

Primjena blisko-infracrvene spektroskopije za određivanje volumnog udjela i fizikalnih svojstava mješavina čajeva industrijske konoplje, kamilice, lipe i mente

Bila, Zoran

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:664156>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-08**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Zoran Bila

7010/PT

**Primjena blisko-infracrvene spektroskopije za
određivanje volumnog udjela i fizikalnih svojstava
mješavina čajeva industrijske konoplje, kamilice,
lipe i mente**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Mjerenje i upravljanje procesima u prehrambenoj industriji

Mentor: doc. dr. sc. Davor Valinger

Zagreb, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za procesno inženjerstvo

Laboratorij za mjerenja, regulaciju i automatizaciju

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Primjena blisko-infracrvene spektroskopije za određivanje volumnog udjela i fizikalnih svojstava mješavina čajeva industrijske konoplje, kamilice, lipe i mente

Zoran Bila, 0058206193

Sažetak:

Industrijska konoplja je biljna vrsta za koju se unatoč ozbiljnom zanemarivanju tijekom prošlog stoljeća, u posljednjih par desetljeća ponovno probudilo zanimanje. Uz ostale grane industrije i znanosti i u prehrambenom sektoru se također istražuju njene namjene. Jedan od načina je priprema čaja od industrijske konoplje. U ovom radu praćene su promjene električne vodljivosti, ukupno otopljenih čvrstih tvari i pH u ovisnosti o volumnom udjelu dodanog čaja konoplje u čajeve kamilice, lipe i mente. Osim izravnog mjerenja ovih fizikalnih svojstava, korištena je i blisko-infracrvena (NIR) spektroskopija. Za obradu podataka NIR spektara upotrijebljena je analiza glavnih komponenti, na temelju čega se pomoću umjetnih neuronskih mreža predviđao volumni udio i spomenuta fizikalna svojstva u uzorcima. Rezultati dobiveni na ovaj način pokazali su se pouzdaniji od izravne metode kod sva tri tipa čajnih mješavina. Također provedena je i senzorska procjena koja je pokazala najveći afinitet ispitanika za čajne mješavine s 5% dodanog čaja konoplje.

Ključne riječi: industrijska konoplja, blisko-infracrvena spektroskopija, analiza glavnih komponenti, umjetne neuronske mreže, senzorska procjena

Rad sadrži: 27 stranica, 17 slika, 4 tablice, 36 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. Davor Valinger

Pomoć pri izradi: prof. dr. sc. Jasenka Gajdoš Kljusurić

Datum obrane: 10. rujna 2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study Food Technology

Department of Process engineering

Laboratory for Measurement, Regulation and Automatisation

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Application of near infrared spectroscopy for determination of volume fractions and physical properties in hemp, chamomile, linden and peppermint tea blends

Zoran Bila, 0058206193

Abstract:

Hemp is a herbaceous species that has recently seen a resurgence of interest, despite the serious neglect in the previous century. In addition to other branches of industry and science, in food sector its uses are also being explored. One of them is preparation of hemp tea. In this paper changes in electrical conductivity, total dissolved solids and pH were monitored depending on the volume of added hemp tea in chamomile, linden and peppermint tea. In addition, near infrared spectroscopy was used as an alternative method. Principal component analysis was used to process the spectrum data, based on which, by means of artificial neural networks, the volume fraction and physical properties in the samples were predicted. The results obtained in this way were more reliable for all three tea blends. A sensory evaluation was also performed that showed the highest liking for tea mixes with 5% added hemp tea.

Keywords: hemp, near infrared spectroscopy, principal component analysis, artificial neural networks, sensory evaluation

Thesis contains: 27 pages, 17 figures, 4 tables, 36 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited: In the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD. Davor Valinger, Assistant professor

Technical support and assistance: PhD. Jasenka Gajdoš Kljusurić, Full professor

Defence date: September 10th 2018

Sadržaj:

1	Uvod.....	1
2	Teorijski dio.....	2
2.1	Biljne vrste	2
2.1.1	<i>Industrijska konoplja</i>	2
2.1.2	<i>Kamilica</i>	4
2.1.3	<i>Lipa</i>	4
2.1.4	<i>Menta</i>	4
2.2	Mjerne metode i analize.....	5
2.2.1	<i>pH vrijednost</i>	5
2.2.2	<i>Električna vodljivost i TDS</i>	5
2.2.3	<i>NIR spektroskopija</i>	6
2.2.4	<i>Kemometrija — Analiza glavnih komponenti</i>	7
2.2.5	<i>Umjetne neuronske mreže</i>	7
2.2.6	<i>Senzorska procjena</i>	9
3	Materijali i metode.....	11
3.1	Materijali	11
3.1.1	<i>Uzorci</i>	11
3.1.2	<i>Laboratorijski pribor</i>	11
3.1.3	<i>Uređaji i software</i>	11
3.1.4	<i>Priprema uzoraka</i>	12
3.2	Metode.....	12
3.2.1	<i>Određivanje fizikalnih svojstava</i>	12
3.2.2	<i>NIR spektroskopija</i>	13
3.2.3	<i>Kemometrija – Analiza glavnih komponenti</i>	13
3.2.4	<i>Umjetne neuronske mreže</i>	13
3.2.5	<i>Senzorska procjena</i>	13
4	Rezultati i rasprava.....	15
4.1	Fizikalna svojstva — Električna vodljivost, TDS i pH.....	15
4.2	Analiza glavnih komponenti	18
4.3	Umjetne neuronske mreže	19
4.4	Senzorska procjena	21
5	Zaključak.....	24
6	Popis literature.....	25

1 Uvod

Tijekom druge polovice prošlog stoljeća došlo je do značajnog zastoja u industriji prerade i uzgoja industrijske konoplje. Biljka koja je u prošlosti bila jedna od važnih sirovina u mnogim granama industrije i utkana u svakodnevni ljudski život, postala je marginalizirana i nerijetko izložena nastojanju da se potpuno iskorjeni. Nauštrb uzgoja nekih drugih kultura, ali i ratnih i post-ratnih posljedica, proizvodnja, prerada i upotreba industrijske konoplje doživjela je svoj najveći udar. Tome su pridonijele i društvene stigme proizašle često iz dezinformacija kao i ograničavajuća zakonska regulativa, što je otjeralo u prvom redu poljoprivrednike od uzgoja.

No u posljednjih nekoliko desetljeća čini se kako je uzgoj, razvoj i upotreba industrijske konoplje ponovno stala na noge. Sve se intenzivnije istražuju novi načini primjene uz istodobno oživljavanje nekih starih, zaboravljenih, unapređujući ih primjenom novih tehnoloških znanja. Osim tradicionalnih namjena poput proizvodnje vlakana, tekstila, papira i građevinskog materijala sve se više istražuju mogućnosti primjene u medicini, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. U prehrambenoj industriji industrijska konoplja najveću praktičnu primjenu ima u proizvodnji jestivog ulja, pri čemu se iz njenih sjemenki postupkom hladnog prešanja dobiva visoko kvalitetno ulje s optimalnim omjerom ω -6 i ω -3 masnih kiselina (3:1) koji se pokazao kao najpovoljniji po ljudsko zdravlje. Kako je svijest o zdravlju porasla paralelno se nastoje uz napore znanosti i industrije pronaći brojni drugi oblici konzumacije industrijske konoplje u prehrambene svrhe. Jedan od takvih načina je u vidu ispijanja čajnog napitka. Zbog svog specifičnog gorkog okusa i intenzivne arome, takav čaj mnogima može biti odbojan, ali nekima čak i privlačan zbog poveznice industrijske konoplje s opojnom indijskom konopljom, no ove dvije biljke unatoč sličnosti u nazivu ne dijele psihoaktivno svojstvo. Stoga se nerijetko koristi u kombinaciji sa drugim biljnim čajevima. U ovom radu praćena je promjena električne vodljivosti, TDS-a i pH u ovisnosti o volumnom udjelu, a uz to je ispitana i mogućnost predviđanja istih fizikalnih svojstava te volumnog udjela čaja konoplje u uzorcima mješavina s čajevima kamilice, lipe i mente koristeći blisko-infracrvenu spektroskopiju i umjetne neuronske mreže. Također provedena je i senzorska procjena uzoraka s nekoliko različitih udjela čaja industrijske konoplje u čaju kamilice, lipe odnosno mente.

2 Teorijski dio

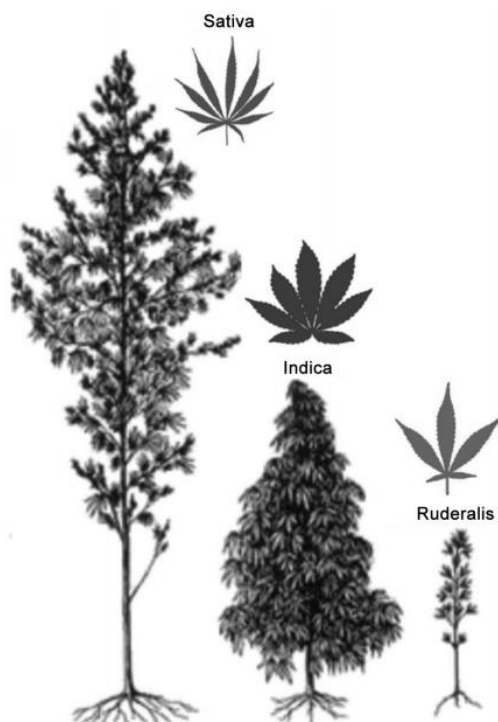
2.1 Biljne vrste

2.1.1 Industrijska konoplja

Konoplja je poznata kroz povijest kao biljka s mnoštvom namjena. Stare civilizacije Dalekog istoka, u prvom redu Kine i Japana, prepoznale su njenu korisnost te je konoplja postala važna biljka u njihovom svakodnevnom životu, a svoju namjenu pronašla je ponajviše u medicini, proizvodnji tkanina i papira. Ta činjenica je zasigurno pomogla kuturnom i ekonomskom razvoju ovih civilizacija stavivši ih tako na sam vrh tadašnjeg razvijenog svijeta. S vremenom se kroz migracije stanovništva prenijela vještina prerade konoplje i na zapad, pa tako Arape smatramo zaslužnima za osnivanje prvih tvornica papira na Pirenejskom poluotoku čime je započeto novo poglavlje u razvoju Europe, budući da se to tad konoplja koristila uglavnom za izradu vlakana (Dubreta, 2016). Danas industrijska konoplja najveću primjenu pronalazi u industriji tekstila, prehrambenoj industriji, građevinskoj industriji, farmaciji, medicini te kao izvor za proizvodnju biogoriva (Small i Marcus, 2002).

Najveći prijepor oko konoplje u javnosti ali i u znanstvenim krugovima zasnovan je na relativno nejasnoj taksonomskoj klasifikaciji pa je tako važno uočiti razliku između tri najpoznatije kemotaksonomske varijante iste botaničke vrste – *Cannabis sativa* L. Carl Linné, otac suvremene taksonomije, 1737. godine definirao je konoplju kao monotipsku biljku sa samo jednom vrstom u rodu *Cannabis*, opisavši ju kao *Cannabis sativa* L. Linné je tada bio upoznat samo sa konopljom prisutnom u Europi korištenom za izradu vlakana, neznajući za kultivare s opojnim svojstvima uzgajane u Aziji. Nakon njega, Jean-Baptiste Lamarck je proveo komparativnu analizu indijskog i europskog varijeteta konoplje uspoređujući veličinu, oblik, strukturu lista i psihoaktivne efekte što ga je potaklo da indijski varijetet definira kao zasebnu vrstu, *Cannabis indica* Lam. Ruski botaničar Janischevsky postavio je još jače temelje politipskom pristupu kada je definirao niski samonikli ruski varijetet *Cannabis ruderalis* (Small, 1975) te tako podijelio rod u tri vrste: *Cannabis sativa* L., *Cannabis indica* Lam. i *Cannabis ruderalis* Janisch. Povijesno gledano industrijska konoplja, *Cannabis sativa* L., je primarno uzgajana zbog svojih vlakana iz čega proizlazi karakteristična visina, dok je *Cannabis indica* Lam. niža i gušće razgranata i sadrži značajnu količinu psihoaktivnog Δ^9 -tetrahidrokanabinola (Δ^9 -THC-a). Do danas se još uvijek vode polemike oko monotipskog ili politipskog pristupa klasifikaciji konoplje, budući da se varijeteti *sativa* i *indica* često križaju kako bi se dobili hibridi poželjnih karakteristika, čime granica među njima postaje sve tanja. Stoga je ponuđeno rješenje koje predlaže svrstavanje ova tri varijeteta kao podvrste *Cannabis sativa* L. pa tako

onda razlikujemo *Cannabis sativa sativa*, *Cannabis sativa indica* i *Cannabis sativa ruderalis* (Schultes i sur., 1974), a morfološke razlike među njima prikazane su na slici 1.



Slika 1 Podvrste *Cannabis sativa* L.: *C. sativa sativa*, *C. sativa indica* i *C. sativa ruderalis*. (Hartsel i sur., 2016)

U industrijskoj konoplji su prisutni brojni kemijski spojevi koji nastaju kao sekundarni metaboliti. Najznačajniji su kanabinoidi, terpeni i fenolni spojevi. Kanabinoidi predstavljaju skupinu spojeva po kojoj je vrsta *Cannabis sativa* specifična, a najveća koncentracija im je u ženskim cvjetovima, dok list i stabljika sadrže manje količine. Najdominantniji spojevi iz ove skupine su THCA (Δ^9 -tetrahidrokanabinolna kiselina), koja je dominantna u opojnoj indijskoj konoplji, i CBDA (kanabidiolna kiselina), karakteristična za industrijsku konoplju. Neenzimskom dekarboksilacijom se THCA i CBDA prevode u THC i CBD (Andre i sur., 2016). U Republici Hrvatskoj je Pravilnikom o uvjetima za uzgoj konoplje, načinu prijave uzgoja maka te uvjetima za posjedovanje opojnih droga u veterinarstvu iz 2012. godine propisano kako dozvoljena količina THC-a u suhoj tvari biljke ne smije prelaziti vrijednost od 0,2%. Stoga je još bitnije uočiti korisnost CBD-a, budući da se pokazalo kako i on posjeduje neka po zdravlje povoljna svojstva. U *in vitro*, kao i u pokusima na životinjama zamjećeno je kako pomaže protiv mučnine i artritisa te ima antipsihotičko i protuupalno djelovanje (Burstein, 2015). Također u prekliničkim istraživanjima uočila su se povoljna svojstva u borbi protiv bolesti središnjeg

živčanog sustava poput epilepsije, shizofrenije, multiple skleroze i neurodegenerativnih bolesti (Hill i sur., 2012).

2.1.2 Kamilica

Kamilica (*Matricaria chamomilla*) je jedna od najpoznatijih i ekonomski svakako najvažnijih ljekovitih biljaka. Pripada obitelji *Asteraceae* (glavočike), a potiče iz južne i istočne Europe. Raste na obrađenim površinama, uz puteve te kao poljski korov. Kao droga koristi se cvat sastavljen od jezičastih, bijelih cvjetova poredanih oko šupljeg cvjetišta i cjevastih žutih cvjetova. Cvjetovi su pojedinačno smješteni na dugim stapkama (Grlić i sur., 1990a), a biljka doseže visinu od 10 do 80 cm, pri čemu je korijen račvast i ne prodire duboko u tlo (Singh i sur., 2011). Najčešću primjenu nalazi u narodnoj medicini gdje se droga koristi za pripremu čaja, kupelji i tinktura. Čaj od kamilice ima spazmolitičko djelovanje, što pridonosi ublažavanju grčeva kod menstruacije, žučnih i crijevnih kolika. Zahvaljujući antiseptičnom i antibaktericidnom djelovanju koristi se za reguliranje probave te tretiranje upala kože i sluznice (Galle Toplak, 2001a).

2.1.3 Lipa

Lipa je dugovječno listopadno drvo guste krošnje i visine do 30 metara koje pripada porodici *Tiliaceae*. Na našim prostorima najraširenije su dvije vrste: sitnolisna lipa (*Tilia cordata* Mill.) još poznata i kao kasna ili bijela lipa, te krupnolisna to jest rana lipa (*Tilia platyphyllos* Scop.). Često raste pojedinačno u hrastovim i bukovim šumama, a također i kultivirano u gradskim parkovima. Od 3 do 10 cvjetova čini paštastu cvat kasne lipe, dok ih je kod rane lipe, manje, obično 2 do 5. Za ljudsku uporabu koriste se cvjetovi za pripremu droge, a osim toga vrlo je popularan i med cvijeta lipe. U narodnoj medicini najviše se koristi čaj od lipe, kome se pripisuje diaforetički učinak (potiče znojenje), ublažavanje kašlja i simptoma prehlade te drugih bolesti (Galle Toplak, 2001b; Grlić i sur., 1990b).

2.1.4 Menta

Menta, poznata i kao paprena metvica pripada porodici *Lamiaceae*. Ona (*Menta x piperita* L.) je zapravo hibrid nastao križanjem vodene metvice (*Mentha aquatica* L.) i kudrave metvice (*Mentha spicata* L.) (Grlić i sur., 1990c). Uzgaja se kao jednogodišnja ili dvogodišnja kultura. Stabljika je četverbridna i raste u obliku grma visine od 40 do 90 cm. Nazubljeni listovi

jajolikog oblika smješteni su na kratkoj peteljci. Na vrhu stabljika završava sa cvatom od 6 do 7 svijetloljubičastih ili bijelih cvjetova. Listovi mente sadrže do 4% eteričnog ulja kojem su glavne sastavnice monoterpeni mentol i menton. Ljekovita svojstva mente imaju djelotvoran učinak kod grčevitih bolova želuca i crijeva, nesanice, glavobolje, svrbeži kože i uboda insekata. Zbog svog ugodnog aromatičnog mirisa vrlo je često u uporabi u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, pa tako nalazi primjenu u industriji bombona, žvakaćih guma, likera, parfema, osvježivača prostora, zubne paste, sprejeva za osvježavanje daha itd. (Kolak i sur., 2001; Galle Toplak, 2001c)

2.2 Mjerne metode i analize

2.2.1 pH vrijednost

U vodenim otopinama molekule vode nalaze se u stanju kemijske ravnoteže s vodikovim (H^+) i hidroksidnim (OH^-) ionima. pH se izražava na skali od 0 do 14 i predstavlja vrijednost negativnog logaritma množinske koncentracije vodikovih iona u otopini. Danas je vrlo lako brzo i pouzdano odrediti pH vrijednosti otopina, a najčešće su u uporabi dvije metode – kolorimetrijska i elektrokemijska. Kolorimetrijska metoda zasniva se na korištenju indikatorskih otopina ili indikatorskih papira pomoću kojih možemo brzo odrediti radi li se o kiseloj ili bazičnoj otopini. Za razliku od nešto grublje kolorimetrijske metode, elektrokemijska metoda daje točne i precizne rezultate. Koristeći elektrodu (danas je to najčešće staklena elektroda) možemo odrediti elektromotornu silu kao razliku potencijala uslijed promjene pH, a pH metar potom izmjerenu vrijednost iz milivolta pretvara u pH vrijednost i ispisuje na zaslon (Webster, 2003). Određivanje pH vrijednosti nalazi široku primjenu u prehrambenoj industriji. Kako bi se uspješno pratio i provodio neki proces potrebno je moći u svakom trenutku brzo i pouzdano odrediti pH vrijednost. To je od osobite važnosti primjerice pri uzgoju kvasaca i mikroorganizama pri fermentaciji žitarica i voća, pri bistrenju i stabilizaciji u industriji voćnih sokova, određivanju zrelosti voća i povrća, praćenju odvijanja kemijskih promjena poput hidrolize te također definiranju uvjeta skladištenja pojedinih namirnica (Webster, 2003).

2.2.2 Električna vodljivost i TDS

Električna vodljivost definira se kao sposobnost medija, najčešće vodenih otopina, da provodi električnu struju i recipročna je mjera električnom otporu (Rhoades, 1996). Za provođenje električne struje odgovorni su u prvom redu ioni, njihova koncentracija, valencija i pokretljivost, a znatan utjecaj na mjerenje ima i temperatura, pa tako vodljivost raste za oko

2% pri povećanju temperature za 1°C. Stoga se kao standardna vrijednost pri kojoj se provodi mjerenje, gdje je to moguće, predlaže 25°C (Walton, 1989). Pojam koji se usko veže uz električnu vodljivost je i koncentracija ukupnih otopljenih čvrstih tvari, TDS (total dissolved solids). Teško je točno odrediti kada je neka tvar otopljena u vodi, a kada su to primjerice koloidne čestice pa se stoga kao granična vrijednost za veličinu čestica uzima promjer od 0,45 µm. Ova vrijednost predstavlja veličinu pora filter papira u laboratorijskoj uporabi. Kako bi se odredila koncentracija otopljenih čvrstih tvari uzorak se filtrira, a filtrat se uparava i suši pri 180°C do konstantne mase (Sparks, 1996). U praksi se međutim pokazalo da su električna vodljivost i TDS često usko povezani, pa se koncentracija otopljenih tvari, a to su uglavnom ioni, može odrediti mjerenjem vodljivosti, čija se vrijednost zatim pomnoži sa određenim faktorom u rasponu od 0,5 do 0,75 (Walton, 1989).

2.2.3 NIR spektroskopija

Blisko-infracrvena — NIR (eng. Near infrared) spektroskopija je tehnika sa širokom primjenom u prehrambenoj industriji, kao i drugim granama industrije (farmacija, biomedicina, agronomija itd.), za kvantitativne i kvalitativne analize. Koristi se za mjerenje apsorpcije elektromagnetske energije nekog uzorka u rasponu valnih duljina od 800 do 2500 nm, odnosno od 12 500 do 4000 cm⁻¹ (Ozaki i sur., 2016). Vrpce koje čine NIR spektar rezultat su rastezanja O—H, C—H, i N—H veza. (Kradjel, 1991). Budući da uzorci proizvoda prehrambene industrije uglavnom sadrže ugljikohidrate, bjelančevine i lipide, a kojima su osnovni gradivni atomi ugljik, vodik, kisik i dušik, to ih čini povoljnima za promatranje pomoću NIR spektroskopije (Kradjel, 1991; Ozaki sur., 2016). Znajući da NIR spektroskopija omogućuje vrlo brzu, nedestruktivnu, *in situ* analizu može nam koristiti ukoliko je potrebno provesti snimanje u realnom vremenu uz smanjenu mogućnost kontaminacije odnosno uništavanja uzorka (Findlay i Bugay, 1998). Uz to treba napomenuti i činjenicu da pri ovakvoj analizi nije potrebna uporaba kemijskih reagensa čime se smanjuje zagađivanje kemijskim otpadom, a priprema samog uzorka je minimalna (Ozaki i sur., 2016). S druge strane, vrpce u NIR-spektrima nešto su manje informativne u usporedbi s nekim drugim spektroskopijskim metodama, jer u mnogim slučajevima može doći do njihova preklapanja. Iz tog razloga često je dobivene podatke potrebno obraditi nekom od multivarijantnih metoda analize (Jednačak i Novak, 2013).

2.2.4 Kemometrija – Analiza glavnih komponenti

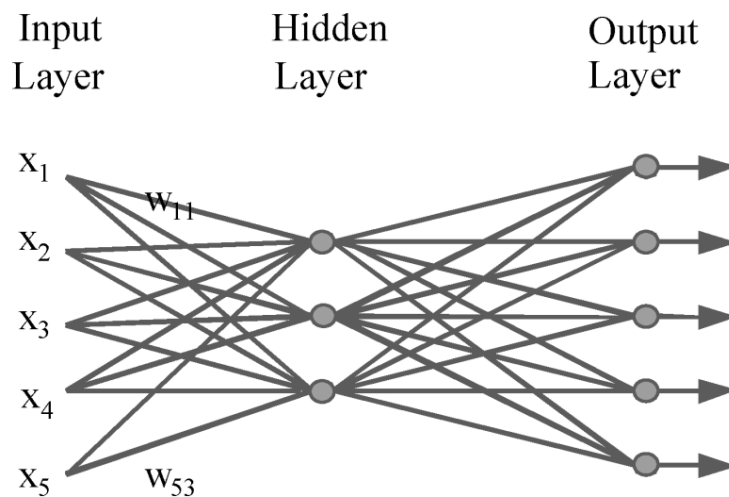
Kemometrija je kemijska disciplina u kojoj se koriste znanja iz matematike, statistike i logike kako bi se osmislili i odabrali najoptimalniji eksperimentalni postupci, pružile maksimalno relevantne kemijske informacije na temelju obrade kemijskih podataka te dobio uvid u to na koji način kemijski sustavi funkcioniraju (Massart i sur., 2003). U tu svrhu koriste se metode multivarijantne analize podataka. Među najstarijim i vjerojatno najkorištenijim takvim metodama je analiza glavnih komponenti – PCA (Principal Components Analysis). Analiza glavnih komponenti obično se rabi za identificiranje specifičnih uzoraka koji se pojavljuju u eksperimentalnim podacima kako bi se izrazile sličnosti ili razlike među tim podacima (Valinger i sur., 2011). PCA obrađuje serije podataka koji predstavljaju neke uzorke opisane s nekoliko zavisnih varijabli, koje su u većini slučajeva međusobno korelirane. Nastoji se "izvući" bitne informacije iz tablice podataka i te informacije izraziti kao set novih ortogonalnih varijabli koje nazivamo glavne komponente (Abdi i Williams, 2010). PCA omogućava analizu i grupiranje podataka bez postavljenog fizičkog modela. Primjenjuje se i za brzu procjenu strukture podataka prije kvantifikacije ili detaljne analize fizičkog ili kemijskog procesa. Dobiveni podaci mogu se prikazati točkama u n-dimenzijskom prostoru, gdje svaka dimenzija predstavlja određenu varijablu x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) (Jednačak i Novak, 2013). Ako imamo tablicu s velikim brojem podataka i promatramo nekoliko varijabli, postaje nemoguće takve podatke prikazati u koordinatnom sustavu i doći do smislenog zaključka. Uvođenjem glavnih komponenti smanjuje se dimenzioniranost prostora, što pojednostavnjuje interpretaciju podataka. Prva glavna komponenta (PC1) opisuje najveću varijaciju u podacima, dok preostalu varijaciju opisuju ostale glavne komponente (PC2, PC3,...). Vizualizacija podataka se često izvodi pomoću tzv. faktorskih bodova (eng. score plots). Vrijednosti faktorskih bodova za spektre koji se razlikuju su odvojeni, dok se vrijednosti faktorskih bodova za slične spektre nalaze vrlo blizu, što omogućava i njihovo grupiranje (Jednačak i Novak, 2013). Cilj PCA je: izvući najvažnije informacije iz tablice podataka; smanjiti brojnost podataka tako da se istaknu samo najvažnije informacije; pojednostaviti opis skupa podataka i analizirati strukturu uzoraka podataka i varijabli.

2.2.5 Umjetne neuronske mreže

Umjetne neuronske mreže – ANN (eng. Artificial Neural Networks) predstavljaju skup tehnologija povezanih s umjetnom inteligencijom kojima se nastoji simulirati uloga i funkcije ljudskog mozga. Danas ANN imaju raznoliku uporabu u brojnim tehničkim disciplinama poput kontrole procesa, forenzičke analize, prognoze vremena i klimatoloških promjena te

investicijskih analiza. U usporedbi s drugim granama namjena u znanosti o hrani još je u ranoj fazi svog razvoja (Huang i sur., 2007).

Osnovna ideja rada neuronskih mreža zasniva se na pokušaju reprodukcije načina na koji funkcionira ljudski mozak kojemu je, kao i drugim dijelovima živčanog sustava osnovna gradivna jedinica neuron. Slično biološkom neuronu, umjetni neuron prima ulazne informacije (x_i) povezane s odgovarajućim težinskim faktorom (w_i). U najjednostavnijem slučaju neuron zbraja umnoške x_i i w_i i prosljeđuje rezultat do prijenosne funkcije kako bi se dobila neka izlazna informacija. Izlazna informacija se potom šalje do sljedećeg neurona i sada predstavlja ili ulaznu informaciju ili se koristi izravno kao rezultat predviđanja mreže. Težinski faktori predstavljaju koliko su jako međusobno povezani neuroni, budući da neki ulazni signali mogu biti značajniji od drugih, pa se na taj način omogućuje pronalaženje najboljih rješenja. Neuroni su poredani u formi slojeva, pri čemu su neuroni jednog sloja povezani sa neuronima u barem još jednom sloju. Jedan od najkorištenijih modela je troslojna *feedforward* mreža prikazana na slici 2.



Slika 2 Primjer izgleda neuronske mreže (Huang i sur., 2007)

Kod ovakvog tipa neuronske mreže ulazni sloj prima ulazni signal iz skupa podataka ili od električnih senzora pri on-line metodi i prosljeđuje informaciju do sljedećeg sloja neurona. Treći, izlazni sloj procesira ulaznu informaciju iz prethodnog sloja i prikazuje ju kao izlaznu informaciju. Slojeve između ulaznog i izlaznog nazivamo skrivenim slojevima i oni predstavljaju jedan oblik crne kutije. Može se koristiti samo jedan skriveni sloj iako neke složenije operacije zahtjevaju i više od jednog (Huang i sur., 2007). Razvoj neuronske mreže zahtjeva proces učenja koji može biti ili nadziran, što znači da proces zahtjeva nekakve ciljane izlazne

informacije, ili može biti nenadziran kada se podaci samostalno organiziraju koristeći razne matematičke operacije. Ključan dio rada umjetnih neuronskih mreža je i učenje, a među najkorištenijim algoritmima je tzv. povratni trening. Na ovaj način informacija se od ulaznog sloja prosljeđuje preko skrivenog do izlaznog sloja na kraju, ali se izlazne greške uzimaju u obzir i vraćaju u suprotnom smjeru do ulaznog sloja gdje se težinski faktori prilagođavaju u svrhu minimiziranja moguće pogreške (Huang i sur., 2007).

Uporaba ANN za interpretaciju podataka iz spektara (NIR spektroskopija, masena spektroskopija i ultrazvučna spektroskopija) uključuje kako kvantitativnu analizu, tako i kvalitativnu analizu (Long i sur., 1990; Yang i Griffiths, 1999). Pritom se kao ulazna informacija koriste izmjereni podaci cijelog spektra ili sažeti spektralni podaci, a kao izlazna informacija primjerice koncentracija analita ili traženo fizikalno ili kemijsko svojstvo. Zahvaljujući fleksibilnosti i sposobnosti ANN da kombinira kompleksne skupove podataka i da riješi mnoge probleme na koje možemo naići tijekom provedbe eksperimenata, ova tehnologija se može iskoristiti za povezivanje mnogo naoko vrlo različitih karakteristika (Basheer i Hajmeer, 2000).

Umjetne neuronske mreže korištene su tijekom zadnjih nekoliko desetljeća u gotovo svim područjima znanosti o hrani i prehrambenoj tehnologiji, iako su sami počeci bili relativno spori. ANN se danas primjenjuju za analizu sigurnosti i kvalitete hrane, interpretiranje spektara te predviđanje fizikalnih i kemijskih svojstava pri proizvodnji hrane. Tako je primjerice upotrijebljena uspješno uz veliki postotak točnosti za: određivanje koncentracije šećera u uzorcima jabuka prethodno snimljenim NIR spektroskopijom (Bochereau i sur., 1992), senzorsku procjenu kvalitete maslinovog ulja (Angerosa i sur., 1996), određivanje udjela topljivih čvrstih tvari analizom NIR spektara u uzorcima rajčice (Peiris i sur., 1998) i svrstavanje uzoraka osvježavajućih bezalkoholnih pića prema koncentraciji aditiva i minerala (González i sur., 2000). Također, sve više se razvijaju kompleksni sustavi kontrole i predviđanja procesa, te neke nove tehnologije u pogledu strojne vizualne percepcije i električnog nosa (Huang i sur., 2007).

2.2.6 Senzorska procjena

Senzorska procjena je 1975. godine, od strane Zavoda za senzorsku procjenu Instituta za prehrambenu tehnologiju SAD, definirana kao znanstvena disciplina koja potiče, mjeri, analizira i interpretira reakcije na one karakteristike hrane i tvari koje se zapažaju putem osjetila vida, njuha, okusa, dodira i sluha.

Ona djeluje kao spoj više disciplina poput psihologije, fiziologije, statistike, kemije, znanosti o hrani, inženjerstva i marketinga. Iz toga proizlazi kako je senzorska procjena ustvari interdisciplinarna znanost, i njen napredak direktno ovisi o napretku ostalih disciplina. Kako će neka namirnica biti prihvaćena ovisit će o osobinama koje posjeduje – izgledu, aromi, okusu, teksturi, naknadnom okusu te auditivnim osobinama. Interakciju među ovim karakteristikama također treba uzeti u obzir, a kako će se one manifestirati može ovisiti o nekoliko faktora poput temperature ili veličine porcije (Murray i Baxter, 2003).

Testovi koji se koriste u senzorskoj procjeni možemo podijeliti na testove razlike, testove sklonosti i deskriptivnu analizu.

- a) **Testovi razlike** su često upotrijebljavana vrsta testova u senzorskim analizama. Bazirani su na uočavanju razlike između proizvoda. Možemo ih generano podijeliti na opće testove razlika (Postoji li razlika između uzoraka?) i testove razlika u obilježjima (Kako se neko obilježje razlikuje unutar uzoraka?). Tri najpoznatija testa razlike su test upoređivanja u paru, duo-trio test i triangl test (Stone i Sidel, 2004).
- b) **Testovi sklonosti** mjere subjektivni odgovor potrošača na senzorska obilježja uzorka putem pojedinačnih intervjua (razgovora) ili malih skupina. Testovi sklonosti mogu se provoditi u kući, u laboratoriju ili na centralnoj lokaciji (sajam, robna kuća). Pitanja se postavljaju putem raznih upitnika (anketa, formulara). Postoje 2 tipa:
 - testovi prihvaćanja - primjenjuju se kada je potrebno odrediti sklonost potrošača prema proizvodu, koliko mu se sviđa. Razne hedonističke ljestvice (skale) najbolje izražavaju stupnjeve od neprihvatljivosti do prihvatljivosti, odnosno od nesviđanja do sviđanja (Marković i sur., 2017).
 - testovi preferencije - Testovi preferencije koriste se u situacijama kad se jedan proizvod direktno suprotstavlja drugom bilo kao poboljšani proizvod ili kao konkurencija (Marković i sur., 2017).
- c) **Deskriptivna analiza** je u odnosu na sve spomenute najsofisticiranija senzorska analiza. U procjeni sudjeluju trenirani panelisti koji detektiraju i opisuju sva kvalitativna i kvantitativna gledišta proizvoda. Koristi se za kontrolu i osiguranje kvalitete, u razvoju novih proizvoda, za odabir značajki prije testiranja potrošača, za promjene tijekom skladištenja i pakiranja te za odabir obilježja koja će se korelirati s instrumentalnim tehnikama. Neke od najčešće primjenjivanih metoda deskriptivne analize su metoda profila teksture, metoda profila okusa, vrijeme-intenzitet opisna analiza, profil slobodnog izbora, kvantitativna deskriptivna analiza i Spectrum metoda (Marković i sur., 2017).

3 Materijali i metode

3.1 Materijali

3.1.1 Uzorci

- čaj od kamilice pakiran u filter vrećicama kupljen u specijaliziranoj biljnoj prodavaonici (Suban d.o.o, Zagreb, Hrvatska)
- čaj od lipe pakiran u filter vrećicama kupljen u specijaliziranoj biljnoj prodavaonici (Suban d.o.o, Zagreb, Hrvatska)
- čaj od mente pakiran u filter vrećicama kupljen u specijaliziranoj biljnoj prodavaonici (Suban d.o.o, Zagreb, Hrvatska)
- osušena biljna masa (cvat, list i sjemenke) industrijske konoplje kupljena od obiteljsko poljoprivrednog gospodarstva Levačić

3.1.2 Laboratorijski pribor

- Staklene čaše volumena: 200, 400, 600, 800, 1500 ml
- Pipetman 100-1000 μL (LLG Labware, Njemačka)
- Stakleni lijevak
- Menzure volumena: 1000 mL, 2000 mL
- Celulozni filter papir (LLG Labware, Njemačka)
- Plastične kivete volumena 15 ml
- Plastične kivete volumena 3 mL za spektroskopiju

3.1.3 Uređaji i software

- Analitička vaga (Sartorius TE214-S0CE, Njemačka)
- Magnetska mješalica s grijačem (Stuart SB 162-3, Ujedinjeno Kraljevstvo)
- Konduktometar (SevenCompact, MettlerToledo, Švicarska)
- Digitalni termometar (TP101, Kina)
- pH metar (Jenco 601A, SAD)
- Vorteks (BiosanVortex V1 Pus, Latvija)
- NIR-128-1.7-USB/6.25/50 μm skenirajući monokromator (Control Development, SAD) s pripadajućim softwareom Spec32 (Control Development, SAD)
- Statistica 10.0 (StatSoft, SAD)

3.1.4 Priprema uzoraka

Pripremane su infuzije četiri vrste komercijalno dostupnih čajeva: industrijska konoplja, kamilica, lipa i menta.

Filter vrećica pojedinog biljnog čaja (kamilica, lipa, menta) stavljena je u staklenu čašu od 200 mL i prelivena s 200 mL vode zagrijane na 100°C pomoću magnetske mješalice s grijačem (Stuart SB 162-3, UK) i ostavljena stajati 7 minuta, nakon čega je filter vrećica uklonjena.

Za pripremu infuzije od industrijske konoplje odvagano je na analitičkoj vagi (Sartorius TE214-SOCE, Njemačka) 2 g osušene biljne mase (cvat, listovi i sjemenke) u staklenu čašu od 200 mL, te potom preliveno s 200 mL vode zagrijane na 100°C koristeći magnetsku mješalicu s grijačem. Nakon toga sadržaj u čaši je ostavljen na postolju magnetske mješalice gdje se miješao 7 minuta. Nakon isteka zadanog vremena sadržaj čaše je filtriran preko celuloznog filter papira (LLG Labware, Njemačka) i staklenog lijevka kako bi se uklonili biljni dijelovi.

U plastičnim kivetama volumena 15 mL pripremano je 11 uzoraka od 5 mL miješajući čaj od industrijske konoplje sa svakim od čajeva kamilice, lipe i mente pojedinačno, a volumni udio industrijske konoplje u tako pripremljenim uzorcima prikazan je u Tablici 1.

Tablica 1 Prikaz volumnog udjela čaja industrijske konoplje u pripremljenim uzorcima

Broj uzorka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volumni udio čaja ind. konoplje (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

3.2 Metode

3.2.1 Određivanje fizikalnih svojstava

Za svaki uzorak je dva puta izmjerena električna vodljivost i udio otopljenih čvrstih tvari (TDS) pomoću konduktometra (SevenCompact, MettlerToledo, Švicarska) iz kojih se izračunala srednja vrijednost.

Za određivanje pH vrijednosti uzoraka korištena je staklena elektroda spojena na pH metar (Jenco 601A, SAD), koji je prethodno kalibriran koristeći standarde s vrijednostima pH=4 i pH=7.

Uzorci su rađeni u triplikatima i prije mjerenja homogenizirani na vorteksu (BiosanVortex V1 Pus, Latvija).

3.2.2 NIR spektroskopija

Za snimanje uzoraka u rasponu valnih duljina od 904 do 1699 nm korišten je NIR-128-1.7-USB/6.25/50 μ m skenirajući monokromator (Control Development, SAD) s instaliranim pripadajućim softwareom Spec32 (Control Development, SAD). Uzorci (duplikati za svaki pripremljeni volumni udjel) su prethodno homogenizirani te potom snimani u plastičnim kivetama od 3 mL, na postolju s poklopcem kako bi se spriječio utjecaj vanjskog izvora svjetlosti. Neobrađeni blisko-infracrvenog spektri pohranjeni su kao .xls datoteke u softwareu Microsoft Office Excel te kasnije korišteni za obradu podataka PCA metodom.

3.2.3 Kemometrija – Analiza glavnih komponenti

U svrhu obrade podataka iz NIR spektara korištena je kemometrijska metoda analize glavnih komponenti (PCA). Analiza glavnih komponenti koristi se kako bi se izdvojile specifične informacije iz velike baze podataka i radi lakšeg uočavanja sličnosti i razlike među podacima na temelju njihovog međusobnog razdvajanja i grupiranja. Najznačajnije informacije, koje proizlaze iz vrijednosti apsorbancija (u raspona valnih duljina 904-1699 nm) pri zadanim volumnim udjelima pretvorene su u skup novih ortogonalnih varijabli koje zovemo glavne komponente ili faktori (Abdi i Williams, 2010). Za analizu podataka NIR spektra PCA metodom korišten je software Statistica 10.0 (StatSoft, SAD).

3.2.4 Umjetne neuronske mreže

Umjetne neuronske mreže korištene su za kako bi se na temelju podataka iz NIR spektra predvidjele vrijednosti električne vodljivosti, TDS-a, pH vrijednosti i volumnog udjela industrijske konoplje u pripremljenim uzorcima. Koristeći software Statistica v.10.0 (StatSoft, USA) razvijene su mreže s 3 – 9 neurona u skrivenom sloju. Kao ulazne varijable korišteno je prvih 5 faktora dobivenih analizom glavnih komponenti koji su bili odgovorni za 99,9% varijabilnosti u podacima. Kao izlazne varijable postavljene su pH vrijednost, električna vodljivost, koncentracija ukupnih otopljenih čvrstih tvari (TDS) i volumni udio čaja industrijske konoplje. Učenje umjetnih neuronskih mreža provedeno je podjelom podataka u skupove za učenje, test i validaciju u omjeru 70:20:10.

3.2.5 Senzorska procjena

Osim glavne ideje ovog rada, koja je bila pronaći adekvatnu metodu kojom bi se na brz i jednostavan način utvrdio volumni udio čaja industrijske konoplje u bilo kojem od ostala tri

ispitivana čaja, provjereno je i kako je pojedina kombinacija čajeva prihvaćena od strane ispitanika.

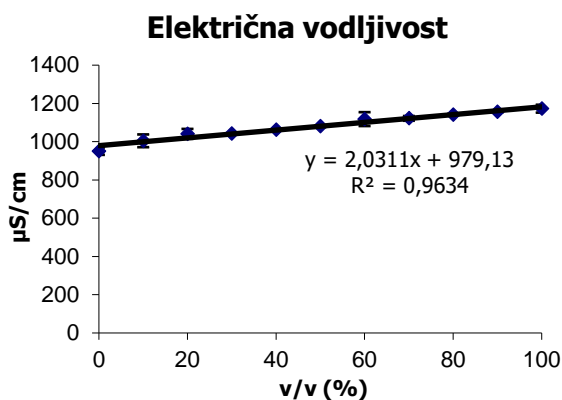
Na uzorku od 10 ljudi ispitana su senzorska svojstva 3 tipa čaja. Spremljeno je 7 uzoraka čaja od kamilice, lipe odnosno mente s različitim udjelima dodanog čaja od industrijske konoplje. Volumni udio dodanog čaja konoplje za 7 uzoraka iznosio je: 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% i 30%.

Svojstva koja su bila ispitivana su boja, miris, okus, gorčina, kiselost i naknadni okus, a korištena je hedonistička skala gdje je ispitanicima bilo ponuđeno da izraze u kojoj mjeri im se svako svojstvo kod pojedinog uzorka sviđelo tako da označe jednu od 5 ponuđenih opcija: vrlo poželjno; poželjno; neutralno; nepoželjno; vrlo nepoželjno.

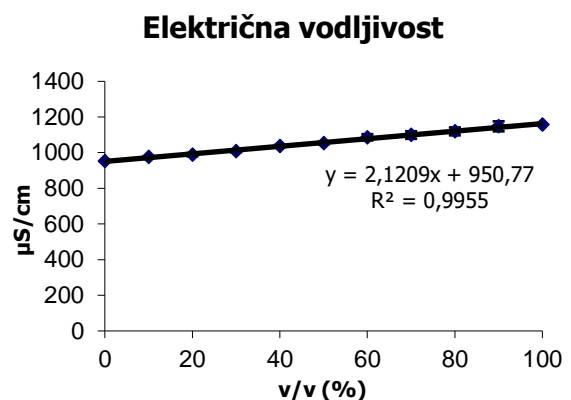
4 Rezultati i rasprava

4.1 Fizikalna svojstva — Električna vodljivost, TDS i pH

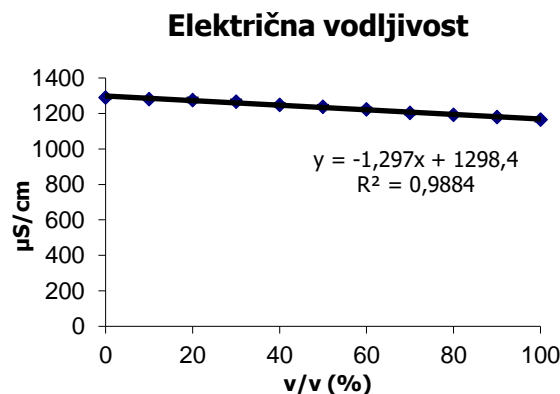
Na slikama 3 – 11 prikazani su rezultati mjerenja električne vodljivosti, koncentracije ukupnih otopljenih čvrstih tvari (TDS) i pH provedenih na uzorcima čajeva u kombinacijama kamilica-industrijska konoplja, lipa-industrijska konoplja i menta-industrijska konoplja. Volumni udjeli industrijske konoplje u uzorcima pripremljenih u triplikatima prikazani su u tablici 1 u poglavlju 3.1.4 Priprema uzoraka.



Slika 3 Električna vodljivost u uzorcima čajnih mješavina kamilice i industrijske konoplje



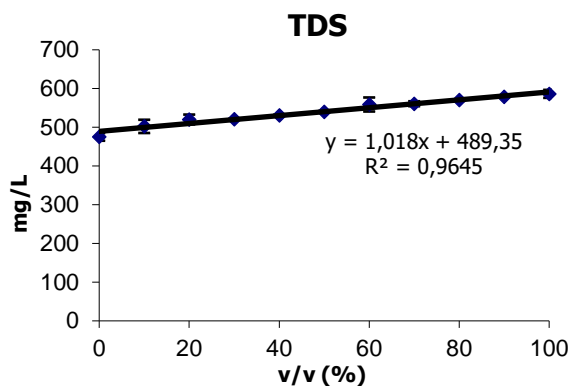
Slika 4 Električna vodljivost u uzorcima čajnih mješavina lipa i industrijske konoplje



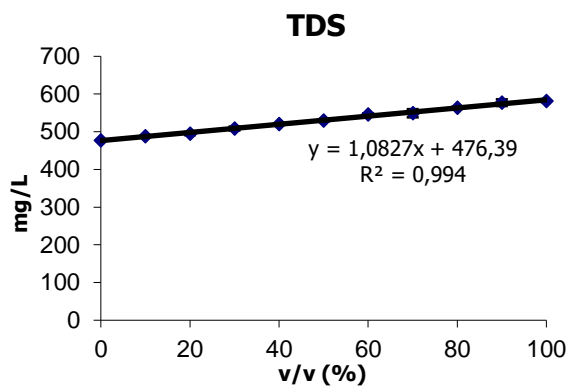
Slika 5 Električna vodljivost u uzorcima čajnih mješavina mente i industrijske konoplje

Na slikama 3, 4 i 5 prikazana je promjena vrijednosti električne vodljivosti u ovisnosti o promjeni volumnog udjela čaja industrijske konoplje dodanog u čajeve kamilice, lipa odnosno mente. Već na prvi pogled je vidljivo kako uzorci s kamilicom i lipom prate isti trend, porast električne vodljivosti s povećanjem udjela dodanog čaja industrijske konoplje, dok je kod mente situacija suprotna, dakle smanjuje se električna vodljivost. Također vrijednost koeficijenta determinacije je prilično visoka za sva 3 slučaja, pritom najveća kod lipa

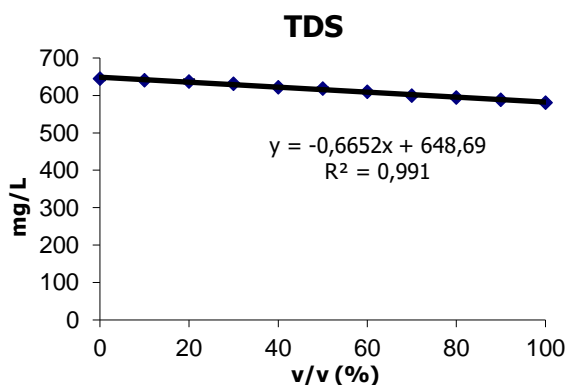
($R^2=0,9955$), a najmanja kod kamilice ($R^2=0,9634$). Može se reći da na temelju izmjerenih vrijednosti električna vodljivost vrlo dobro prati promjenu volumnog udjela dodanog čaja industrijske konoplje.



Slika 6 TDS u uzorcima čajnih mješavina kamilice i industrijske konoplje

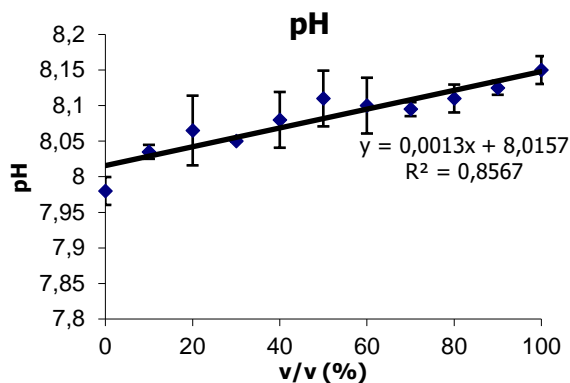


Slika 7 TDS u uzorcima čajnih mješavina lipe i industrijske konoplje

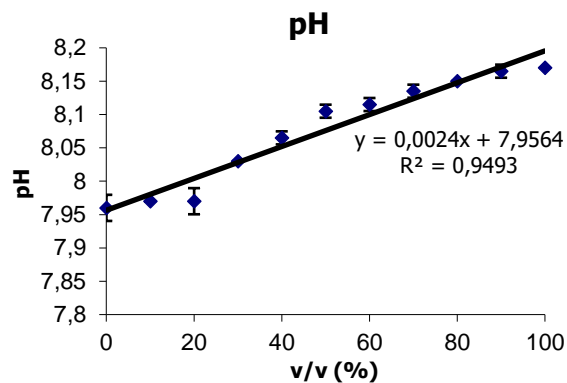


Slika 8 TDS u uzorcima čajnih mješavina mente i industrijske konoplje

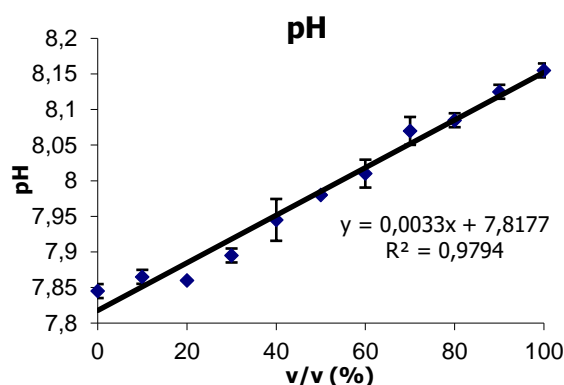
Slični rezultati dobiveni su pri određivanju koncentracije ukupnih otopljenih čvrstih tvari. Na slikama 6 i 7 vidljiv je porast vrijednosti TDS s povećanjem volumnog udjela čaja industrijske konoplje kao i u istim uzorcima pri određivanju električne vodljivosti. Kod mente su vrijednosti također pratile istu ovisnost kao i u slučaju mjerenja električne vodljivosti. Koeficijenti determinacije daju gotovo jednaku sliku o izmjerenim podacima kao i za slike 3, 4 i 5 pa je i u ovom slučaju zavisnost vrlo visoka, što ima i smisla budući da se TDS i električna vodljivost često spominju zajedno zbog svoje velike povezanosti kada se radi o ovakvoj vrsti vodenih uzoraka.



Slika 9 pH u uzorcima čajnih mješavina kamilice i industrijske konoplje



Slika 10 pH u uzorcima čajnih mješavina lipe i industrijske konoplje

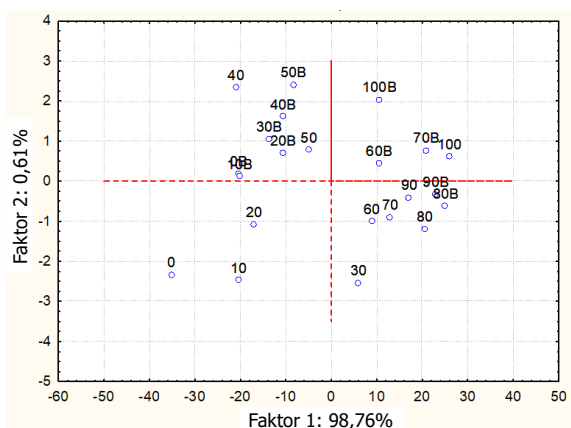


Slika 11 pH u uzorcima čajnih mješavina mente i industrijske konoplje

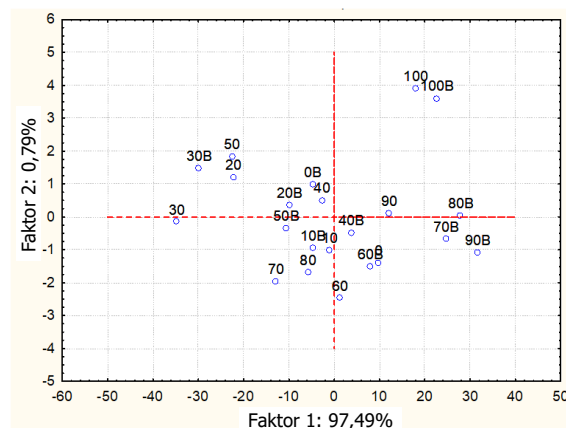
Za razliku od električne vodljivosti i TDS, rezultati zabilježeni za pH vrijednosti se ipak više međusobno razlikuju. Najuočljivije je to ako promatramo uzorke kamilice u odnosu na uzorke s lipom i mentom. To se osobito dobro vidi kod uzoraka u kojima je volumni udio čaja industrijske konoplje u čaju kamilice (slika 9) bio između 40 i 60%, dakle kod podjednakog udjela oba čaja u smjesi. Upravo kod tih uzoraka se pokazalo i najveće odstupanje, što se odrazilo i na vrijednost koeficijenta determinacije koji iznosi $R^2=0,8567$, što je primjetno manje nego kod istih uzoraka kada je praćena električna vodljivost i TDS. Stoga se može reći da je praćenje pH vrijednosti pokazalo manju ovisnost o promjeni volumnog udjela, nego prva dva praćena fizikalna svojstva, pa samim time i manju pouzdanost, iako se i kod praćenja pH kod uzoraka s lipom i mentom (slike 10 i 11) pokazala relativno visoka razina zavisnosti.

4.2 Analiza glavnih komponenti

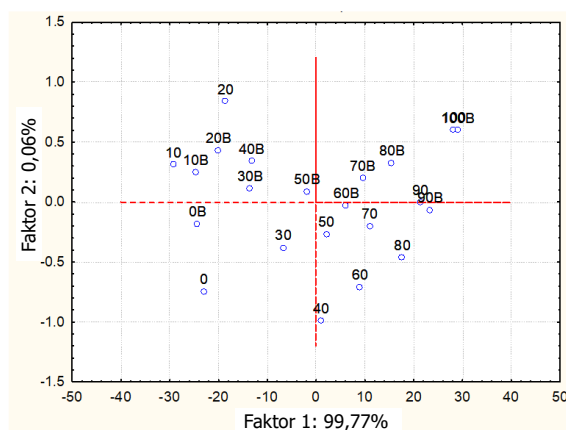
Na uzorcima pripremljenim na isti način kao i kod određivanja fizikalnih svojstava napravljena je analiza glavnih komponenti na cijelom snimljenom blisko-infracrvenom spektru raspona valnih duljina od 904 do 1699 nm, kako bi se saznalo može li se pomoću ove kemometrijske metode dobiti značajno razdvajanje odnosno grupiranje na temelju volumnih udjela. Analiza je provedena u duplikatima. Rezultati provedene analize prikazani su na slikama 12 – 14.



Slika 12 PCA za prva dva faktora u uzorcima čajnih mješavina kamilice i industrijske konoplje



Slika 13 PCA za prva dva faktora u uzorcima čajnih mješavina lipe i industrijske konoplje



Slika 14 PCA za prva dva faktora u uzorcima čajnih mješavina mente i industrijske konoplje

Budući da je svrha upotrebe PCA postići dobro grupiranje podataka kako bi se lakše prepoznale i interpretirale razlike odnosno sličnosti među uzorcima, vidljivo je da u ovom slučaju to nije postignuto. Usprkos tome na uzorcima s kamilicom i mentom (slike 12 i 14) može se primjetiti generalni rastući razmještaj volumnih udjela s lijeva na desno, ako pratimo faktor 1 koji je odgovoran za 98,76 % varijance u slučaju kamilice i 99,77% u slučaju mente.

Kako se iz prva 2 faktora (Faktor 1 i Faktor 2), koji su odgovorni za najveću varijabilnost u podacima, na temelju slika dobivenih analizom glavnih komponenti ne može dobiti dobar uvid u raspodjelu podataka u ovisnosti o volumnom udjelu, podaci analize su iskorišteni kao ulazne varijable za analizu pomoću umjetnih neuronskih mreža.

4.3 Umjetne neuronske mreže

U tablicama 2 i 3 prikazani su rezultati učenja, testa i validacije modela umjetne neuronske mreže, korištene za predviđanja vrijednosti četiri parametra u ovisnosti o promjeni volumnog udjela čaja industrijske konoplje na temelju podataka dobivenih blisko-infracrvenom spektroskopijom. Kao ulazne varijable korišteno je prvih pet faktora dobivenih analizom glavnih komponenti koji su se pokazali odgovorni za 99,9% varijabilnosti u podacima. Cilj je bio saznati može li se ANN model uspješno koristiti za predviđanje vrijednosti promatranih parametara u odnosu na direktno mjerene podatke prikazane na slikama 3 – 11.

Tablica 2 Karakteristike modela odabranih umjetnih neuronskih mreža (ANN) razvijenih za predviđanje pH vrijednosti, električne vodljivosti, TDS-a i volumnog udjela u uzorcima čajeva kamilice, lipa i mente

Uzorak	Naziv mreže	Preciznost učenja	Pogreška učenja	Preciznost testiranja	Pogreška testiranja	Preciznost validacije	Pogreška validacije	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
Kamilica	5-4-4	0,9714	0,0115	0,9897	0,1933	1,0000	0,2656	Exponential	Tanh
Lipa	5-4-4	0,9270	0,0251	0,9750	0,1131	1,0000	0,0193	Exponential	Tanh
Menta	5-4-4	0,9964	0,0014	0,9984	0,0161	1,0000	0,0192	Tanh	Logistic

Iz podataka prikazanih u tablici 2 vidljivo je kako su vrijednosti R^2 za učenje, test i validaciju kod razvijenog ANN modela vrlo visoke i za sva 3 tipa uzoraka veće od 0,90 što ovaj model čini prilično preciznim, a značajnije pogreške mogu se uočiti samo za uzorke s čajem kamilice pa tako primjerice pogreška testa iznosi 0,1933, a validacije 0,2656.

Tablica 3 Rezultati predviđanja pH vrijednosti, električne vodljivosti, TDS-a i volumnog udjela u uzorcima čajeva kamilice, lipe i mente na temelju odabranih ANN modela iz tablice 2

Uzorak	Varijabla	Preciznost učenja	Preciznost testiranja	Preciznost validacije
Kamilica	pH	0,9351	0,9930	1,0000
	El. vodljivost	0,9834	0,9876	1,0000
	TDS	0,9821	0,9861	1,0000
	volumni udio	0,9849	0,9922	1,0000
Lipa	pH	0,9501	0,9805	1,0000
	El. vodljivost	0,9175	0,9669	1,0000
	TDS	0,9146	0,9772	1,0000
	volumni udio	0,9258	0,9756	1,0000
Menta	pH	0,9960	0,9976	1,0000
	El. vodljivost	0,9959	0,9975	1,0000
	TDS	0,9971	0,9985	1,0000
	volumni udio	0,9968	0,9999	1,0000

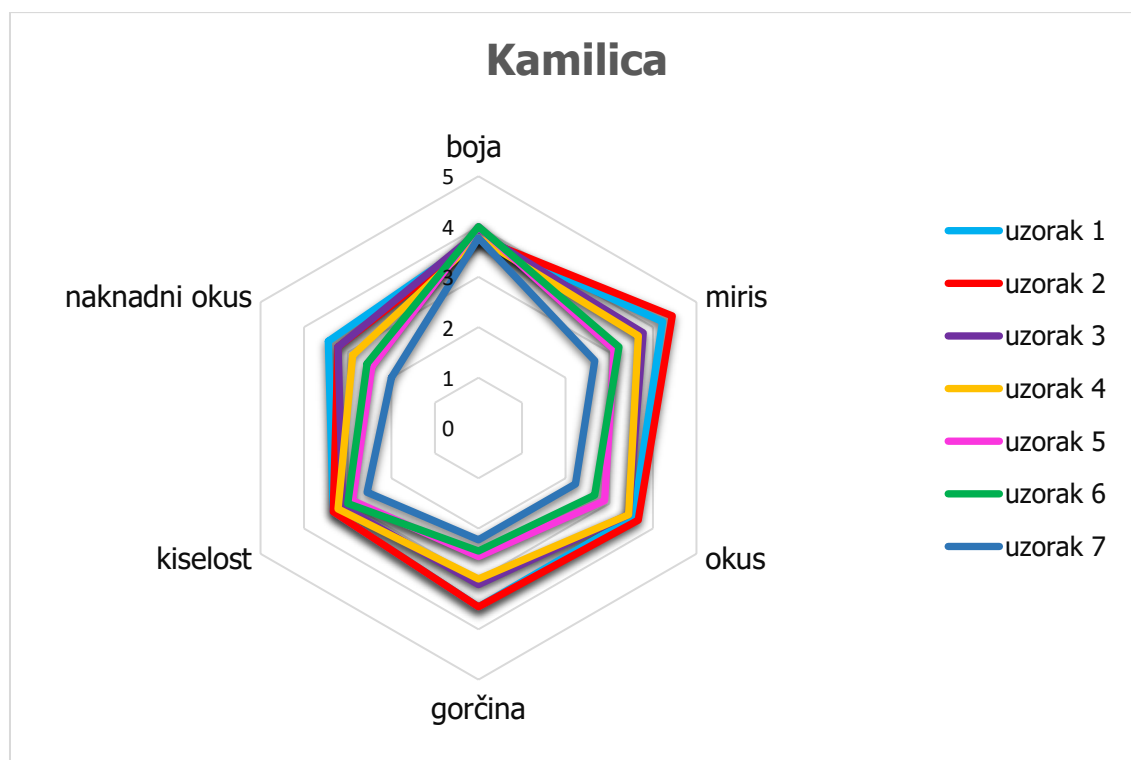
Slično kao i za vrijednosti iz tablice 2, tako je i za svaki pojedini predviđani parametar iz tablice 3 vrijednost R^2 vrlo visoka. Generalno gledano model se pokazao najuspješniji za uzorke čaja mente, zatim kamilice, a najslabiji za uzorke čaja lipe, što je u vezi s rezultatima prethodne tablice, iako su razlike vrlo male. Za predviđanje volumnog udjela za uzorke čaja mente dobiveni su najbolji rezultati, s najvišim vrijednostima koeficijenta determinacije, koji za učenje iznosi 0,9968, za test 0,9999 i 1,0000 za validaciju. Najmanju uspješnost model je pokazao pri predviđanju električne vodljivosti i TDS-a za uzorke lipe za koje su vrijednosti R^2 kod učenja iznosile 0,9175 i 0,9146. Ako promatramo pH vrijednosti, ANN model se pokazao uspješniji za sva tri čaja u odnosu na rezultate dobivene direktnim mjerenjem pomoću staklene elektrode prikazanih na slikama 9 – 11, sudeći prema koeficijentu determinacije. Za sve uzorke, po svim promatranim parametrima vrijednost R^2 za validaciju iznosi 1,0000, što ovaj model čini vrlo preciznim i generalno dobrim za predviđanje ova četiri parametra za sva tri uzorka s dodanim čajem industrijske konoplje na temelju podataka NIR spektara.

4.4 Senzorska procjena

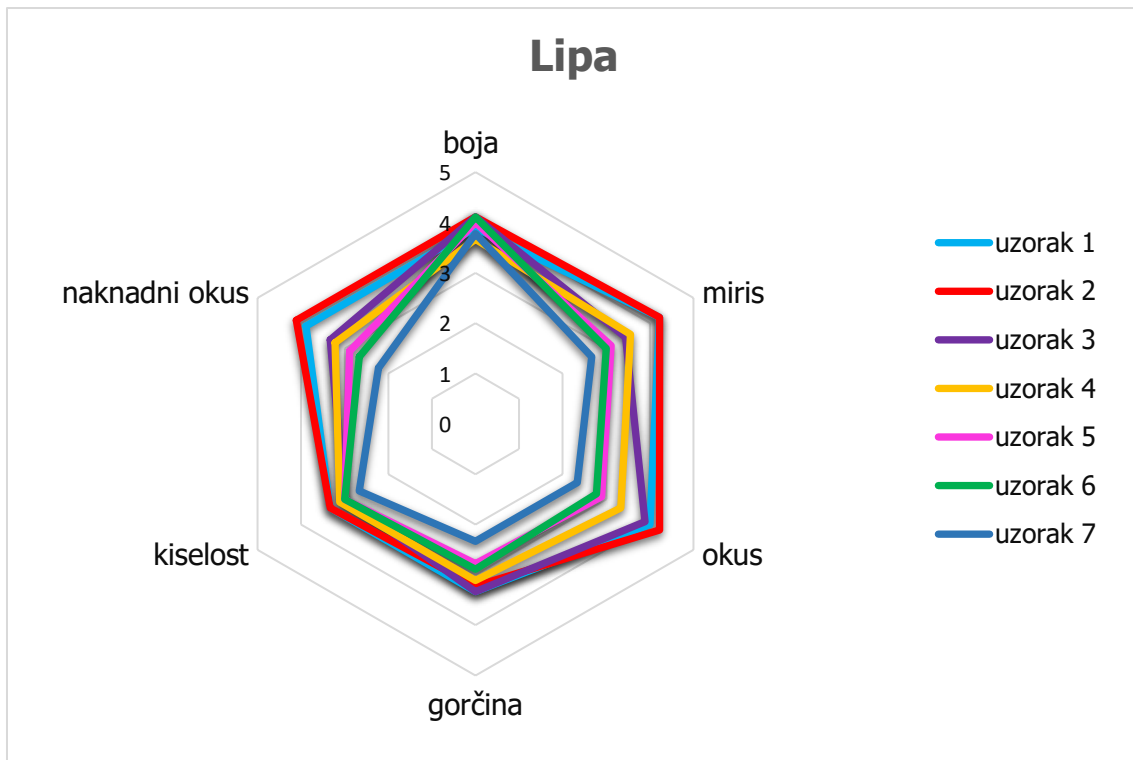
Na uzorku od 10 ispitanika provedeno je ispitivanje senzorskih karakteristika, kako bi se uočilo koji je od tri tipa čaja najbolje prihvaćen ovisno o sedam različitih uzoraka s volumnim udjelima dodanog čaja industrijske konoplje od 0 do 30% (tablica 4). Na slikama 15 – 17 prikazani su rezultati dobiveni za čajeve na bazi kamilice, lipe odnosno mente. Za svaku pojedinu razinu prihvaćanja, pripisana je brojčana vrijednost, dakle: vrlo poželjno (5); poželjno (4); neutralno (3); nepoželjno (2) i vrlo nepoželjno (1).

Tablica 4 Rapodjela dodatka čaja industrijske konoplje po uzorcima korištenih za senzorsku procjenu

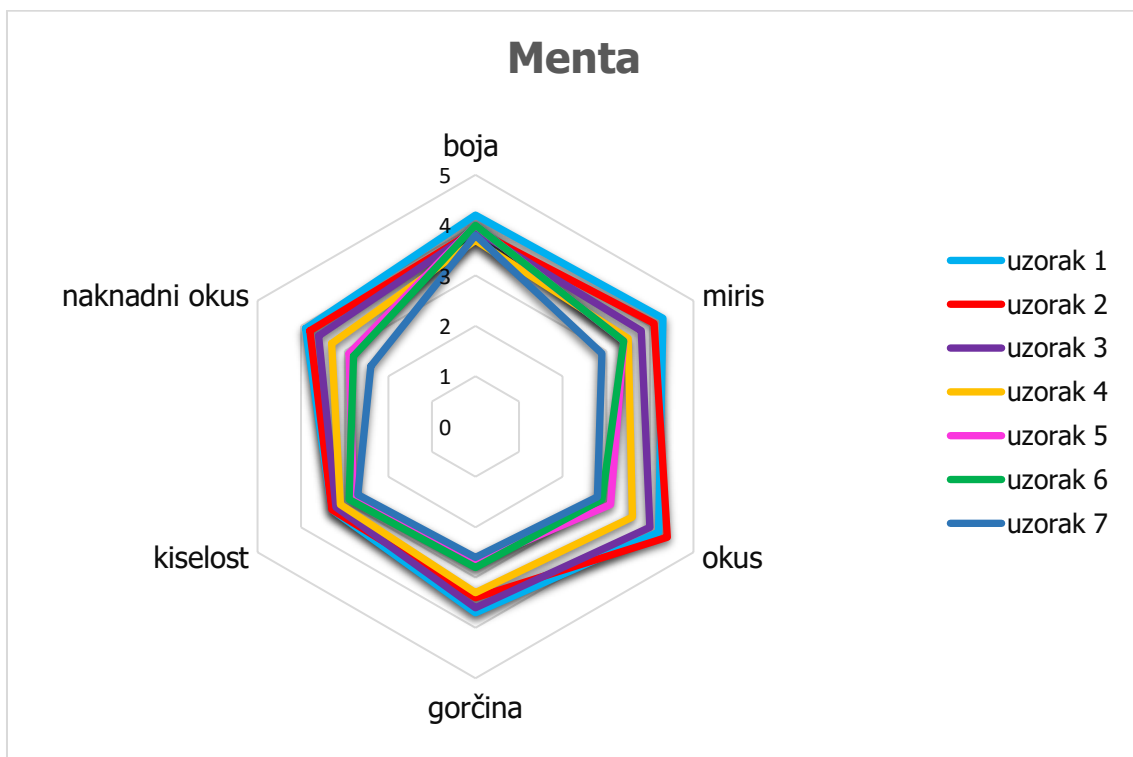
Broj uzorka	1	2	3	4	5	6	7
Volumni udio dodanog čaja ind. konoplje (%)	0	5	10	15	20	25	30



Slika 15 Prikaz rezultata senzorske procjene za čajne mješavine kamilice i industrijske konoplje



Slika 16 Prikaz rezultata senzorske procjene za čajne mješavine lipa i industrijske konoplje



Slika 17 Prikaz rezultata senzorske procjene za čajne mješavine mente i industrijske konoplje

Ukupno gledano ispitanicima su se najviše sviđali čajevi na bazi mente, a manje na bazi lipe i kamilice. Za sva tri tipa čaja, u pogledu okusa, te naknadnog okusa u slučaju lipe, od strane ispitanika je najbolje prihvaćen uzorak broj 2 označen crvenom linijom, koji je sadržavao 5 % volumnog udjela dodanog čaja industrijske konoplje. To je najviše izraženo u slučaju mente. Generalno gledano uzorak broj 2 je nešto bolje prihvaćen nego uzorak broj 1 koji je sadržavao 100% udjela čaja kamilice, lipe odnosno mente, bez dodatka čaja industrijske konoplje. Zanimljivo je kako je uzorak broj 2 najbolje prošao kod ispitanika za čaj na bazi kamilice kada se u obzir uzme mirisna komponenta. Ako promatramo rezultate za kiselost i boju, nije zabilježena značajnija razlika po raspodjeli uzoraka za sva tri tipa čaja, s time da je boja bila prilično konstantno ocjenjena. Općeniti trend raspodjele rezultata nam govori kako su uzorci s većim postotnim udjelima dodanog čaja industrijske konoplje obično dobivali niže ocjene, što je i razumljivo budući da čaj industrijske konoplje nema tradicionalno ugodnu aromu poput kamilice ili mente, pa je možda potrebno duže vrijeme za prilagodbu na ovakvu relativno novu i neuobičajenu vrstu napitka.

5 Zaključak

1. Kod izravnog mjerenja fizikalnih svojstava (električna vodljivost, koncentracija ukupnih otopljenih čvrstih tvari i pH) u ovisnosti o volumnom udjelu dobivene su relativno pouzdane linearne ovisnosti. Najbolji rezultati pokazali su se pri mjerenju električne vodljivosti i TDS-a osobito za lipu i mentu, a vrijednosti koeficijenta determinacije iznosile su iznad 0,95 za sva tri tipa čaja. Za pH vrijednost rezultati ukazuju na manji stupanj korelacije, a značajnija nepouzdanost ove metode vidljiva je na primjeru čaja na bazi kamilice.
2. Na temelju neobrađenih podataka NIR spektra nije bilo moguće izvesti valjan zaključak o razlikama u volumnom udjelu dodanog čaja industrijske konoplje u čajeve kamilice, lipe i mente, pa se pristupilo kemometrijskoj metodi analize glavnih komponenti.
3. Uzimajući u obzir prva dva faktora, koji zajedno predstavljaju najveću vrijednost varijance, dobivenih pomoću PCA pokušalo se postići grupiranje podataka na temelju različitih volumnih udjela, ali su se dobiveni prikazi pokazali nepouzdati za donošenje bilo kakvih pouzdanih zaključaka.
4. Primjenom ANN modela pri čemu je ulazne varijable predstavljalo prvih pet faktora dobivenih PCA metodom dobiveni su najpouzdaniji rezultati za sva četiri praćena parametra (električna vodljivost, koncentracija ukupnih otopljenih čvrstih tvari i pH). Svi parametri za sva tri tipa čaja predviđeni su s vrlo visokom preciznošću, čemu svjedoči i koeficijent determinacije koji je za validaciju kontinuirano iznosio 1,0000.
5. Naposljetku provedena je i senzorska procjena različitih uzoraka 3 tipa čaja, iz čega se može zaključiti kako je uzorak broj 2 (5% dodanog čaja industrijske konoplje) generalno najbolje prihvaćen, što se u pogledu okusa najbolje odrazilo kod čaja mente, u pogledu mirisa kod čaja kamilice, a u pogledu naknadnog okusa kod čaja na bazi lipe.

6 Popis literature

1. Abdi, H., Williams, L. J. (2010). Principal component analysis. *Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics*, 2(4), 433-459
2. Andre, C. M., Hausman, J. F., Guerriero, G. (2016). Cannabis sativa: the plant of the thousand and one molecules. *Frontiers in plant science*, 7, 19.
3. Angerosa, F., Giacinto, L. D., Vito, R., Cumitini, S. (1996). Sensory evaluation of virgin olive oils by artificial neural network processing of dynamic head-space gas chromatographic data. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72(3), 323-328.
4. Basheer, I. A., & Hajmeer, M. (2000). Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. *Journal of microbiological methods*, 43(1), 3-31.
5. Bochereau, L., Bourguine, P., Palagos, B. (1992). A method for prediction by combining data analysis and neural networks: Application to prediction of apple quality using near infra-red spectra. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 51, 207-216.
6. Burstein, S. (2015). Cannabidiol (CBD) and its analogs: a review of their effects on inflammation. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 23(7), 1377-1385.
7. Dubreta, N. (2006). Konoplja–sociološki aspekti uzgoja i upotrebe. *Socijalna ekologija: časopis za ekološku misao i sociologijska istraživanja okoline*, 15(1-2), 103-123.
8. Findlay, W. P., Bugay, D. E. (1998). Utilization of Fourier transform-Raman spectroscopy for the study of pharmaceutical crystal forms. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 16(6), 921-930.
9. Galle Toplak, K. (2001a). Hrvatsko ljekovito bilje. Mozaik knjiga, Zagreb. str. 80-81.
10. Galle Toplak, K. (2001b). Hrvatsko ljekovito bilje. Mozaik knjiga, Zagreb. str. 236-237.
11. Galle Toplak, K. (2001c). Hrvatsko ljekovito bilje. Mozaik knjiga, Zagreb. str. 162-163.
12. González, G., Pena Méndez, E. M., Sánchez Sánchez, M. J., Havel, J. (2000). Data evaluation for soft drink quality control using principal component analysis and back-propagation neural networks. *Journal of food protection*, 63(12), 1719-1724.
13. Grlić, L., Hećimović, S., & Krstić, N. (1990a). Enciklopedija samoniklog jestivog bilja, 2. izd., August Cesarec, Zagreb. str. 309.
14. Grlić, L., Hećimović, S., & Krstić, N. (1990b). Enciklopedija samoniklog jestivog bilja, 2. izd., August Cesarec, Zagreb. str. 156.

15. Grlić, L., Hećimović, S., & Krstić, N. (1990c). Enciklopedija samoniklog jestivog bilja, 2. izd., August Cesarec, Zagreb. str. 268.
16. Hill, A. J., Williams, C. M., Whalley, B. J., & Stephens, G. J. (2012). Phytocannabinoids as novel therapeutic agents in CNS disorders. *Pharmacology & therapeutics*, 133(1), 79-97.
17. Huang, Y., Kangas, L. J., & Rasco, B. A. (2007). Applications of artificial neural networks (ANNs) in food science. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(2), 113-126.
18. Jednačak, T., & Novak, P. (2013). Procesne analitičke tehnike temeljene na vibracijskoj spektroskopiji in-line i primjena u industriji. *Kemija u industriji*, 62(3-4), 71-80.
19. Kolak, I., Šatović, Z., & Rukavina, H. (2001). Paprena metvica (*Mentha piperita* L.). *Sjemenarstvo*, 18(3-4), 215-227.
20. Kradjel, C. (1991). An overview of near infrared spectroscopy: from an application's point of view. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 339(2), 65-67.
21. Long, J. R., Gregoriou, V. G., & Gemperline, P. J. (1990). Spectroscopic calibration and quantitation using artificial neural networks. *Analytical Chemistry*, 62(17), 1791-1797.
22. Marković, K., Vahčić, N., Hruškar, M. (2017) Analitika prehrambenih proizvoda, interna skripta za kolegij Analitika prehrambenih proizvoda, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb.
23. Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., de Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (2003) *Data Handling in Science and Technology*, 3. izd., Elsevier.
24. Murray, J. M., Baxter I. A. (2003). Food Acceptability and Sensory Evaluation. U: *Encyclopedia of food sciences and nutrition*, 2. izd., Caballero, B., Trugo, L., & Finglas, P., ur., Elsevier Science BV, str. 5130-5136.
25. Ozaki, Y., Genkawa, T., & Futami, Y. (2016). Near-infrared spectroscopy. U: *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, 3. izd., Lindon, J. C., Tranter, G. E., & Koppelaar, D., ur., Academic Press. str. 40-49.
26. Peiris, K. H. S., Dull, G. G., Leffler, R. G., Kays, S. J. (1998). Near-infrared (NIR) spectrometric technique for nondestructive determination of soluble solids content in processing tomatoes. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 123(6), 1089-1093.
27. Rhoades, J. D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. U: *Methods of soil analysis*, 2. izd., D.L. Sparks, ur., Madison, WI, str. 417-435.

28. Schultes, R. E., Klein, W. M., Plowman, T., & Lockwood, T. E. (1974). Cannabis: an example of taxonomic neglect. *Botanical Museum Leaflets, Harvard University*, 23(9), 337-367.
29. Singh, O., Khanam, Z., Misra, N., & Srivastava, M. K. (2011). Chamomile (*Matricaria chamomilla* L.): an overview. *Pharmacognosy reviews*, 5(9), 82.
30. Small, E. (1975). American law and the species problem in Cannabis: science and semantics. *Bulletin on narcotics*, 27(3), 1-20
31. Small, E., & Marcus, D. (2002). Hemp: a new crop with new uses for North America. *Trends in new crops and new uses*, 284-326.
32. Stone, H., Sidel, J.L. (2004) *Sensory Evaluation Practices* (3. izd.), Elsevier Academic Press, San Diego, California, SAD.
33. Valinger, D., Benković, M., Kljusurić-Gajdoš, J., Bauman, I., & Kurtanjek, Ž. (2011). Application of NIR spectroscopy for monitoring different particle sizes of sucrose. *Journal on processing and energy in agriculture*, 15(3), 188-190.
34. Walton, N. R. G. (1989). Electrical conductivity and total dissolved solids—what is their precise relationship?. *Desalination*, 72(3), 275-292.
35. Webster, D. (2003). pH—Principles and measurement. U: *Encyclopedia of food sciences and nutrition*, 2. izd., Caballero, B., Trugo, L., & Finglas, P., ur., Elsevier Science BV, str. 4501-4507.
36. Yang, H., & Griffiths, P. R. (1999). Application of multilayer feed-forward neural networks to automated compound identification in low-resolution open-path FT-IR spectrometry. *Analytical chemistry*, 71(3), 751-761.

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Zoran Bila

ime i prezime studenta