során helyes csoportba sorolás 76,92%-ról 72,73%-ra esett vissza.

Összességében megállapítható, hogy mind a két szenzorsor alkalmas a fehér fajtaborok elkülönítésére. Azonban az élelmiszermérésekhez ajánlott szenzorsorral hatékonyabban lehetett elkülöníteni a bormintákat fajta és termőhely szerint. Továbbá az érzékszervi tulajdonságok és a kémiai paraméterek becslése során szintén megállapítható, hogy az élelmiszermérésekhez ajánlott szenzorsorral szorosabb összefüggés érhető el (pl.: specifikus szenzorsor:  $R^2_{sav}=0,92$ ,  $R^2_{savas\_íz}=0,76$ ; élelmiszermérésekhez ajánlott szenzorsor:  $R^2_{sav}=0,94$ ,  $R^2_{savas\_íz}=0,90$ ). Belátható, hogy mindezek alapján ezt a szenzorsort találtam alkalmasabbnak borok vizsgálatához. Így ezzel a szenzorsorral végeztem a további kísérleteket.

### **4.3 Aszúk vizsgálata az új borvidéki szabályozás tükrében**

A régi és az új Tokaji termékleírás szerinti csoportosítás alapján elvégzett diszkriminancia elemzés eredményei azt bizonyították, hogy az alapbor nagyon különbözik az aszú mintáktól, ezért anélkül is elvégeztem a diszkriminancia analízist. A kalibráció és a validáció során minden esetben helyesen történt a csoportba sorolás az 50%-os hígítás esetén. Továbbá, az elektronikus nyelv 50%-os hígítás mellett képes volt elkülöníteni az aszúkat a régi és az új szabályozás szerint, és ezek házasításával létrehozott vegyes aszúkat is egyértelműen képes volt jó csoportba sorolni.

Jól lehetett becsülni a minták alkohol-, sav-, cukor-, glicerín-, és glükonsav tartalmát, valamint a pH értéket. Ezek közül a cukortartalom becslését szemlélteti a 4. ábra mind a három hígítási fok alkalmazása esetén. A legjobb becslések a legtöbb esetben 50%-os hígítással értem el mindössze két kivétellel, ugyanis a savtartalom és a glükonsav tartalom becslése során a 25%-os hígítással szorosabb összefüggést kaptam. Ezek közül az összes sav, cukor, glicerín és glükonsav lényegesen nagyobb koncentrációban található az aszú borokban, mint a normál borokban. Tehát ezeknek a paramétereknek becslése kulcsszerepet játszik az aszú borok leírásában. Legkevésbé a minták illósav tartalmát lehetett megbecsülni. Összességében az 50%-os hígítást találtam a legjobbnak az aszúk méréséhez, így ezzel a hígítási fokkal vizsgáltam a további kísérleteim során az aszúkat és fordításokat.



4. ábra A cukortartalom becslése a hígítási fok függvényében az elektronikus nyelv adatokból (a, 25%; b, 50%; c, hígítás nélkül)

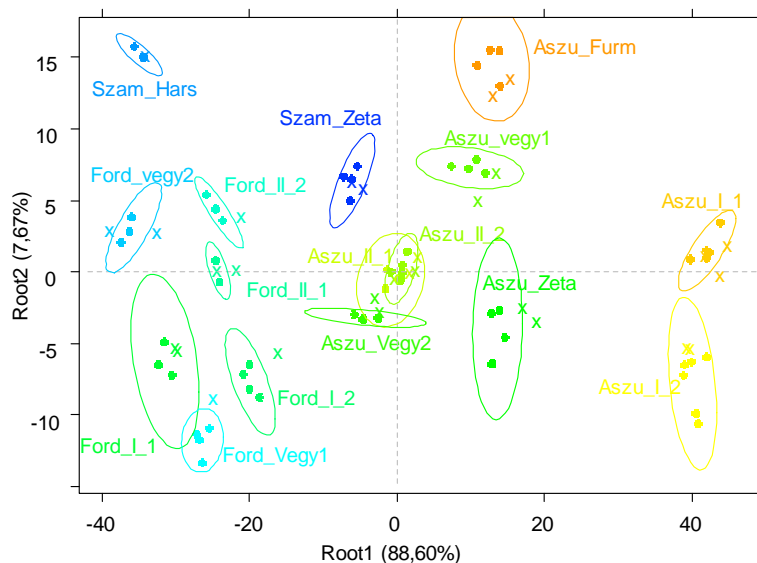
#### 4.4 Aszúk, fordítások és hamisítások vizsgálata

Összehasonlítottam a saját készítésű borkülönlegességek mintáit kereskedelmi forgalomban kapható aszúkkal és szamorodnikkal analitikai paraméterek és elektronikus nyelv mérési eredményei alapján is. A saját készítésű borkülönlegességek vizsgált kémiai paramétereire és az elektronikus nyelv adatokra épített modell segítségével becsültem a kereskedelmi minták paramétereit. Továbbá megvizsgáltam, hogy a hamisítási sorozatban melyik a legkisebb eltérés, amit már ki lehet mutatni az elektronikus nyelv segítségével.

##### Elektronikus nyelv mérés eredményei

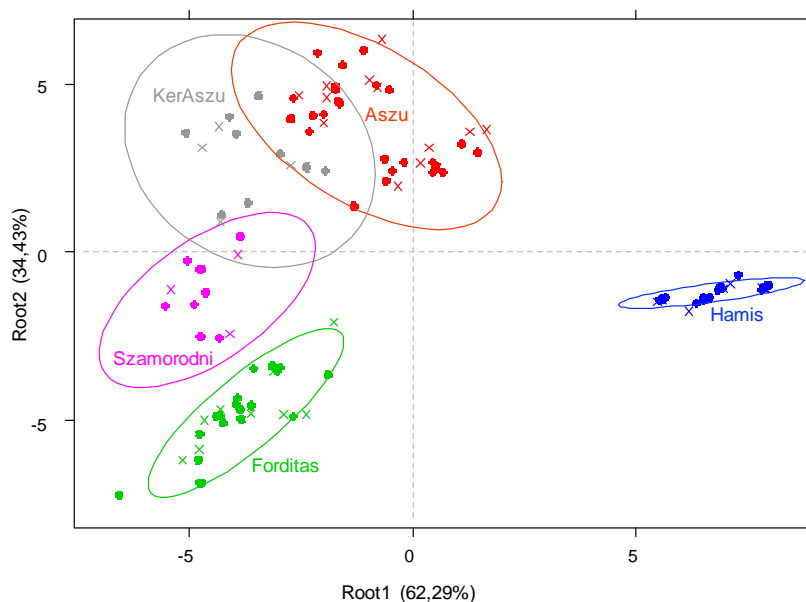
A diszkriminancia elemzés során első körben minden minta külön csoportot alkotott. A csoportok közül leginkább a hamisítások különültek el, ebben az esetben a csoportba sorolás 100%-ban helyesnek bizonyult a kalibráció és a validáció során is.

Az aszúk és fordítások közötti különbségek jobb áttekinthetősége miatt az elemzést elvégeztem a hamisítások nélkül is (5. ábra). Ebben az esetben sem történt félreosztályozás. Jól láthatóan az első osztályú aszúszem felhasználásával készített aszúk különülnek el leginkább. Az Aszu\_Vegy1 csoportja pedig közel került a másodosztályú aszúszemekből készített aszúk csoportjához. A fordításoknál ugyanez a Ford\_vegy1 csoportjáról mondható el. A kereskedelmi aszúminták csoportjai a Root1 mentén az Aszu\_vegy1 csoportjához hasonlít leginkább, míg a Szam\_Hars csoportja a Ford\_vegy2 csoportjával esik egyvonalba. Továbbá az is látható, hogy a Ford\_vegy1 csoport az első osztályú aszúszemek felhasználásával készült fordításokhoz esik közel míg a Ford\_vegy2 a másodosztályúak csoportjához.



5. ábra LDA (Root1-2, tömött karika-kalibráció (2/3), x-validáció (1/3), ellipszis-95%-os konfidenciaintervallum) Aszúk és fordítások, valamint kereskedelmi minták elkülönítése mintánként elektronikus nyelv mérés alapján

A következő elemzésben olyan csoportosítást végeztem, melyben egy csoportba tartozott az általam készített összes aszú, egy külön csoportba az összes fordítás, valamint külön csoportot képviseltek a kereskedelmi aszúk, a szamorodnik és a hamisítások (6. ábra). A legnagyobb elkülönülést a hamisítások csoportja mutatta a Root1 mentén. A többi vizsgált minta csoportja a Root2 mentén mutatott nagyobb különbséget. A modellalkotás során 95,77%, míg a modell validálása esetén 92,75% volt a minták besorolásának pontossága.



6. ábra LDA (Root1-2, tömött karika-kalibráció (2/3), x-validáció (1/3), ellipszis-95%-os konfidenciaintervallum) Aszúk, fordítások és hamisítások, valamint kereskedelmi minták elkülönítése csoportonként elektronikus nyelv mérés alapján

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy az elektronikus nyelv képes volt elkülöníteni a vizsgált mintákat a hamisításoktól. A fordításokat szintén minden esetben el lehetett különíteni hiba nélkül az aszú mintáktól. A kereskedelmi aszú minták pedig az általam készített aszú mintákhoz hasonlítottak legjobban, leginkább az első és másodosztályú aszúszemek egyes felhasználásával készített aszúk csoportjához hasonlított. Ezt az állítást a vizsgált analitikai paraméterek is alátámasztják.

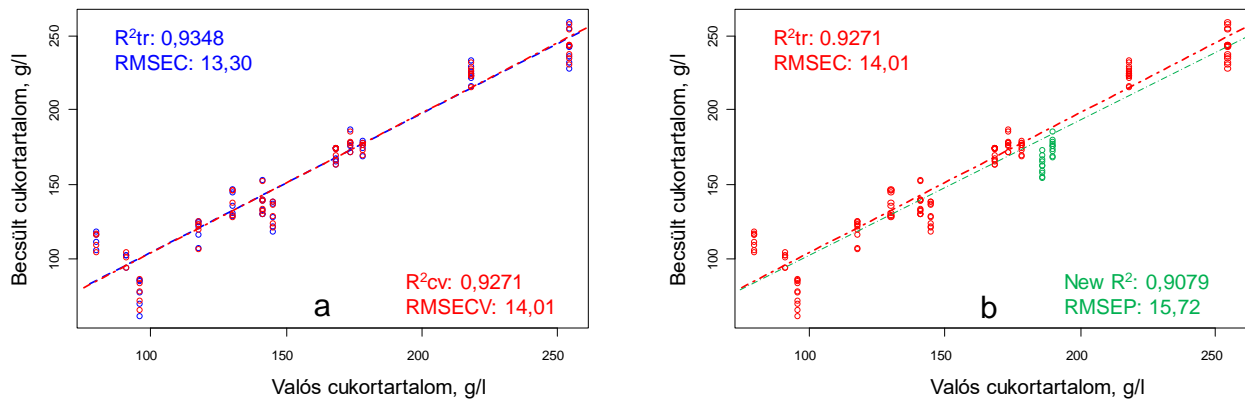
#### Aszúk és fordítások minőségét befolyásoló kémiai tulajdonságok becslése

A teljes szenzorsor eredményét használtam fel a becslésekhez. A PLS modell építéséhez csak a saját készítésű fordítások és aszúk mintáit használtam fel. A kapott modelleket validáltam, majd az így kapott modelleket felhasználva becsültem a kereskedelmi tételek kémiai paramétereit.

Jól lehetett becsülni a minták sav-, cukor-, összes polifenol-, katechin-, leukoantocianin-, és glicerintartalmát, valamint a pH értéket. A glükonsav becslése ebben az esetben nem volt

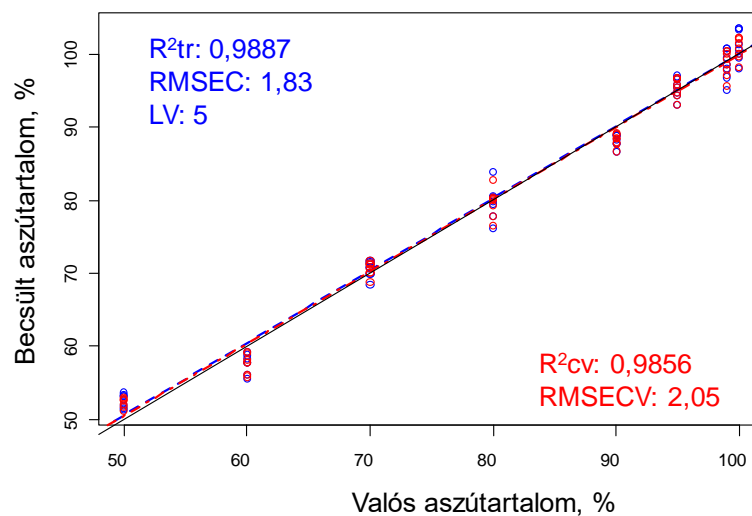
megfelelő, de az aszúk minőségében jelentős szereppel bíró glicerín/glükonsav arányt vizsgálva szorosabb összefüggést fedeztem fel. Azokban az esetekben, amikor a validáció során magas  $R^2$  értéket kaptam ( $R^2 > 0,9$ ) becsültem a kereskedelmi aszúminták paramétereit a felállított modellek segítségével.

A cukortartalom becslését szemlélteti az 7. ábra. A saját készítésű tokaji borkülönlegességek csoportjaira illesztett regressziós modell  $R^2$  értéke cukortartalom esetén 0,9348 volt, ami igen szoros korrelációt mutatott. A modellek kellően szorosnak mondhatók.



7. ábra (a) Saját készítésű tokaji borkülönlegességek és (b) az ebbe a modellbe belevetített kereskedelmi aszúminták cukortartalmának becslése elektronikus nyelvméréssel kapott adatokból PLS regresszióval

A saját készítésű hamisítási sorozat csoportjaira illesztett regressziós modell  $R^2$  értéke 0,9856 volt a keresztvalidáció esetén, a validáció hibája alacsonynak adódott  $RMSECV=2,05$  (8. ábra), ami alapján alig több mint 2% pontossággal meg lehetett becsülni, ha az eredeti aszúmintához sűrítményt és alapbort adtam hamisítás gyanánt.



8. ábra Hamisítási sorozat aszútartalmának becslése PLS modell alkalmazásával



## 5. Új tudományos eredmények

Az Alpha Astree elektronikus nyelvvel végzett mérések eredményei alapján az alábbi új tudományos eredményeket állapítottam meg. Ezek az eredmények a kísérletekben használt műszerre/szenzorsorra és mintákra bizonyítottak teljes mértékben, de véleményem szerint jelentősen hozzájárulnak az elektronikus nyelvről rendelkezésre álló ismereteinkhez. Dolgozatom jelentőségét növeli, hogy elektronikus nyelv műszerrel a tokaji borkülönlegességekben esetlegesen előforduló nem engedélyezett anyagok (cukor, mustsűrítmény) detektálására irányuló vizsgálatokat ilyen típusú műszerrel még nem végeztek a felkutatott irodalmak alapján.

### 1. tézis

Elektronikus nyelv mérésen alapuló mérési módszert dolgoztam ki borok elemzésére. Az eredmények többváltozós módszerekkel (PCA, LDA) való feldolgozásával bebizonyítottam, hogy az ismétlési sorrend nagymértékben befolyásolja a mérendő minták elkülöníthetőségét, valamint jelentős hatással van az érzékszervi tulajdonságok és az analitikai paraméterek becslésére. Vörösborok elemzésével megállapítottam, hogy a három különböző mérési módszer közül (teljes szekvencia ismétlés, részleges szekvencia ismétlés, mintánkénti ismétlés) a teljes szekvencia ismétlés módszere bizonyult a legjobbnak, és hogy a borok fajta szerinti osztályozásánál ezzel 100%-os átlagos helyes osztályba sorolás érhető el. Az érzékszervi tulajdonságok PLS becslési eredményei közül az érzékszervi édes és a savas íz intenzitás volt a legjobban becsülhető ( $R^2=0,8314$  és  $R^2=0,8282$ ). Az analitikai tulajdonságok közül a pH és a savtartalom volt legjobban becsülhető ( $R^2=0,9887$  és  $R^2=0,9503$ ).

### 2. tézis

Szenzorosok összehasonlító mérése után megállapítottam, hogy az élelmiszermérésekhez ajánlott szenzorsorral hatékonyabban el lehet különíteni egymástól a vizsgált fehérborokat fajta és borvidék szerint is, úgy mint a Cserszegi fűszeres, Sauvignon blanc és Szürkebarát. Mérésekkel igazoltam, hogy az élelmiszermérésekhez ajánlott szenzorsorral hatékonyabban lehet becsülni a fehérborok érzékszervi és analitikai tulajdonságát is, mint a specifikus szenzorsorral. Az elektronikus nyelv eredményeiből becsült érzékszervi tulajdonságok közül a savas íz intenzitás volt a legjobban becsülhető ( $R^2=0,9046$ ), és az analitikai paraméterek közül is a savtartalom volt a legjobban becsülhető ( $R^2=0,9432$ ).

### 3. tézis

Bizonyítottam, hogy a 25-50%-os desztillált vizes hígítások és a hígítás nélküli vizsgáltak közül az 50%-os hígítási arány ideális az aszúborok elektronikus nyelv méréséhez. Az elektronikus nyelv eredményeiből becsült analitikai paraméterek közül a cukor- és a savtartalom volt a legjobban becsülhető ( $R^2=0,9891$  és  $R^2=0,9752$ ).

### 4. tézis

Bebizonyítottam, hogy az elektronikus nyelv alkalmas a különböző arányú felhasznált aszúszemekből készített aszúban bekövetkező kémiai változások monoton követésére, erőteljes különbséget detektáltam a régi és új Tokaji termékleírás alapján elkészített aszúminták között. A helyes csoportba sorolási arány az alkalmazott 50%-os hígítási fokkal elérte a 100%-ot.

### 5. tézis

Mérésekkel igazoltam, hogy a kétféle minőségű aszúszem felhasználásával készített tokaji borkülönlegességek elkülöníthetők az elektronikus nyelv mérések alapján, mind az aszú, mind a fordítások tekintetében. A helyes csoportba sorolás 100%-osnak bizonyult.

### 6. tézis

Igazoltam, hogy kontrollált körülmények között készített aszúkból épített modellek segítségével kereskedelmi minták független becslésére alkalmas az elektronikus nyelv és a mérések alapján szoros korrelációval becsülhető a kereskedelmi aszú sav- ( $R^2=0,9014$ ;  $RMSEP=0,26$ ), cukor- ( $R^2=0,9079$ ;  $RMSEP=15,72$ ) és glicerintartalma ( $R^2=0,9098$ ;  $RMSEP=1,22$ ).

### 7. tézis

Megállapítottam, hogy az elektronikus nyelvvel kapott eredmények alapján az aszú mustsűrítmény tartalma szoros korrelációval becsülhető ( $R^2=0,9856$ ,  $RMSE_{cv}=2,06\%$ ), így detektálható az ilyen jellegű hamisítás.

## 6. Következtetések és javaslatok

Vizsgálataim jelentős metodikai fejlesztést igényeltek, melyek során többféle módszerváltozót, több mérési módszert vizsgáltam és értékeltem eredményesség szempontjából (pl. ismétlési sorrend, hígítási fok, szenzor típus, statisztikai módszerek).

Kutatómunkám eredményei megalapozzák, hogy az elektronikus nyelv hatékony eszköze legyen borászati analitikai mérések elvégzésére. Ahhoz, hogy ez a műszer a gyakorlatban is megjelenjen, további üzemi környezetben történő mérésekre van szükség, de a kutatómunkám eredményei előrevetíthetik a berendezés alkalmazását.

Számos kiaknázatlan területen segíthetné a bortermelők munkáját is a műszer. Akár már a szüret alatt a mustok minőségének megállapításában a szőlő átvétele során, ugyanis gyakori probléma a szőlő, illetve a must minőségének meghatározása, amely alapján a felvásárló fizet a termelőnek. Az elektronikus nyelv objektív eszközként olyan eredményeket adhatna, amelyet mind a két fél köteles lenne elfogadni.

Mivel a mustban vagy borban nagyon kis változásokat is detektálhatunk, így az elektronikus nyelv alkalmas lehetne a borokban megjelenő ízhibák, borbetegségek felderítésére még mielőtt az emberi ízérzékeléssel detektálható lenne, ezzel is segítve a borász munkáját. A Tokaji borkülönlegességek esetében további izgalmas vizsgálati terület lehet a fahordós érlelés időtartamának becslése, vagy a Tokai édes borok megkülönböztetése a világ más botrítisztes boraitól (pl.: Sauternes, trockenbeerenauslese stb.). Az elektronikus nyelvet véleményem szerint nem csak a nagyüzemi borászatokban, de a kisebb családi borászatokban is sikeresen lehetne alkalmazni. A bor minőségének megőrzésében folyamatos monitoring eszközként lehetne alkalmazni.

Az általam használt elektronikus nyelv méreténél fogva rutinszerű eljárásra még nem alkalmas. A további kutatások során érdemes lehet kiterjeszteni a módszert más, potenciális hamisító anyagokra is, és egy akár hordozható kézi műszert kialakítani, amely gyors módszerként segíti a hatóság munkáját az ellenőrzések során. A szenzorok számának csökkentésével csökkenthetővé válna a műszer mérete is.

## 7. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó publikációk

### *Impakt faktoros folyóiratcikk*

**János Soós**, Evelin Várvölgyi, Lajos Dénes Dénes, Zoltán Kovács, József Felföldi (2014) Application of electronic tongue to discriminate white wines originated from different regions of Hungary. ACTA ALIMENTARIA 43. pp.132-206. DOI: 10.1556/AAlim.43.2014.Suppl.19 IF: 0,274

**J Soós**, Sz Kozits, Z Kovács, E Várvölgyi, D Szöllősi, A Fekete (2013) Application of electronic tongue to beverages. ACTA ALIMENTARIA 42: (Supplement 1) pp. 90-98. DOI: 10.1556/AAlim.42.2013.Suppl.11. ISSN: 0139-3006 (Print), ISSN: 1588-2535 IF:0,427

### *Nem impakt faktoros folyóiratcikk*

Ildikó Magyar; **János, Soós** (2016) Botrytized wines – current perspectives INTERNATIONAL JOURNAL OF WINE RESEARCH 8 pp. 29-39, 11 p.

### *Konferenciakiadványban megjelent teljes terjedelmű közlemény idegen nyelven*

**János Soós**, Evelin Várvölgyi, György Bázár, József Felföldi, Ildikó Magyar, Zoltán Kovács (2015) Electronic tongue in botrytized wine authentication In: 16th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose. Konferencia helye, ideje: Dijon, Franciaország, 2015.06.28-2015.07.01.pp. 75-76

**János Soós**, Evelin Várvölgyi, Lajos Dénes Dénes, Sandrine Isz, Zoltán Kovács, József Felföldi (2014) Comparison of two electronic tongue's sensor arrays during wine measurement. AgEng2014 International Conference of Agricultural Engineering, Zurich, Switzerland, 06-10.07.2014. Ref.: P0197, ISBN: 978-0-9930236-0-6

Zaukuu Z. John Lewis; **János Soós**; Ildikó Magyar; Zoltán Kovács. Authentication of Tokaj wines with electronic tongue. 5<sup>th</sup> ISEKI International Conference, Stuttgart, Germany 1-6 July, 2018. ISBN 978-3-900932-57-2

### *Konferenciakiadványban megjelent összefoglaló idegen nyelven*

John-Lewis, Z. Zaukuu; **János, Soós**; Ildikó Magyar; Zoltán Kovács (2018) Recognition of adulterated aszú wine by the electronic tongue In: Viktória, Zsom-Muha (szerk.) 2nd International Conference on Biosystems and Food Engineering in memory of Professor András Fekete Budapest, Magyarország: Szent István Egyetem, Élelmiszertudományi Kar