

Funkcionalna blisko-infracrvena (NIR) spektroskopija u senzorskoj ocjeni gorkih biljnih likera

Ćorić, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:117019>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2023.

Luka Čorić

FUNKCIONALNA BLISKO-
INFRACRVENA (NIR)
SPEKTROSKOPIJA U SENZORSKOJ
OCJENI GORKIH BILJNIH LIKERA

Rad je izrađen u Laboratoriju za mjerenje, regulaciju i automatizaciju na Zavodu za procesno inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr .sc. Jasenke Gajdoš Kljusurić.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za procesno inženjerstvo
Laboratorij za mjerenje, regulaciju i automatizaciju

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Upravljanje sigurnošću hrane

FUNKCIONALNA BLISKO-INFRACRVENA (NIR) SPEKTROSKOPIJA U SENZORSKOJ OCJENI GORKIH BILJNIH LIKERA

Luka Ćorić, univ. bacc. ing. techn. aliment. 15029972150030

Sažetak: U procjeni kvalitete hrane i pića koristi se niz analitičkih metoda te senzorska ocjena. Senzomika je znanstvena disciplina koja se bavi senzorskim svojstvima na molekularnoj razini te je u ovom radu povezana blisko-infracrvena (NIR) spektroskopija sa senzorskim karakteristikama uzoraka, s ciljem utvrđivanja aromatičnog otiska uzoraka u vibracijskom spektru 900-1700 nm. Provedena je senzorska ocjena šest gorkih biljnih likera od strane dvije skupine panelista (stručni i potrošački) te su za navedene uzorke mjereni parametri boje i za njih su snimani NIR spektri. Usporedba srednjih vrijednosti ukupnih senzorskih ocjena za gorke biljne likere nisu se značajno razlikovale ($p > 0,05$) za stručni i potrošački panel ($p < 0,05$), a mjerenje boje pokazalo je ujednačenost za pet uzoraka. Uzorak 3 je bio najtamniji te je imao dominantniju zastupljenost zelene ($a=0,12$) od ostalih uzoraka. Analizom glavnih komponenata za senzorska svojstva bistrine i boje uzoraka utvrđena je povezanost senzorskih ocjena stručnog panela sa sljedećim parametrima boje: Croma, a^* i b^* . Primjenom parcijalne regresije metodom najmanjih kvadrata uspješno su kalibrirani i validirani NIR spektri sa sadržajem alkohola u gorkim likerima za laboratorijski ($R^2_v = 0.999$; $RMSE_v = 0.022$; $RSEP = 0.08\%$) i prijenosni uređaj ($R^2_v = 0.996$; $RMSE_v = 0.197$; $RSEP = 0.67\%$). Senzorika na molekularnoj razini, potvrđena je modelima za procjenu mirisnih i okusnih karakteristika stručnog i potrošačkog panela, primjenom snimanja uzoraka s dva NIR uređaja. Navedene senzorske karakteristike oba panela su uspješno validirane na osnovu NIR spektara (za parametre mirisa i boje su svi parametri imali $R^2_v > 0.999$) Za oba uređaja potvrđen je kvalitativan i kvantitativan potencijal.

Ključne riječi: *gorki biljni likeri, senzorska ocjena, NIR spektroskopija, kemometrija, senzomika*

Rad sadrži: 41 stranicu, 16 slika, 4 tablice, 59 literaturnih navoda, 3 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: prof. dr. sc. Jasenka Gajdoš Kljusurić

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof. dr. sc. Jasna Mrvčić (predsjednik)
2. Prof. dr. sc. Jasenka Gajdoš Kljusurić (mentor)
3. Izv. prof. dr. sc. Marina Krpan (član)*
4. Doc. dr. sc. Tamara Jurina (zamjenski član)

Datum obrane: 29. lipnja, 2023.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Process Engineering
Laboratory for Measurement, Control and Automatization

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Safety Management

FUNCTIONAL NEAR-INFRARED (NIR) SPECTROSCOPY IN THE SENSORY EVALUATION OF BITTER HERBAL LIQUORS

Luka Ćorić, univ. bacc. ing. techn. aliment. 15029972150030

Abstract: In assessing the quality of food and beverages, a number of analytical methods and sensory assessment are used. Sensomics is a scientific discipline that deals with sensor properties at the molecular level, and in this work, near-infrared (NIR) spectroscopy is connected with the sensor characteristics of samples, with the aim of determining the aromatic imprint of samples in the vibrational spectrum 900-1700 nm. Sensory evaluation of six bitter herbal liqueurs was carried out by two groups of panelists (expert and consumer) and color parameters were measured and NIR spectra were recorded for the mentioned samples. The comparison of the mean values of the total sensory ratings for bitter herbal liqueurs did not differ significantly for the expert and consumer panels ($p < 0.05$), and the color measurement showed uniformity for five samples, and sample 4 was the darkest and had a more dominant presence of green ($a = 0.12$) than other samples. The analysis of the main components for the sensory properties of the clarity and color of the samples determined the connection between the sensory evaluations of the expert panel and the following color parameters: Chroma, a^* and b^* . Applying partial least squares regression, NIR spectra with alcohol content in bitter liquors were successfully calibrated and validated for laboratory ($R^2_v = 0.999$; $RMSE_v = 0.022$; $RSEP = 0.08\%$) and portable device ($R^2_v = 0.996$; $RMSE_v = 0.197$; $RSEP = 0.67\%$). Sensory at the molecular level was confirmed by models for evaluating the odor and taste characteristics of expert and consumer panels, using sample recording with two NIR devices. The mentioned sensor characteristics of both panels were more successfully validated on the basis of NIR spectra (for odor and color parameters, all parameters had $R^2_v > 0.999$). Qualitative and quantitative potential was confirmed for both devices.

Keywords: *bitter herbal liqueurs, sensory evaluation, NIR spectroscopy, chemometrics, sensomics*

Thesis contains: 41 pages, 16 figures, 4 tables, 59 references, 3 supplements

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) form is deposited in: The Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: Jasenka Gajdoš Kljusurić, PhD, Full professor

Reviewers:

1. Jasna Mrvčić, PhD, Full professor (president)
2. Jasenka Gajdoš Kljusurić, PhD, Full professor (mentor)
3. Marina Krpan, PhD, Associate professor (member)
4. Tamara Jurina, PhD, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: June 29th, 2023.

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Važnost analize kvalitete hrane i pića	3
2.2. Senzorska analiza	4
2.2.1. Educirani panelisti – stručni panel	6
2.2.2. Senzorska ocjena potrošača – potrošački panel	7
2.3. Metode u kontroli kvalitete hrane i pića	7
2.3.1. Analitičke metode u praćenju kvalitete hrane	7
2.3.2. Blisko-infracrvena spektroskopija u praćenju kvalitete hrane	8
2.4. Senzomika – funkcionalna NIR spektroskopija u senzorskoj ocjeni	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Materijali	14
3.2. Metode rada	14
3.2.1. Senzorska ocjena	14
3.2.2. Boja uzoraka gorkih biljnih likera	16
3.2.3. NIR spektroskopija	16
3.2.4. Senzomika gorkih biljnih likera	17
3.3. Obrada podataka	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	19
4.1. Senzorske ocjene gorkih biljnih likera.....	19
4.1.1. Ocjena stručnog panela	20
4.1.2. Ocjena potrošačkog panela	21
4.1.3. Sličnosti/razlike stručnog i potrošačkog panela	23
4.2. Boja gorkih biljnih likera	26
4.3. NIR spektri gorkih biljnih likera.....	28
4.4. Modeli procjene senzorskih ocjena na osnovu NIR spektara	29
4.4.1. Modeliranje senzorskih ocjena oba panela i boje	30
4.4.2. Senzomika	32
5. ZAKLJUČCI.....	36
6. LITERATURA	38
7. PRILOG	

1. UVOD

Paralelno s razvojem industrije i unapređenjem tehnologija razvija se svijest potrošača. Promatranjem proizvoda na tržištu i njihovim međusobnim uspoređivanjem dolazi se do niza zaključaka i osobnih preferencija koje formiraju mišljenje potrošača o pojedinom proizvodu.

Potrošači tako utječu na formiranje generalne slike proizvoda i to uvelike utječe na vjerojatnost kupnje. Time postaje jedna od zadaća proizvođača oslušivanje povratnih poruka od potrošačke mase kako bi pokušali uskladiti generalne smjernice kojim se proizvod treba kretati. Proces usklađivanja proizvoda sa preferencijama krajnjih korisnika nije jednostavan za proizvođače budući da sa pri razmatranju „želja i potreba“ moraju uzeti u obzir i određene standarde koji tvore sam proizvod. Očekivana razina kvalitete i zdravstvena ispravnost proizvoda prati se u laboratorijima kontrole kvalitete te su sastavni dio upravljanja sigurnošću hrane proizvođača hrane i pića. Senzorske karakteristike predstavljaju iznimno važan segment kvalitete hrane i pića, a one će na kraju proizvodnog procesa biti kontrolirane od strane educiranog panela. Senzorska procjena je metoda koja na sud stavlja analitički aspekt prehrambenog proizvoda gdje se ljudska osjetila koriste kao najbolji mjerni instrument. Takva metoda pomaže pri dobivanju sveopće slike kvalitete proizvoda. Kasnije se ti rezultati uspoređuju s proizvodima drugih proizvođača. Niz istraživanja se bavi tematikom sličnosti i/ili razlika potrošačkih ocjena senzorskih karakteristika u odnosu na stručni panel.

Razvoj objektivnih metoda u današnje vrijeme je povezan s računalnim programima čiji je zadatak praćenje senzorskih elemenata proizvoda kako bi utvrdili neka osnovna svojstva koja su svojstvena za pojedini proizvod (boja, kemijski sastav i sl.). Jedna od takvih metoda je senzomika koja ima za cilj opis senzorskih karakteristika hrane na molekularnoj razini.

U ovom radu je korištena blisko-infracrvena spektroskopija koja u valnom području od 900-1700 nm bilježi spektralne vrpce te se može povezati sa senzorskim karakteristikama. Korištena su dva uređaja za praćenje spektara u blisko-infracrvenom području (laboratorijski i prijenosni) te su njihovi spektri pridruženi senzorskim ocjenama dva panela i izmjerenim parametrima boje za različite gorke biljne likere.

Kako bi se povezao izuzetno velik skup podataka o vibraciji molekula u blisko-infracrvenom području s podacima boje i senzorskih ocjena jakog alkoholnog pića, biljnog gorkog likera, potrebno je koristiti multivarijatne alate tj. primijeniti kemometrijske alate kao što su primjerice analiza glavnih komponenata (engl. *Principal Component Analysis, PCA*), toplinske mape (engl. *Heatmap*) i sl..

Stoga je u ovom radu jedan od ciljeva bio utvrditi sličnosti/razlike stručnog i potrošačkog panela u ocjeni senzorskih karakteristika gorkih biljnih likera. Sljedeći cilj ovog rada bio je procijeniti uspješnost primjene NIR spektroskopije u procjeni senzorskih karakteristika (tj. primjenom računala ocijeniti senzorske karakteristike na osnovu NIR spektara) i time potvrditi ili opovrgnuti potencijal senzomike za 6 različitih vrsta domaćeg (proizvedenog u RH) gorkog biljnog likera.

2. TEORIJSKI DIO

Kvaliteta prehrambenih proizvoda u različitim zemljama svijeta, definirana je nizom zakonskih propisa prilikom kojih se provjeravaju fizikalna, kemijska, fizikalno-kemijska, enzimska i senzorska svojstva (Filajdić i sur., 1988). Senzorska kvaliteta proizvoda zadržava veliku ulogu pri plasiranju proizvoda na tržište. Pod pojmom 'senzorske kvalitete' podrazumijeva se kvaliteta proizvoda za koju ne postoje mjerni instrumenti, već se koriste čovjekova osjetila (Vahčić i sur., 2000). Svaki potrošač na svojstven način reagira na različite mirise, okuse, izgleda pa čak i dodire s hranom. Hrana i piće bude emocije, podsjećaju nas na neka već proživljena iskustva i kroz svojstven vremeplov emocija nas vraćaju u prošlost. Kako bi proizvod ostao dobro pozicioniran, treba da zadržava konstantnu kvalitetu ili da se poboljšava ukoliko postoji prostora za napredak. U tom segmentu veliku ulogu igra senzorska analitika koja osigurava da proizvod ne varira u kakvoći i time osigurava i sigurnost, ali i uspješnu prodaju (Stone i Sidel, 2004; Čarapina Zovko i Đinkić, 2022).

2.1. Važnost analize kvalitete hrane i pića

Kako bi unaprijedili proizvod koji se nastoji usavršiti potrebno je upoznati se sa osnovnim svojstvima sirovina o kojem proizvod ovisi. U te se svrhe koriste analitičke metode koje će pobliže opisati proizvod na njegovoj strukturalnoj razini i prikazati njegova fizikalno-kemijska svojstva. Sva ova metodologija će izravno utjecati na finalnu verziju proizvoda i omogućiti će prigodnu finalnu kvalitetu proizvoda. Analiza hrane iznimno je važna zbog sigurnosti hrane, ali i povjerenja potrošača, a prema definiciji to je disciplina koja se bavi primjenom trenutno dostupnih metoda kojima se utvrđuju svojstva hrane i pića te njihovih komponenata (Kirch-Leto, 2021). Međutim, ova disciplina bavi se i razvojem novih metoda kojima će se odrediti ključna svojstva hrane i njenih komponenata (Stone i Sidel, 2004; Krishi, 2012).

Kvaliteta, prema definiciji međunarodne organizacije za standardizaciju (engl. *International Standardization Organisation, ISO*) predstavlja prilagodbu i usklađenost sa zahtjevima koje postavlja sama norma, ali i kupci (ISO, 2019). Razvoj tehnološke industrije, povećana potražnja tržišta i sve brojniji konkurenti u industriji znatno utječu na naglašavanje kvalitete u industriji. Drugim riječima, kvaliteta je zapravo razina savršenstva (u ovom slučaju proizvoda) koju po

nekim osnovnim smjernicama definira sama ISO, ali za čiju prodaju ništa manje nije važno mišljenje kupaca (Barbosa, 2021).

Kupac kao pojedinac je zapravo temelj svakog uspješnog poslovanja s čijim zahtjevima bi se trebali upoznati i nastojati da se oni uklope s vlastitim planovima i ciljevima. Ako se uspostavi dobar odnos kupac – proizvođač, to će biti jedna od ključnih strategija koja će pored izgradnje odnosa uspostaviti sustav za izbjegavanje rizika (Čarapina Zovko i Đinkić, 2022).

Nakon uspostavljene kvalitete proizvoda i komunikacije s potrošačima stvoren je cilj i potencijalna slika u kojem bi se proizvod ili kompanija mogli razvijati. Bitna, i nimalo jednostavna navika koju bi trebalo njegovati je dosljednost.

U dosljednosti je bitna senzorska 'slika' koju formira potrošač prilikom konzumacije. Upravo zato je pred proizvođače postavljen veliki izazov u smislu održavanja razine kvalitete finalnog proizvoda od početnih namirnica koje mogu varirati u kvaliteti, s vremena na vrijeme, s obzirom na razne uvjete poput klimatskih uvjeta, nabavne cijene, dostupnosti i slično (Kirch-Leto, 2021). Kako bi se pratila ujednačenost kvalitativnih parametara krajnjeg proizvoda razvijena je znanstvena disciplina *senzorska analiza* koja primjenjuje principe eksperimentalnog dizajna i statističke analize na korištenje ljudskih osjetila u svrhu evaluacije potrošačkih proizvoda (Stone i Sidel, 2004).

2.2. Senzorska analiza

Reakcije na svojstva hrane i tvari koje se zapažaju putem pet osjetila (vid, miris, okus, dodir i sluh) potiče, mjeri, analizira i interpretira senzorska analiza (Ljubić, 2021).

Senzorska analiza se odvija svakodnevno, a često toga korisnik nije svjestan i to prilikom kontakta prehrambenog proizvoda i potrošača te se pri tom procjenjuju njegove karakteristike. Karakteristike proizvoda pobuđuju različite osjećaje kod potrošača (ugodna ili neugodna), a prilikom opisa najbitnijih svojstava ulazi se u područje senzorske ocjene.

Senzorska ocjena dati će jasniji uvid u karakteristike i kvalitetu proizvoda te pomaže kod rangiranja proizvoda na tržištu i utječe na njegovu konkurentnost (MSCR, 2020; Čarapina Zovko i Đinkić, 2022). Krajnji korisnik, potrošač, ima jasno razvijenu sliku o proizvodu na osnovu njegovih osnovnih svojstava iako na njegov izbor utječe i subjektivno mišljenje (Šola i sur., 2022). Time i sami potrošači koriste neke od ključnih kategorija ocjene kvalitete proizvoda,

a prema osnovnim principima i praksi (Lawless i Hildegarde, 2010), senzorska analiza primijenjenim testovima daje odgovore o kvaliteti proizvoda kroz kategorije (i) razlikovanje, (ii) deskripcija (opis) te (iii) prihvatljivost (preferencija).

Vrijednost ove discipline koja se razvija od sredine 20. stoljeća i postala je nezamjenjiv instrument kontrole kvalitete u prehrambenoj industriji gdje se koristi u razvoju novih proizvoda, poboljšanju i/ili promjeni sastava proizvoda, utvrđivanju razlika kvalitete različitih šarži ili konkurentskih proizvoda. Kao i kod svakog mjernog postupka, važna je ponovljivost rezultata, pouzdanost mjernog postupka i njegova efikasnost. Tako se u objektivne senzorske metode svrstavaju one koje provode trenirani panelisti tj. senzoričari, dok će subjektivne senzorske metode biti one koje su provedene od strane krajnjeg korisnika. Krajnji korisnik se u ocjeni proizvoda vodi osobnim preferencijama (subjektivna ocjena) dok će educirani senzoričari ocjenjivati proizvod prema određenim pravilima s ciljem ocjene kvalitete i kvantitativno-kvalitativnih razlika za ocjenjivane proizvode (uzorke), što je objektivna senzorska ocjena (Stone i Sidel, 2004).

Senzorska ocjena hrane u pravilu prati sljedeći redoslijed: (i) izgled, (ii) miris, (iii) konzistencija i tekstura, (iv) okus te (v) zvuk (Lawless i Hildegarde, 2010), a potrošaču su ključna prva tri (Čarapina Zovko i Đinkić, 2022).

- (i) Izgled – kao svojstvo tvori 'komunikaciju' s potrošačem, potiče svojevrsnu prepoznatljivost i utječe na njegov odabir prilikom kupovine. Izgled definiraju boja, oblik i veličina, tekstura, bistrina i pjenjenje.
- (ii) Miris – budi različite emocije kod potrošača, koji bi potaknuti time trebali biti ponukani uzeti proizvod u obzir, a rezultat su hlapljivih sastojaka u proizvodu. Miris kao primarni atribut imaju proizvodi koji se kupuju isključivo radi mirisa, kao što je, primjerice, parfem ili osvježivač zraka. Miris kao sekundarni atribut podrazumijeva proizvode kojima nije primarni cilj mirisati, nego sadrže miris kako bi se mogli povezati sa specifičnim brendom (Čarapina Zovko i Đinkić, 2022).
- (iii) Konzistencija i tekstura – konzistencija je karakteristika koja je vezana za strukturu i karakterističnost izgleda proizvoda, doke je tekstura karakteristika koja se opaža osjetilima (dodir, sluh, vid, osjećaj u ustima) te je vezana za mehanička, geometrijska svojstva proizvoda.
- (iv) Okus – kod primanja signala iz hrane i njihovog slanja u mozak uvelike pomažu

okusni pupoljci na jeziku koji se uglavnom nalaze na gornjoj površini jezika i na nepcu. Svaki okusni pupoljak sadrži između 50 i 100 specijaliziranih stanica koje su odgovorne za razlikovanje okusa (gorko, slano, kiselo, slatko). Okus objedinjuje ukus (uključuje ono što registričaju okusni pupoljci) zajedno s osjećajem u ustima, aromom (percepcija nosa) plus tzv. X faktor – odnosno ono što je percipirano od strane 'unutarnjih' osjetila kao što su srce, um, duša - stvari koje pobuđuju emocionalnu vezu. Slatko, slano, kiselo i gorko – svaki zalogaj i gutljaj čini kombinacija ova četiri ukusa. Svaki ukus utječe na drugi. Gorčina potiskuje slatkoću, slanost potiče apetit, dok ga slatkoća zasićuje (Barbosa, 2021).

- (v) Zvuk – nastaje prilikom žvakanja hrane te daje informacije o strukturi proizvoda (Lawless i Hillegarde, 2010), što je važna karakteristika nekih ekstrudiranih proizvoda, kao npr. smoki, čips i slično.

Testovi kojima će se provoditi senzorska analiza su definirani različitim standardima (Stone i Sidel, 2004), a osnovna podjela je sljedeća:

1. Testovi razlika – omogućuju utvrđivanje razlika prema određenom obilježju
2. Testovi sklonosti (preferencije) – dijele se na kvalitativne i kvantitativne, a daju odgovor o preferenciji senzorskih svojstava testiranog proizvoda
3. Opisni testovi – nazivaju i deskriptivnima te se koriste ljestvice kojima se kvantificira intenzitet određene karakteristike

2.2.1. Educirani panelisti – stručni panel

Senzorski panel (educirani panelisti) je skupina koja je trenirana za provedbu senzorskih analiza nekog proizvoda (okus, miris, teksturu itd.) koristeći svoja čula. Problem koji panelisti rješavaju je taj da na osnovu utreniranog iskustva daju ocjene pojedinom proizvodu dajući podatke koje nije moguće postići testiranjem uređajima. Njihova uloga je nezamjenjiva budući da se stručnjaci sve više slažu kako ljudski organi okusa i mirisa ne mogu u predvidivoj budućnosti biti zamijenjeni instrumentima, ili u najboljem slučaju to mogu biti samo djelomično (Filajdić i sur., 1988). Kao i svaki mjerni instrument, panelisti se „umjeravaju i kalibriraju“ jer s vremenom postaju varijabilniji (promatrano unutar njihove skupine panelista) te mogu biti i subjektivniji (Šarić, 2020) te se upravo zbog navedenog, početkom senzorske analize određenih proizvoda testira njihova različitost u ocjenjivanju, analiziraju se ekstremna odstupanja i komentiraju

odstupanja s ciljem ujednačavanja (kalibracija i umjeravanje) ocjena svakog pojedinog senzorskog svojstva, a time i konačne ocjene proizvoda (Meilgaard i sur., 2016). U svakoj skupini panelista je važan voditelj koji je odgovoran za funkcionalan rad panelista i koji prati sposobnosti panelista kroz pripremu, vodstvo i motivaciju (Šarić, 2020).

2.2.2. Senzorska ocjena potrošača – potrošački panel

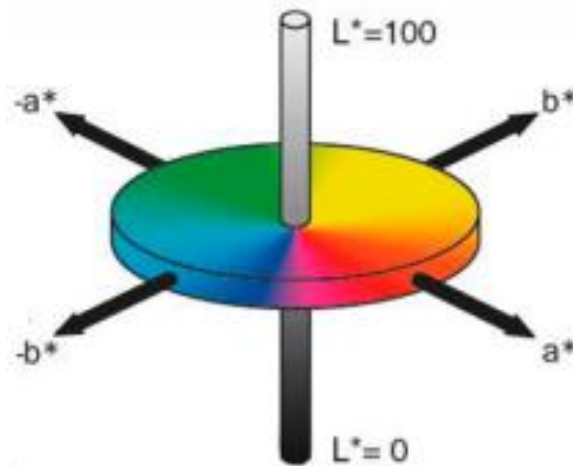
Pri razmatranju senzorske analize od strane potrošačkog panela, istraživanja pokazuju kako njihove procijene senzorskih karakteristika proizvoda mogu biti slični rezultatima obučeni panelista, iako eksperimentalni postupci za prikupljanje analitičkih podataka s potrošačima ne mogu biti identični onima koji se koriste s obučeni panelistima jer treba uzeti u obzir nedostatak edukacije (Ares i Varela, 2017). Kao i kod stručnog panela, potrošački panel mora imati voditelja, koji je upoznat sa metodom ocjene svakog promatranog svojstva, te koji će kroz testni uzorak moći objasniti potrošaču što se od njega očekuje. Ključno je svakako da odabrani panelist iz redova potrošača bude motiviran, a tome će svakako doprinijeti potrošačev osjećaj o važnosti njegovog mišljenja što će potisnuti i njegovu subjektivnost (Watts i sur., 1989).

2.3. Metode u kontroli kvalitete hrane i pića

2.3.1. Analitičke metode u praćenju kvalitete hrane

S ciljem određivanja kakvoće hrane, koriste se analitičke metode koje se provode na uzorcima koji su uzorkovani prema određenim pravilima. Različitim analitičkim metodama dokazuju i određuju se osnovni sastojci uzorka kao što su voda, mineralne tvari, proteini, ugljikohidrati, masti i vitamini. Ono što je iznimno važno u praćenju kvalitete hrane i pića za ljudsku konzumaciju je poznavanje osnovnih zakonskih propisa vezanih uz kontrolu kvalitete hrane i principima uzorkovanja (ASH BIH, 2021).

Boja predstavlja iznimno važnu karakteristiku proizvoda i ona se denzitometrom, kolorimetrijom ili spektrofotometrom (Strgar Kurečić, 2023). Kolorimetrija predstavlja brojčano određivanje boje u odnosu na neki vizualni podražaj (slika 1) te se opisuje vrijednostima u jednom od CIE prostora boja (XYZ, LAB ili LCH) (HunterLab, 2008; Strgar Kurečić, 2023).



Slika 1. Trodimenzionalni prostor boje (L – svjetlina, a – akromatska os, b – kromatska os, HunterLab, 2008)

2.3.2. Blisko-infracrvena spektroskopija u praćenju kvalitete hrane

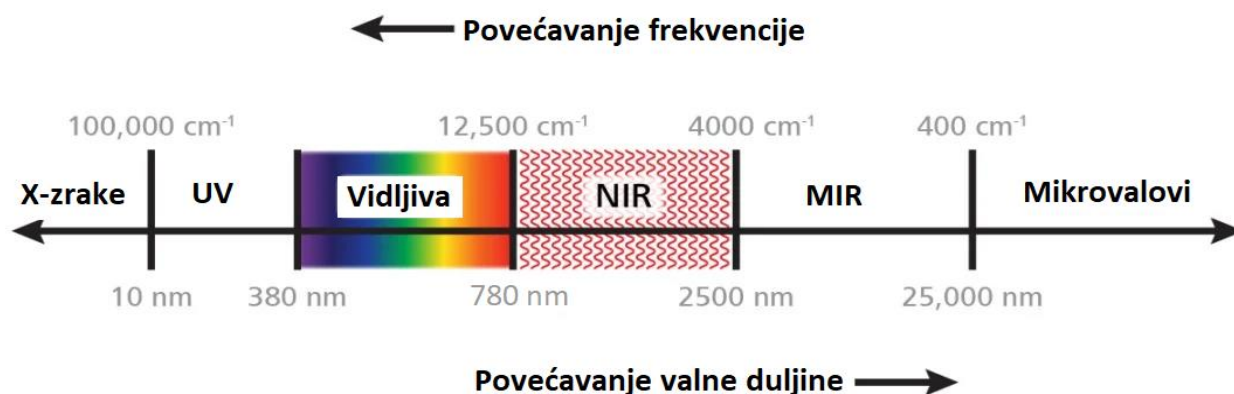
Blisko-infracrvena (engl. *Near infrared spectroscopy, NIR*) spektroskopija se koristi kao jeftinija alternativa kemijskim testiranjima prilikom analiziranja hrane i pića u prehrambenoj industriji (Pérez-Marín i Garrido-Varo, 2023).

Ova metoda ima dvije vrlo pozitivne odlike, a one su (i) brza (Ferreiro-González i sur., 2018) i (ii) ne-destruktivna (ne zahtjeva pripremu uzoraka za mjerenje) te se time uvrštava u zelene i održive mjerne tehnike (Gajdoš Kljusurić i sur., 2019), a temelji se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja u spektru 780 – 2500 nm (Gajdoš Kljusurić i sur., 2017). Nadalje, NIR raspon valnih duljina podijeljen je u tri područja od kojih ono prvo obuhvaća područje valnih duljina od 800 do 1200 nm, tvoreći područje vidljivo-blisko infracrveno. Karakteristike ovog područja su visoka propusnost, što omogućuje njegovu primjenu u medicini i poljoprivredi. Specifičan je i po pojavi vrpci koje su posljedica elektronskih prijelaza, prizvuka višeg reda i kombinacija temeljnih vibracija XH veza (X = C, N, O, S) (Sokač Cvetnić i sur., 2023). Drugi dio NIR područja uključuje raspon valne duljine od 1200 do 2000 nm, sadržavajući niz vrpci koje proizlaze iz vibracija veza prvog i drugog overtona i kombinacija. Navedeni raspon valnih duljina može se koristiti za kvalitativne i kvantitativne analize, ali je propusnost druge regije nešto niža. Treći dio NIR područja (od 2000 do 2500 nm) obuhvaća područje u kojem se iznimno uspješno mogu istraživati strukture proteina i sl., međutim ovu regiju karakterizira relativno niska propusnost (Ishigaki i Ozaki, 2020).

U posljednjih 55 godina NIR spektroskopija se nametnula kao brza analiza koja se

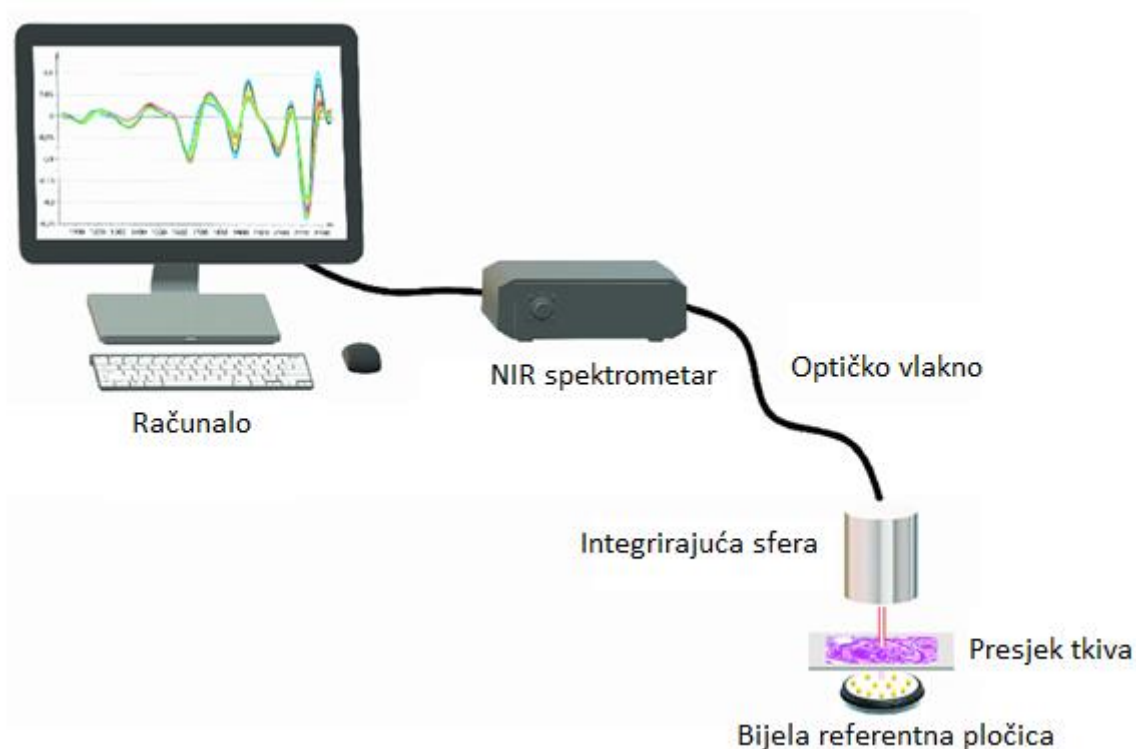
uglavnom koristi u detekciji sadržaja vlage, proteina i masti u širokom spektru prehrambenih proizvoda (AZO Materials, 2023; Calibre 2019; Kumaravelu i Gopal, 2015).

Kao što je prethodno spomenuto, blisko infracrveno područje elektromagnetskog spektra je između 780 i 2500 nm, a proizvod se zrači NIR zračenjem, te se mjeri reflektirano ili odaslano zračenje (slika 2).



Slika 2. Raspon elektromagnetskog spektra

Ovisno o opremi, spektar skeniranog proizvoda rezultirati će velikim skupom podataka (slika 3), pa se koriste multivarijatne tehnike za izdvajanje značajnih informacija iz spektra kemometrije (Cortés i sur., 2019).



Slika 3. Shematski prikaz NIR spektroskopije

Pri provedbi NIR spektroskopije nije potrebno prethodno pripremati i tretirati uzorke, a sama provedba mjernog postupka je on-line. Mogućnost direktnog snimanja uzorka hrane i/ili pića (u formi praha, čvrstom stanju i/ili tekućem), iznimna je prednost oveog mjernog postupka i svrstava ga u tzv. zelene mjerne metode (Sokač Cvetnić i sur., 2023).

NIR spektar obuhvaća kombinacije vibracijskih vrsta i overtona koji sadrže C-H, O-H i N-H kemijske veze, a dobivaju se preklapanjem odgovarajućih apsorpcija (Alishahi i sur., 2010). Upravo navedene veze karakteristične su za hranu i pića te su povezane sa sadržajem makronutrijenata, kao što su proteini (N-H), ugljikohidrati(C-H) te mastima (O-H), ali i nekim drugim spojevima kao npr. fenolima ili alkoholima (C-H i O-H) (Gajdoš Kljusurić i sur., 2019).

2.3.2.1. Kemometrija

Analiza podatka spektra uključuje pred-procesiranje spektralnih podataka, modeliranje kalibracije i prijenos modela. Kao i svaka metoda, NIR ima svoje prednosti. Jedna od njih je ta što obično nije potrebna priprema uzorka i uslijed toga analiza je vrlo jednostavna i jako brza te postoji mogućnost istovremenog mjerenja nekoliko uzoraka. Sama mjerna metoda je jednostavna, jeftina i brza te se njezina upotreba zbog poboljšanja opreme svakodnevno povećava (Benković i sur., 2018).

Pred-procesiranje će minimizirati šumove i nepoželjne čimbenike u spektrima koji su podložni konstrukciji kalibracijskih modela. Nažalost, pred-obrada (prethodna obrada spektra) nije jedinstvena (Oliveri et al., 2019) i često se temelji na iskustvu istraživača. Predobrada može uključivati samo jednu metodu prethodno provedenu na NIR spektrima uključujući metode umekšavanja (npr. filter promjene prosjeka, Gaussov filter, Savitzky-Golayev filter), metode derivacije (prva i druga), korekcija multiplikativnog raspršenja (MSC), korekcija ortogonalnog signala (OSC), standardna normalna varijanta (SNV), normalizacija i/ili skaliranje i smanjenje trenda kako bi se eliminirao osnovni pomak u spektru (Oliveri i sur., 2019). Provedba kalibracije na tako obrađenim spektralnim podacima temelj je dobrog nastavka modeliranja.

Multivarijatni alati koji se uglavnom koriste su faktorska analiza (FA), analiza glavnih komponenti (PCA), parcijalna regresija najmanjih kvadrata (PLSR), višestruka linearna regresija (MLR), regresija glavnih komponenti (PCR), analiza kvadratne diskriminacije (QDA), itd. (Cortés i sur., 2019). Kao i u slučaju pred-tretmana, u kalibraciji se može koristiti jedan ili više multivarijatnih alata, što podrazumijeva kvantitativnu ili kvalitativnu analizu. Prvo će se koristiti PCA, kako bi se otkrili obrasci i potencijalni outlineri (Cozzolino i sur., 2011; Herceg i sur., 2016). Kvalitativni modeli koriste se za klasifikaciju uzoraka, a dio podataka koristi se za obuku modela, nakon čega slijedi evaluacija modela i njegovo testiranje na nepoznatim uzorcima.

Alati za kvalitativno modeliranje koriste se u linearnoj diskriminantnoj analizi (LDA) (Baranowski i sur., 2012), analizi parcijalnih najmanjih kvadrata (PLS-DA) (Maghaddam i sur., 2022), mekom neovisnom modeliranju klasne analogije (SIMCA) (Pontes i sur., 2006), i Support Vector Machine (SVM) (Chen i sur., 2007). Ako je cilj kvantitativni model, faktorska analiza se koristi za identifikaciju važnih valnih duljina na temelju težine doprinosa s linijama. Zatim slijedi primjena metoda kao što su: parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (PLS), regresija glavne komponente (PCR), višestruka linearna regresija (MLR) ili široko korištene

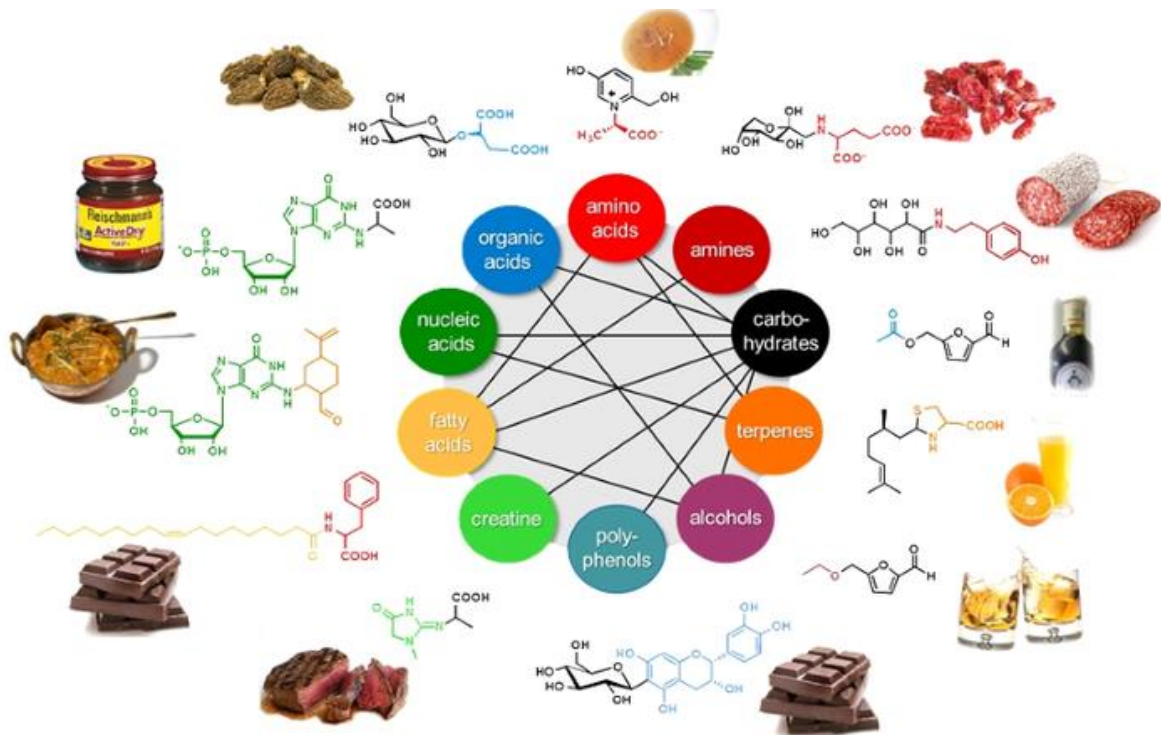
umjetne neuronske mreže (ANN) (Kumaravelu i Gopal, 2015).

Učinkovitost modela procjenjuje se pomoću koeficijenta determinacije (R^2) i pomaka regresijske točke koji je omjer standardne pogreške izvedbe (RPD). Učinkovitost kalibracijskih modela izračunata je kao omjer raspona referentnih kemijskih vrijednosti i standardne pogreške predviđanja (RER). Miloš i Bensa (2017) dali su pregled najčešćih parametara koji se koriste u evaluaciji izvedbe modela.

2.4. Senzomika – funkcionalna NIR spektroskopija u senzorskoj ocjeni

Koncept senzomike predstavlja najsuvremeniju analizu u istraživanju okusa/arome koji je razvidan na molekularnoj razini (Granvogl i Schieberle, 2022). Porastom različitih 'omik'¹ tehnologija tijekom posljednjih desetljeća (npr. metabolomika, lipidomika, proteomika, genomika, transkriptomika), znanost o hrani nije izostavljena te su uspostavljene podskupine metabolomike za hranu i piće (engl. *foodomics*, *flavoromics* i *sensomics*) (Skov i Engelsen, 2013; Ronningen, 2018). Holistički pogled na molekule u uzorku s ciljem ekstrahiranih informacija predstavlja glavna svrha 'omike' (Vrzal i Olšovská, 2019). U području 'omike' vezane uz hranu, senzomika je usmjerena na senzorno aktivne spojeve i/ili spojeve koji će vjerojatno neizravno utjecati na osjetilnu percepciju potrošača određenog proizvoda (Ronningen, 2018). Senzomika, kao polje proučavanja spojeva povezanih sa osjetilnom percepcijom hrane, ne provodi se samo za razumijevanje funkcije senzorno aktivnih spojeva u određenom prehrambenom proizvodu, već i za identifikaciju skupa molekula povezanih s osjetilnom percepcijom i utjecaj tehnoloških ili drugih čimbenika na cijeli senzomički profil (Granvogl i Schieberle, 2022).

¹ kolektivna karakterizacija i kvantifikacija skupina bioloških molekula koje se pretvaraju u strukturu, funkciju i dinamiku organizma ili organizama



Slika 4. Modulatori okusa kao osnova senzomike (TUM, 2023)

Jedan od ciljeva senzomike, kao tehnologije, je približavanje prehrambenog proizvoda široj masi kroz promatranje njenog sastava na molekularnoj razini. Molekularna kompozicija svakog proizvoda čini jedinstvenu cjelinu i svaka komponenta te cjeline igra zasebnu ulogu u tvorbi finalnog proizvoda (slika 4).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za ispitivanje su korišteni uzorci šest gorkih likera proizvedenih u RH, a kupljeni u trgovini. Svi su deklarirani kao gorki biljni liker koji je prema Uredbi 2019/787 Europskog parlamenta i vijeća (EU Uredba 2019) definiran (tč. 33) kao jako alkoholno piće - liker, minimalne alkoholne jakosti 15% vol te najmanje količinu sladila, izražene kao invertni šećer od 80 g, za likere koji se aromatiziraju isključivo pelinom. Alkoholna jakost ispitivanih uzoraka dana je u tablici 1. Sadržaj šećera nije naveden jer nije navedena količina na deklaracijama, samo se navodi u popisu sastojaka.

Tablica 1. Volumni udio alkohola u uzorcima gorkih biljnih likera

Gorki liker	Alkoholna jakost (% vol.)
Uzorak 1	31
Uzorak 2	25
Uzorak 3	35
Uzorak 4	28
Uzorak 5	30
Uzorak 6	28

3.2. Metode rada

3.2.1. Senzorska ocjena

Sukladno Pravilniku – GIUPPH (NN 132/2014) koji uređuje način senzorskog ocjenjivanja jakih alkoholnih pića, uvjete i način rada Povjerenstva za senzorsko ocjenjivanje (senzoričari), korišten je obrazac za ocjenu (prilog 1).

Sukladno članku 15 (NN132/2014) definirani su uvjeti provedbe ocjene:

- Senzorsko ocjenjivanje obavlja se u dobro osvijetljenoj, prozračnoj prostoriji, bez buke, mirisa i s temperaturom između 18 i 24 °C

- Ocjenjivači moraju imati mogućnost ispiranja čaša, izlivanja uzorka te neutraliziranja okusa
- Čaše moraju biti staklene
- U jednom danu ocjenjivači smiju ocijeniti najviše dvadeset uzoraka
- Tijekom rada Komisije predsjednik je obavezan odrediti stanke za odmor
- Uzorci se ocjenjuju pripremljeni na rashlađenim temperaturama 12 – 16 °C.

Praćene su sljedeće karakteristike proizvoda:

- (i) izgled (bistroća i boja),
- (ii) miris (tipičnost, kvaliteta i intenzitet),
- (iii) okus (tipičnost, kvaliteta i postojanost) te
- (iv) opći dojam – harmoničnost.

Za svaku karakteristiku koja se ocjenjuje, naveden je maksimalan broj bodova u zagradi (prilog 1). Senzorsko ocjenjivanje proizvoda provodi se prema metodi za ocjenjivanje jakih alkoholnih pića Međunarodne organizacije za vinogradarstvo i vinarstvo (OIV) od 100 bodova (OIV metodi) prihvaćenoj u Rezoluciji OIV-a br.332/A od 2009. godine (OIV, 2009). Konačna ocjena za pojedini uzorak je aritmetička sredina koja se dobije nakon odbacivanja najniže i najviše ocjene. Senzorska ocjena provedena je od strane pet educiranih panelista te šest krajnjih korisnika (potrošača). Korišten je isti obrazac, kako bi se provela usporedba ocjena senzorskih karakteristika različitih senzorskih skupina (objektivne i subjektivne).

U ovom radu uspoređeni su rezultati prikupljeni od strane senzorskog panela koji čini skupina educiranih panelista i skupinu needuciranih panelista koju čini grupa od 6 ljudi. Neškolorani dio panela upućen je u senzorsku analizu od strane autora rada, također su dobili na uvid pravilnik o senzorskom ocjenjivanju jakih alkoholnih pića gospodarske interesne udruge proizvođača pića Hrvatske (NN 132/2014). Navedeni dokument im je predočen kako bi što efikasnije proveli ocjenjivanje.

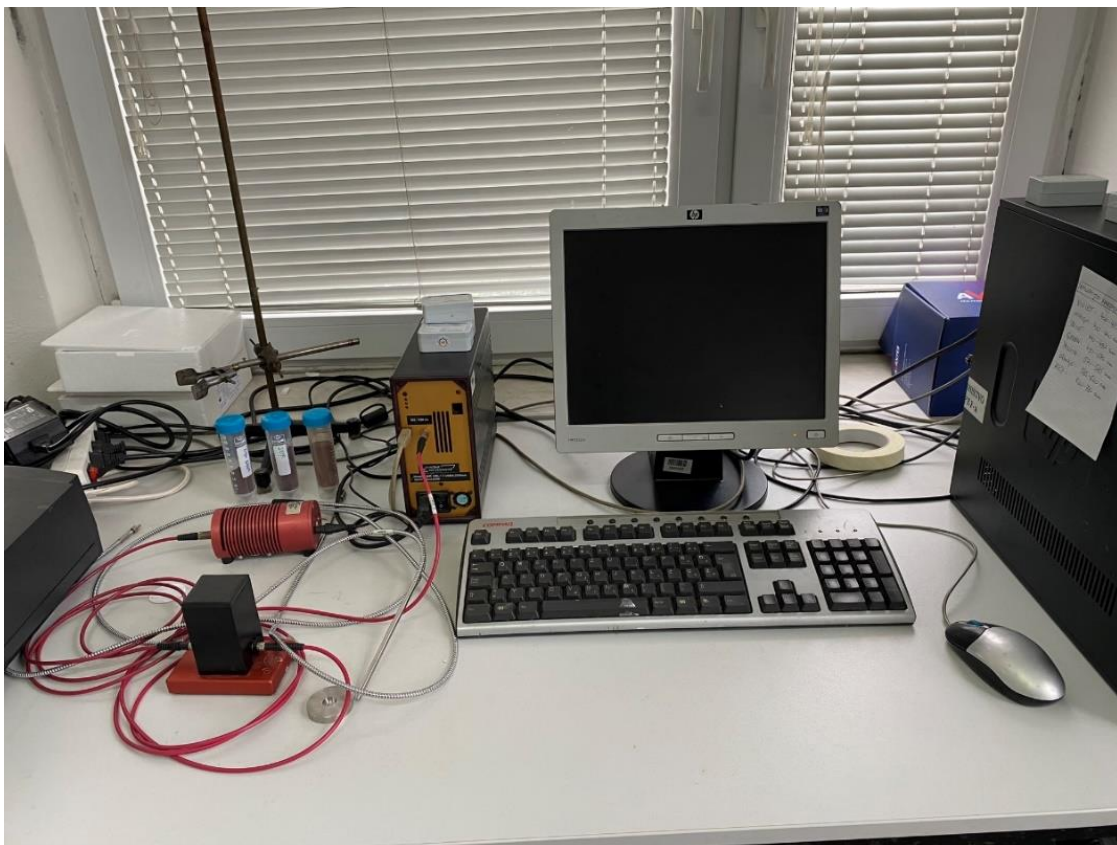
Panelisti na analizu dobivaju niz proizvoda koji su 'maskirani', a poznato im je u koju kategoriju spadaju (kao gorki likeri). Proizvodi su se nalazili u posebnim ambalažama kako panelisti ne bi prepoznali svojstven izgled ambalaže pojedinih proizvoda te tako utjecali na njihovu konačnu ocjenu.

3.2.2. Boja uzoraka gorkih biljnih likera

Boja uzoraka mjerena je pomoću kolorimetra CM-700d (Konica Minolta Sensing INC, New York, USA). Za svaki uzorak su prikupljeni sljedeći podaci u triplikatu: svjetlina (L^*), raspon od crvene (a^*) do zelene ($-a^*$), raspon od žute (b^*) do plave ($-b^*$), tona boje (Hue) te zasićenje (Chroma), a prema uputama internacionalne komisije za rasvjetu (franc. Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) te je korištena CIELAB skala boja (HunterLab, 2008; Strgar Kurečić, 2023).

3.2.3. NIR spektroskopija

Za snimanje uzoraka pića korištena su dva mjerna uređaja (stolni tj. laboratorijski i prijenosni uređaj). Laboratorijski NIR uređaj snima spektre u rasponu od 904 – 1699 nm, a koristio se NIR spektrometar Control Development inc., NIR-128-1.7-USB/6.25/50 μ m (slika 5), s instaliranim Control Development softverom Spec32. Uzorci su snimani u kivetu koja se postavlja u držač s poklopcem. Snimanje spektra se provodilo tri puta te se računa srednja vrijednost tih spektara.



Slika 5. NIR spektroskopija s on-line praćenjem

Raspon prijenosnog NIR uređaja je 900–1700 nm (točnost ± 1 nm), a korišten je mikro-NIR

spektrometar za tekuće uzorke (NIR-M-T1, InnoSpectra Corporation, Kina). Mikro-NIR spojen je putem bluetooth-a s mobilnim uređajem, s instaliranom aplikacijom ISC-NIRScan (InnoSpectra Corporation, Kina), prikazanim na slici 6. ApSORPCIJSKI spektri su i na ovom uređaju snimani u triplikatu.



Slika 6. NIR spektroskopija s on-line praćenjem

3.2.4. Senzomika gorkih biljnih likera

U ovom slučaju testiranja gorkih likera treba imati više istovrsnih uzoraka kako bi panelisti mogli da stvore vlastitu sliku idealnog proizvoda (ukoliko se s istim prije toga nisu susreli) te da ustanove polazišnu točku. Pri formiranju senzorske ocjene podrazumijevaju se sljedeće karakteristike proizvoda (NN 132, 2014):

- izgled (ocjenjivanje bistroće i boje)
- miris (ocjenjivanje tipičnosti, kvalitete i intenziteta)
- okus (ocjenjivanje tipičnosti, kvalitete i postojanosti)
- harmoničnost (ocjenjivanje općeg dojma)

Senzorske ocjene za određene karakteristike, uparene su sa spektrima vibracija molekula (NIR spektrima), s ciljem utvrđivanja međusobne povezanosti.

3.3. Obrada podataka

Pri obradi podataka korišteni su programi MS Excel, XLStat te Unscrambler X (Camo ASA, Trondheim, Norway).

Srednje vrijednosti, standardne devijacije su računane uz pomoć MS Excel programa (za podatke boje te prikaz NIR spektara), a uz pomoć alata XLStat programa nacrtan je 3D graf te je provedena kvalitativna analiza primjenom multivarijatnog alata – analize glavnih komponenata (engl. *Principle component analysis, PCA*).

Softver *Unscrambler X* korišten je za provedbu predprocesiranja spektara različitim metodama (umekšavanja i deriviranja) kao što su metoda: standardne normalne varijacije (engl. *standard normal variate, SNV*), multiplikativna korekcija raspršenosti (engl. *multiplicative scatter correction, MSC*), Savitzky-Golay umekšavanje te prva i druga derivacija prema Savitzky-Golay (engl. *Savitzky-Golay (SG) smoothing and SG first and second-order derivatives*) te kombiniranje navedenih metoda. U istom programu provedena je i parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata (engl. *Partial least squares regression, PLSR*).

Uspješnost modela procijenjena je na osnovu koeficijenta determinacije (R^2), relativne standardne pogreške predikcije (engl. *relative standard error of prediction, RSEP(%)*), standardne pogreške predikcije (engl. *Standard error of prediction, RPD*) te omjera standardne pogreške predikcije i raspona mjernih podataka (engl. *Ratio of the range of the original data to the standard error of prediction, RER*), prema radu Sun i sur. (2021).

4. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati su podijeljeni u četiri sljedeće skupine (i) rezultat senzorske ocjene gorkih biljnih likera, (ii) analiza boje gorkih biljnih likera, (iii) analiza NIR spektara gorkih biljnih likera te (iv) rezultata senzomike.

Senzorske ocjena stručnog (slika 7) i potrošačkog panela (slika 8) prikazane su uz pomoć grafikona te slijedi usporedba sličnosti i razlika u senzorskim ocjenama dviju skupina panela (slike 9-11), pri čemu su korišteni stupičasti dijagram, toplinska mapa i rezultat analize glavnih komponenata (PCA analiza). Kroz ove dijagrame će se pokušati uočiti eventualne sličnosti, odnosno razlike između senzorskog i potrošačkog panela te pokušati doći do zaključaka.

U drugu skupinu rezultata je svrstan prikaz sličnosti/razlika korištenih uzoraka gorkog biljnog likera prema boji (Lab), kroz 3D graf. Prikaz u prostoru boje je kreiran uz pomoć alata *XLStat* programa (slika 12).

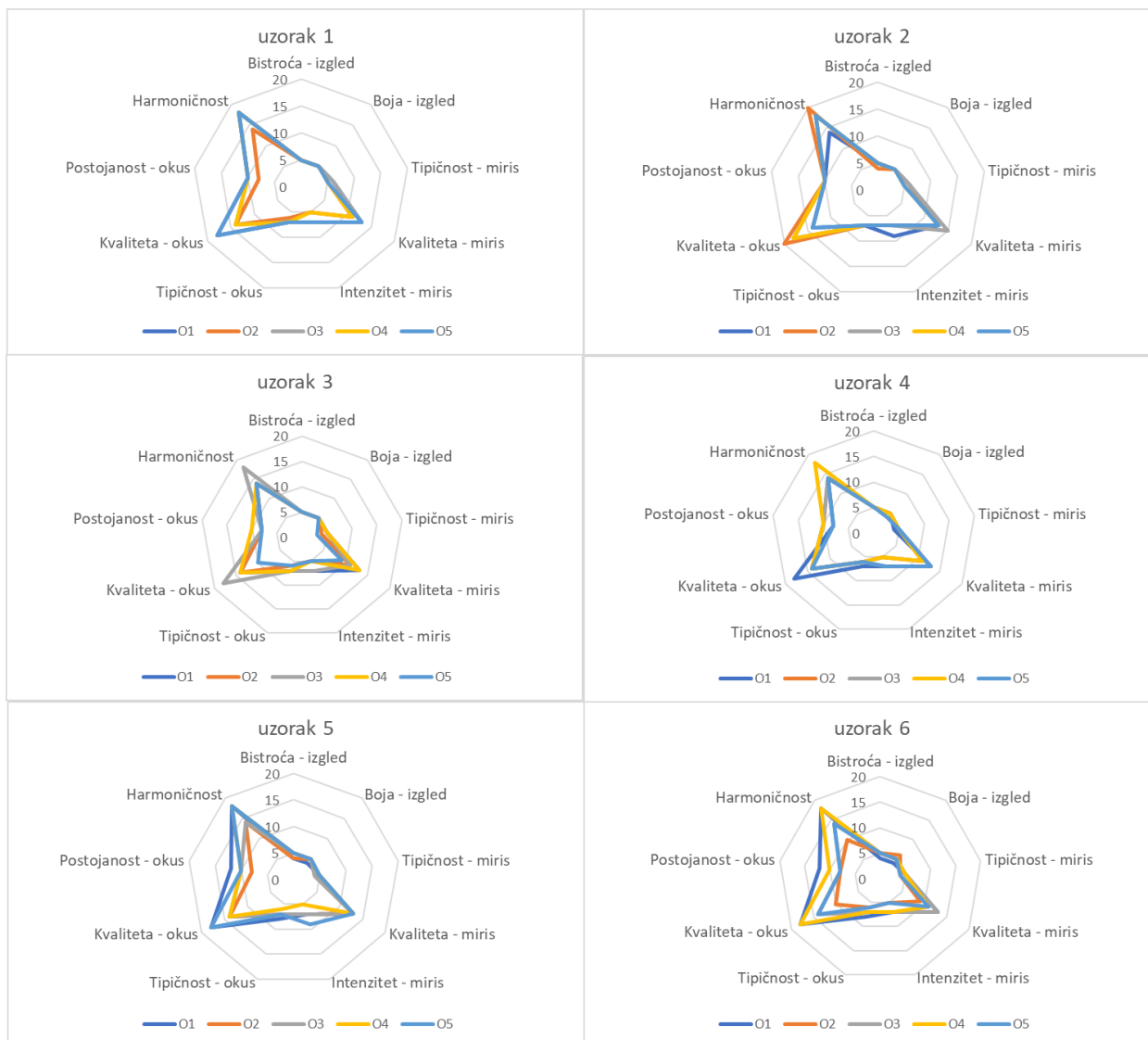
U cilju povezivanja dobivenih senzorskih ocjena s molekularnom razinom ovog proizvoda koristi se senzomika za koju je prvi korak provedba mjerenja koja će dati informacije na molekularnoj razini, a to su NIR spektri, koji su mjereni laboratorijskim i prijenosnim uređajima čiji spektri su prikazani slikama 13 i 14. Sljedeći korak u senzomici je povezivanje NIR spektara sa senzorskim ocjenama primjenom kemometrijskih alata (slike 15 i 16). Za spektre su korištene uobičajene metode predprocesiranja (slika 16) pri kome su utvrđena mjesta dominantne vibracije molekula. Primjenom parcijalne regresije metodom najmanjih kvadrata je proveden postupak modeliranja za predviđanje sadržaja alkohola u gorkim likerima (tablica 2) te potencijal procjene senzorskih svojstava za stručni (tablica 3) i potrošački panel (tablica 4) na osnovu NIR spektara.

4.1. Senzorske ocjene gorkih biljnih likera

Promatrano je devet različitih svojstava uzoraka, koji su ocjenjivani prema pravilniku o senzorskom ocjenjivanju jakih alkoholnih pića te su dva svojstva ocjenjivala izgled (bistroća i boja), po tri svojstva za miris (tipičnost, kvaliteta i intenziteti) i okus (tipičnost, kvaliteta i postojanost) te opći dojam o uzorku, kroz ocjenu harmoničnosti.

4.1.1. Ocjena stručnog panela

Korišteni su radar dijagrami u prikazu ocjene svakog od prethodno navedenog svojstva, za skupinu educiranih panelista (slika 7) te potrošačkog panela (slika 8).



Slika 7. Senzorska ocjena uzoraka gorkog biljnog likera, stručni panel

Svakom senzorskom svojstvu koje se ocjenjuje, pridružen je određeni broj bodova (prema obrascu iz priloga 1). Uzimajući u obzir upute za računanje prosječne ocjene pojedinog uzorka (članak 18, Pravilnik o senzorskom ocjenjivanju jakih alkoholnih pića), konačna ocjena računa se nakon što se odbace najviša i najniža ukupna senzorska ocjena pojedinog uzorka (prema metodi za ocjenjivanje jakih alkoholnih pića Međunarodne organizacije za vinogradarstvo i vinarstvo (OIV) od 100 bodova (OIV metodi) prihvaćenoj u Rezoluciji OIV-a br. 332/A od

2009. godine).

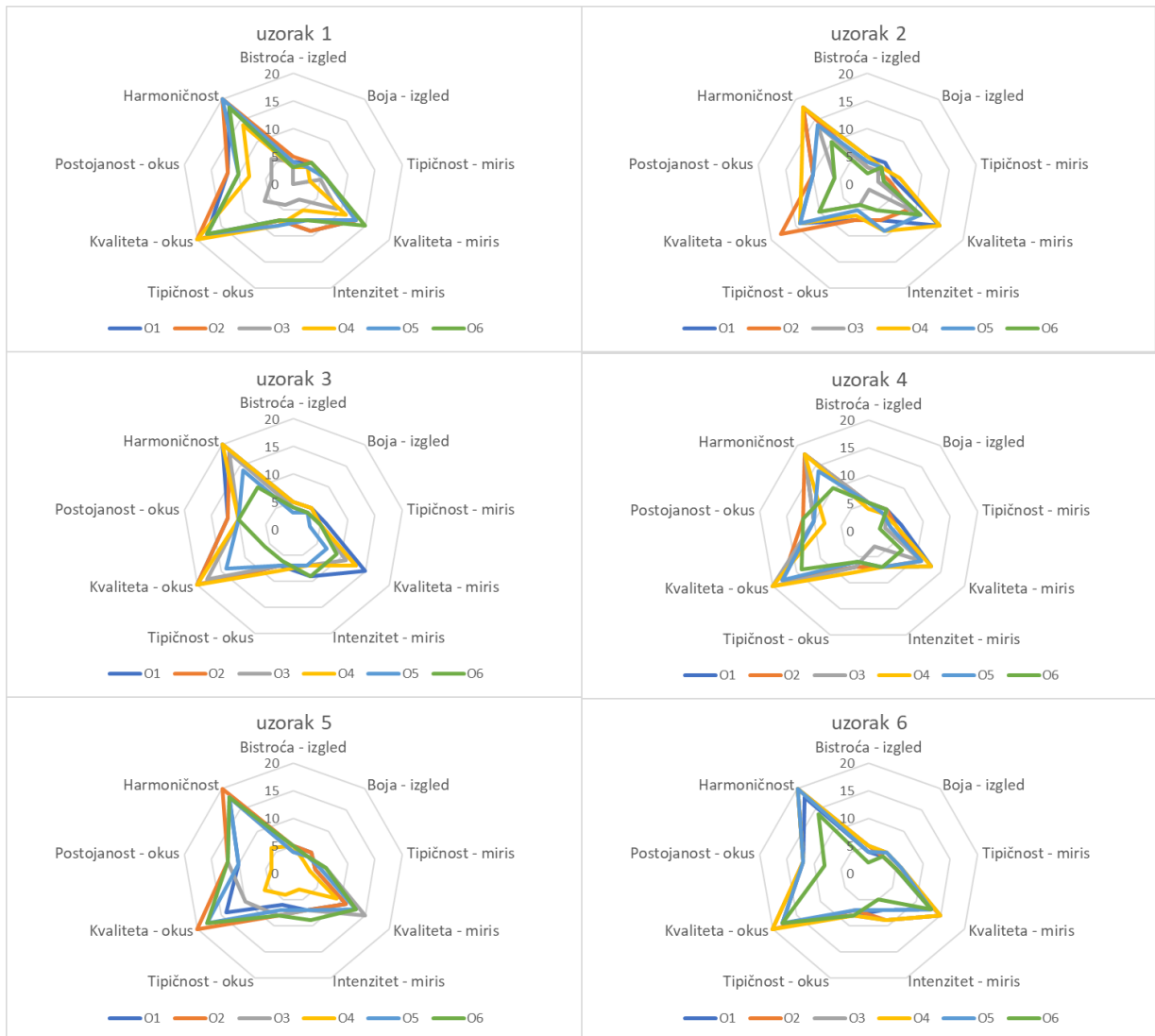
Iz rezultata slike 7 je razvidno zašto je važno navedeno pravilo odbacivanja ekstrema, ali ujedno se vidi i kako je ujednačenost ocjenjivanja bila vrlo dobra za većinu svojstava, osim za karakteristike okusa gdje se u lijevom dijelu paukove mreže uočavaju razlike u ocjeni postojanosti i kvalitete okusa. Ova karakteristika je izražena kod uzorka 6 te omogućava vizualno praćenje sličnosti i razlika u ocjeni svake pojedine karakteristike.

Međutim pri procjeni učinkovitosti senzorskog panela (Mitrić, 2019), za očekivati je razlike, međutim to postaje problem ako su razlike statistički značajne (Lawless i Hildegarde, 2010).

4.1.2. Ocjena potrošačkog panela

Prema istraživanju Chapman i suradnika (2019), ljudska osjetila ne mogu odgovoriti na apsolutni intenzitet podražaja, već na brzinu promjena tog podražaja tijekom jela ili proces pijenja stoga bi idealno bilo senzorski mjeriti intenzitet različitih hlapljivih aktivnih spojeva (aroma) prisutnih u hrani i ili piću.

Moskowitz-a je u dvije studije (Moskowitz, 1996 i 2008) istraživao je li percepcija aroma od strane stručnog panela i krajnjih potrošača statistički značajno različita. Iako je oznaka „stručnjaka“ dodijeljena panelistima koji prolaze kroz formalizirani program edukacije senzoričara, Moskowitz (2008) postavlja pitanje „*je li stručnost isključivo stvar iskustva*“. Takonavodi primjer kušanja vina te nudi dva smjera koji odgovaraju na pitanje „Je li vinski stručnjak jednostavno osoba s velikim iskustvom u kušanju i razgovoru o vinu?“. Prvi smjer tj. mišljenje koje nudi je „upotreba različitih izraza u ocjeni – čini li to osobe nestručnjacima“ (te navodi kao primjer: različiti stručnjaci (ili sudionici), često koriste različite izraze za opisivanje istog vina, osobito ako ti stručnjaci nisu prošli standardiziranu obuku. Drugi smjer koji nudi Moskowitz (2008) postavlja podpitanje „*što ih onda čini stručnjacima?*“, te ističe (Moskowitz, 1996 i 2008) kako je neslaganje u korištenoj terminologiji više odlika potrošača, te se postavlja pitanje „*jesu li onda stručnjaci koji se različito izražavaju ustvari svrstani u kategoriju potrošača?*“. Slijedom navedenih dvojbi i istraživanja koja su pokušala odgovoriti na pitanje značajnosti razlika u senzorskom ocjenjivanju stručnog vs. potrošačkog panela (Ares i Varela, 2017; Ljubić, 2021; Granvogl i Schieberle, 2022), također je u ovom radu analizirana senzorska ocjena gorkih likera od strane potrošačkog panela (slika 8) kojega je voditelj uputio u način ispunjavanja obrasca za senzorsko ocjenjivanje te na testnom uzorku pojasnio što kako ocjenjivati te na taj način „kalibrirao“ potrošački panel.

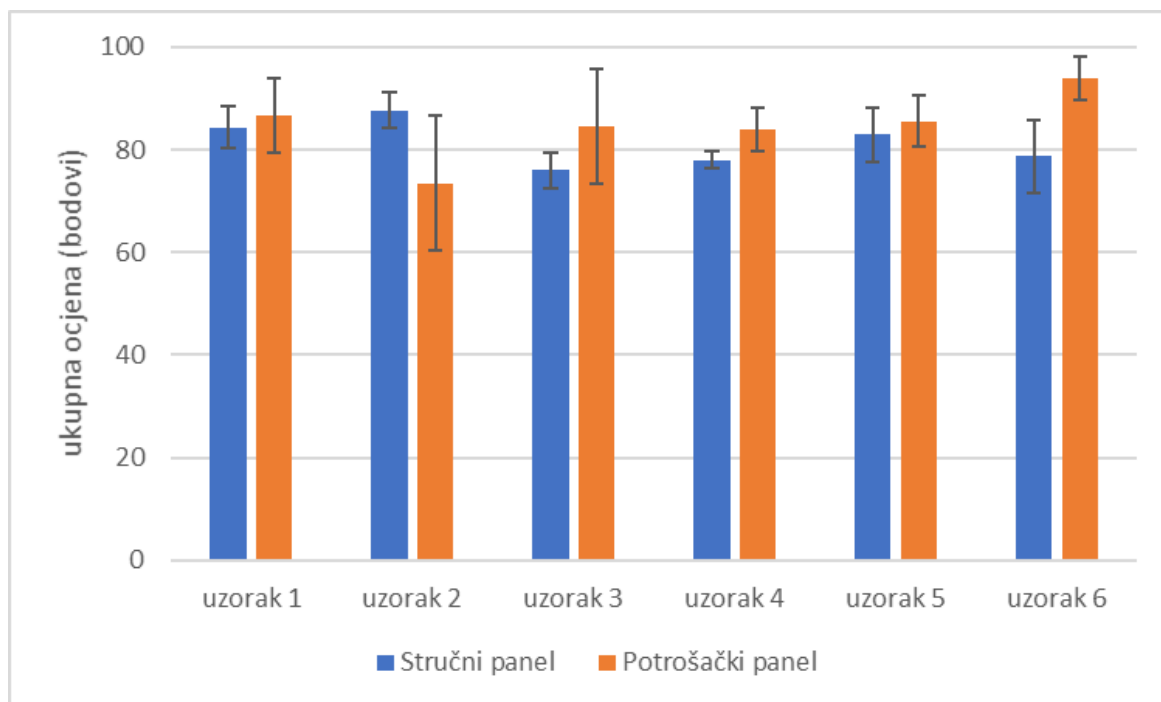


Slika 8. Senzorska ocjena uzoraka gorkog biljnog likera, panel potrošača

Razlike u ekstremima (minimalnoj i maksimalnoj ukupnoj ocjeni) su kod potrošačkog panela znatno veće, a temelje se na vrlo širokom rasponu pojedinačnih svojstava izgleda, mirisa, okusa i harmoničnosti (slika 8, npr. uzorak 1 i uzorak 5). Također su vidljive veće razlike u ocjeni svojstava okusa (postojanost) u odnosu na prethodno utvrđene ocjene od strane senzorskog panela (slika 7), što je ponovno potvrda u prilog navoda iz literature (NN 132/2014, OIV, 2009) kako je za izračun prosječnih vrijednosti nužno odbaciti onaj skup senzorskih ocjena koje su rezultirale minimalnom i maksimalnom ukupnom ocjenom, jer će se time minimizirati pogreška i rasap podataka.

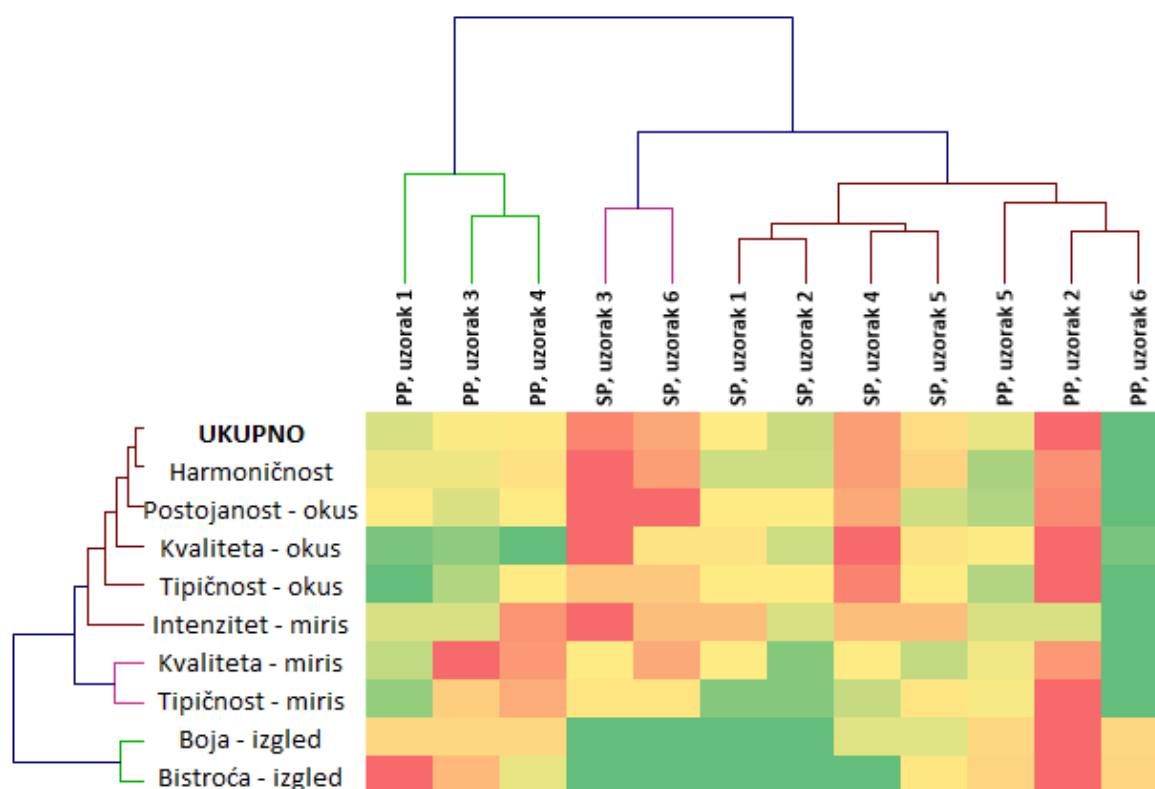
4.1.3. Sličnosti/razlike stručnog i potrošačkog panela

Sljedeći korak je utvrditi jesu li razlike u ocjeni needuciranog potrošačkog panela znatno različite jer pri ocjeni potrošača igra iznimnu ulogu i subjektivnost (Granvogl i Schieberle, 2022). S ciljem utvrđivanja sličnosti i razlika senzorskih ocjena za dvije skupina panelista, izračunate su srednje vrijednosti s pripadnim mjerama raspršenja (korištena standardna devijacija), što je prikazano u slikama 9 i 10.



Slika 9. Usporedba senzorskih ocjena stručnog i potrošačkog panela

Usporedbom ocjena svake promatrane kategorije senzorske ocjene (slika 9), nije utvrđena statistički značajna razlika u ocjenama panelista stručne ili potrošačke skupine, što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima (Ares i Varela, 2017; Ljubić, 2021). Za pet od šest uzoraka je potrošački panel (slika 9) dao veće ocjene od stručnog panela koji je jedino uzorak drugog gorkog biljnog likera ocijenio višom prosječnom ukupnom ocjenom (87,7 bodova vs. 73,5 bodova) od onih dodijeljenih od strane potrošačkog panela. Međutim kako bi se utvrdilo za koja od senzorskih svojstava je veća ili manja razlika za svaki pojedini uzorak, korištena je toplinska mapa (Barton i sur., 2020) koja ukazuje na sličnosti i razlike (bojom) te grupiranje (dendrogrami) uzoraka i panel skupina (slika 10).



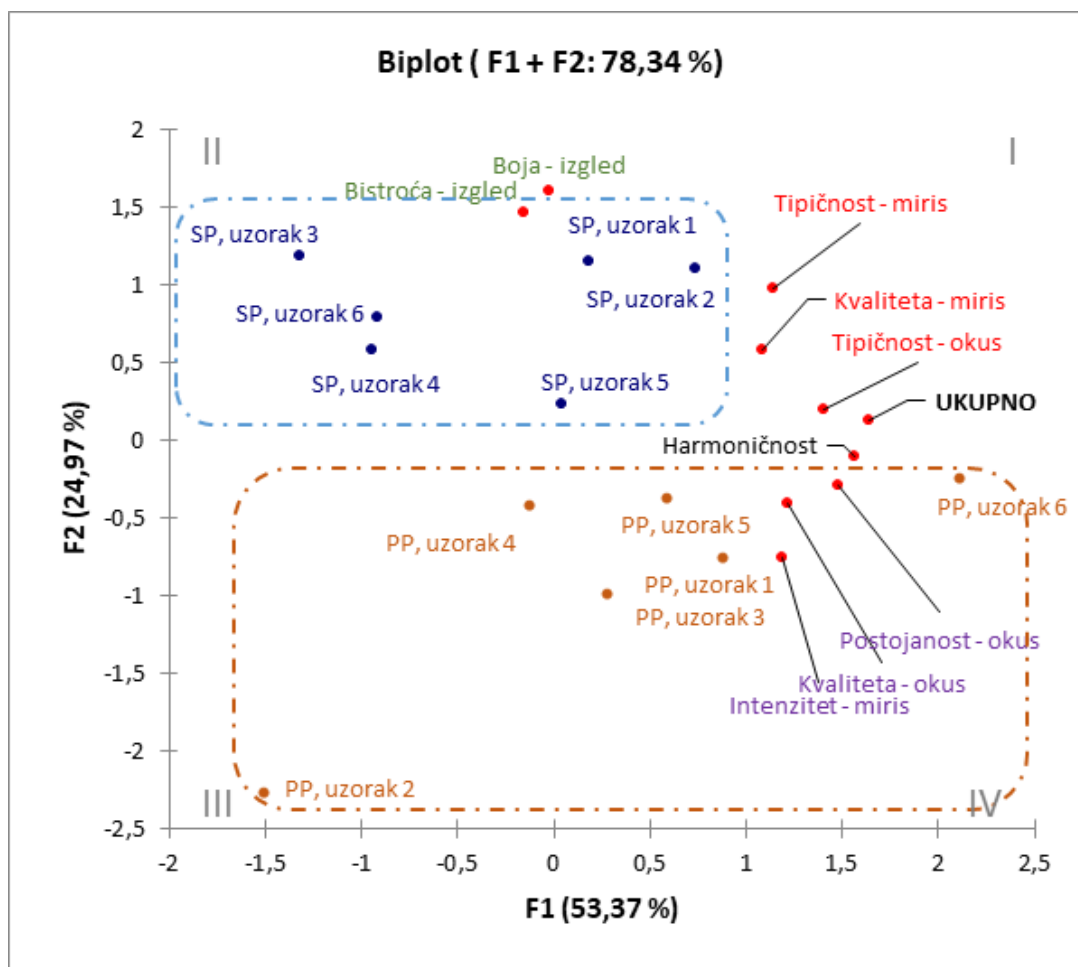
Slika 10. Toplinska mapa sličnosti/razlika ocjena senzorskih karakteristika senzorskog panela (SP) i potrošačkog panela (PP) za šest različitih gorkih biljnih likera.

Toplinska mapa za prosječne ocjene pojedinog uzorka (prema NN 132/2014) omogućava vizualno pratiti sličnosti i razlike u ocjeni svake pojedine karakteristike ocjenjivane za šest uzoraka biljnih likera (Slika 10). Najniže ocjene označene su najtamnijom crvenom te gradacijom preko svjetlijih boja i žute, prikazane su najviše vrijednosti (tamnije zeleno).

Dendrogram raspodjele panelista ukazuje na isprepletenost prosjeka od strane stručnih i potrošačkih panelista, što ukazuje na činjenicu kako nema statistički značajnih razlika u zasebno promatranim svojstvima. Npr. pri ocjeni uzorka 3 je potrošački panel (PP) dao srednje i više ocjene za okusne karakteristike, dok je stručni panel (SP) dao niže ocjene (crveno vs žuto i zeleno područje). Potrošački panel je najniže ocjene za većinu senzorskih karakteristika (osim intenziteta mirisa) dao za uzorak 2 (dominiraju crvene i narančaste boje). Time se potvrđuje potreba edukacije panelista (Mitrić, 2019) radi ujednačavanja ocjena koje su dosta šarolike. Koliko ipak može biti slična senzorska percepcija potrošačkog i senzorskog panela, pokazuje ocjena uzorka 1 koji je prema bojama za promatrane senzorske parametre (PP, uzorak 1) iznimno

sličan onom kod stručnog panela (SP, uzorak 1).

Međutim, kako bi se jasnije uočilo u kojim karakteristikama su ocjene dviju skupine panelista najbližnije i/ili najrazličitije, primijenjena je analiza glavnih komponenta (slika 11). Uokvireni su stručni panelisti koji su se grupirali u prvom i drugom kvadrantu, dok se potrošački panel grupirao u trećem i četvrtom kvadrantu i kod njih je izraženije raspršenje – što je samo još jedna potvrda koliko je važna edukacija za senzorsko ocjenjivanje (Ares i Varela, 2017).



Slika 11. Analiza glavnih komponenta za promatrane senzorske karakteristike ocjenjene od strane senzorskog panela (SP) i potrošačkog panela (PP) za šest različitih gorkih biljnih likera.

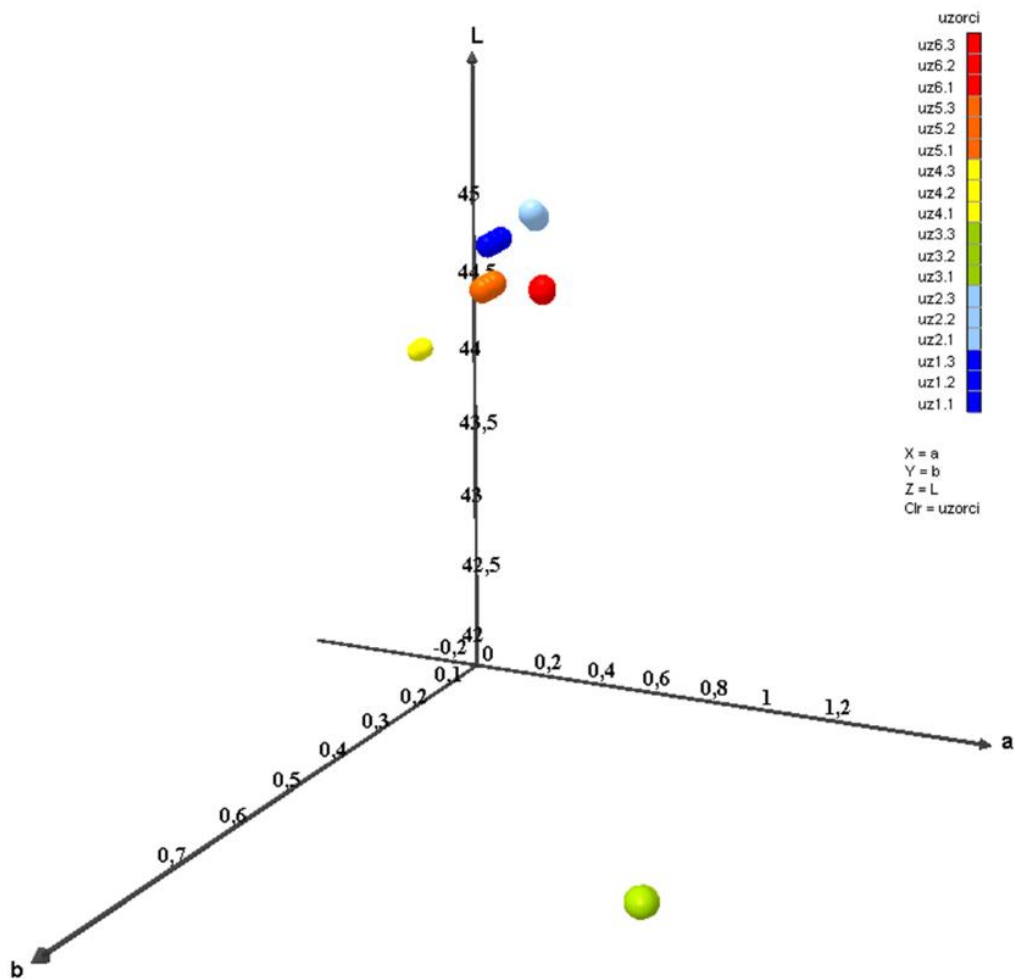
Barton i suradnici (2020) također su mapirali evaluaciju senzorskih svojstava različitih panelista pri ocjeni senzorskih karakteristika bijelog vina. Navedeno mapiranje primijenjeno je u ovom radu primjenom analize glavnih komponenta koja je omogućila uvid u senzorske karakteristike kod kojih su potrošački panelisti bili ujednačeniji u ocjeni, a to su dvije okusne karakteristike (postojanost i kvaliteta) te jedna vezana za miris (intenzitet). Ocjene senzorskih karakteristika

za harmoničnost te ukupna ocjena su kod obje panel skupine bile jednako raspršene, dok su dvije karakteristike izgleda (boja i bistroća) bile gotovo identične kod stručnog panela, a potvrda za navedeno je i ujednačenost boje za navedene karakteristike u slici 10 te standardnim devijacijama prikazanima u slici 9, prikazanih u potpoglavlju 2.1.3. Sličnosti/razlike educiranih panelista vs. krajnji korisnici.

Rasprava o tome trebaju li potrošači ili obučeni paneli provoditi analitičke testove već je privedena kraju budući da je hipoteza da su potrošači sposobni procijeniti senzorske karakteristike proizvoda sve više prihvaćena unutar senzorne znanstvene zajednice. Istraživanja provedena tijekom posljednjeg desetljeća pokazala su da su potrošači odgovarajućim metodologijama u mogućnosti pružiti točne i pouzdane informacije o senzorskim karakteristikama proizvoda (Ares i Varela, 2017).

4.2. Boja gorkih biljnih likera

Pomoću trodimenzionalnog prostora boje (slika 12), u kojem je svaki uzorak biljnog likera označen drugom bojom, razvidno je odstupanje zeleno označenog uzorka (uzorak 3) te žutog uzorka (uzorak 4). Uzorak 4 imao je negativne vrijednosti akromatske osi ($-a^*$) što upućuje na dominaciju zelene boje, dok je uzorak 3 bio tamniji ($L=43,08$) od ostalih (vrijednosti L za ostalih pet uzoraka kretale su se u rasponu od 44,05 (uzorak 4) do 44,86 (uzorak 2)). Parametar $-a$ do a pokazatelj je zastupljenosti zelene ($-a$) do crvene, te jedina negativna vrijednost a^* utvrđena za uzorak 4 ($a=-0,12$) ukazuje na veću zastupljenost zelenog od crvenog, dok su se ostale vrijednosti za parametar a^* kretale od 0,25 (uzorak 1) do 0,64 (uzorak 6). Na kromatskoj osi (b^*) su svi uzorci pozitivni i u rasponu od 0,08 (uzorak 4) do 0,66 (uzorak 3), što je pokazatelj zastupljenije žute nijanse. Pozitivni parametri a^* i b^* su očekivani, obzirom na činjenicu da su navedeni biljni likeri uobičajeno smeđe boje.



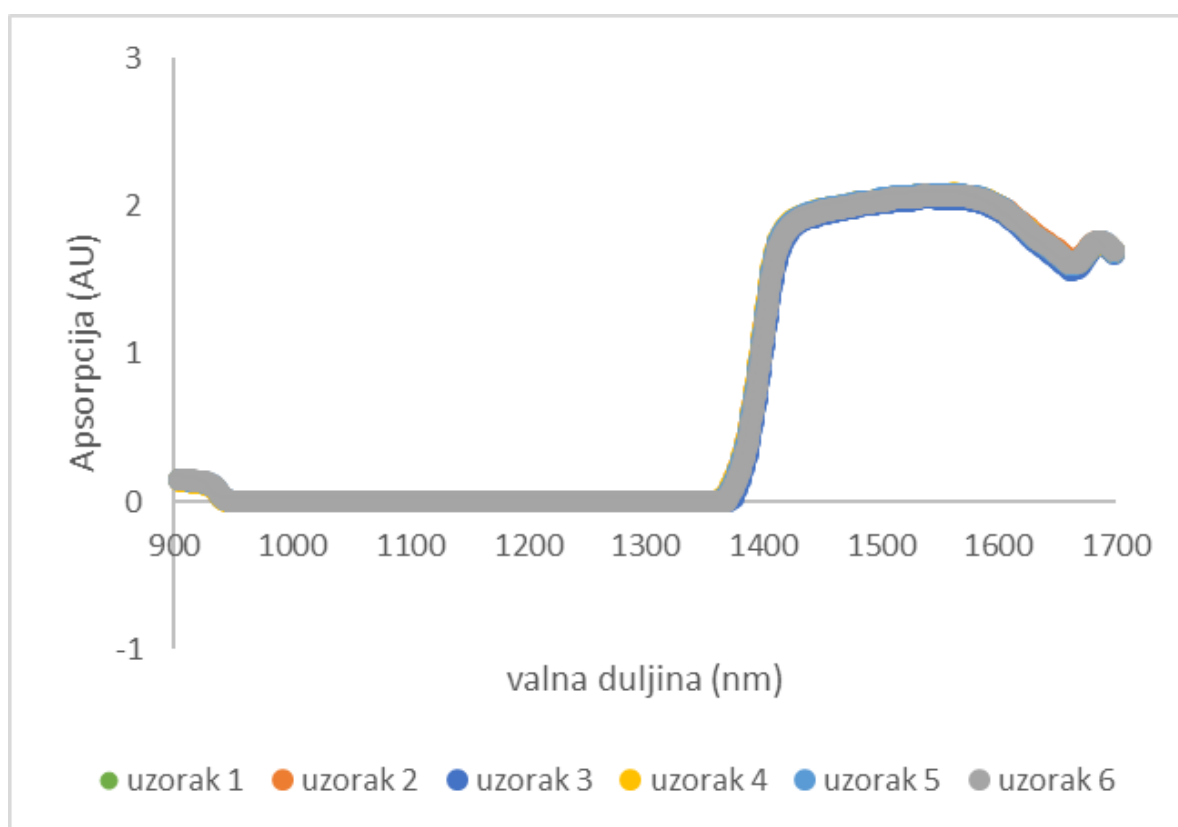
Slika 12. Gorki biljni likereri u trodimenzionalnom prostoru boje.

Kontrola kvalitete svakako se može povezati i sa bojom (Cortés i sur., 2019) te odstupanje zelenog uzorka (uzorak 3) može ukazivati na neke posebnosti ovog gorkog biljnog likera ili na potencijalnu nepravilnost (EU Uredba, 2019), što svakako treba dodatnim metodama ispitati.

4.3. NIR spektri gorkih biljnih likera

Jedna od sveprisutnijih metoda kontrole kvalitete proizvoda je NIR spektroskopija (Barbin i sur., 2014; Kumaravelu i Gopal, 2015; Benković i sur., 2018), stoga slijedi prikaz spektara gorkih biljnih likera mjerenih pomoću dva uređaja (laboratorijskim i prijenosnim). Spektri su mjereni u valnom području 900 do 1700 nm što predstavlja najčešći raspon (Alishahi i sur., 2010) za praćenje određenih poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda.

Slikama 13 i 14 su pokazani spektri za svih 6 uzoraka gorkih biljnih likera. Na osi x se prikazuju valne duljine (koje mogu biti izražene u nanometrима (nm) ili jedinicom cm^{-1} , dok se na osi-y prikazuju jedinice apsorbancije (engl. *Absorbance unit*, AU).



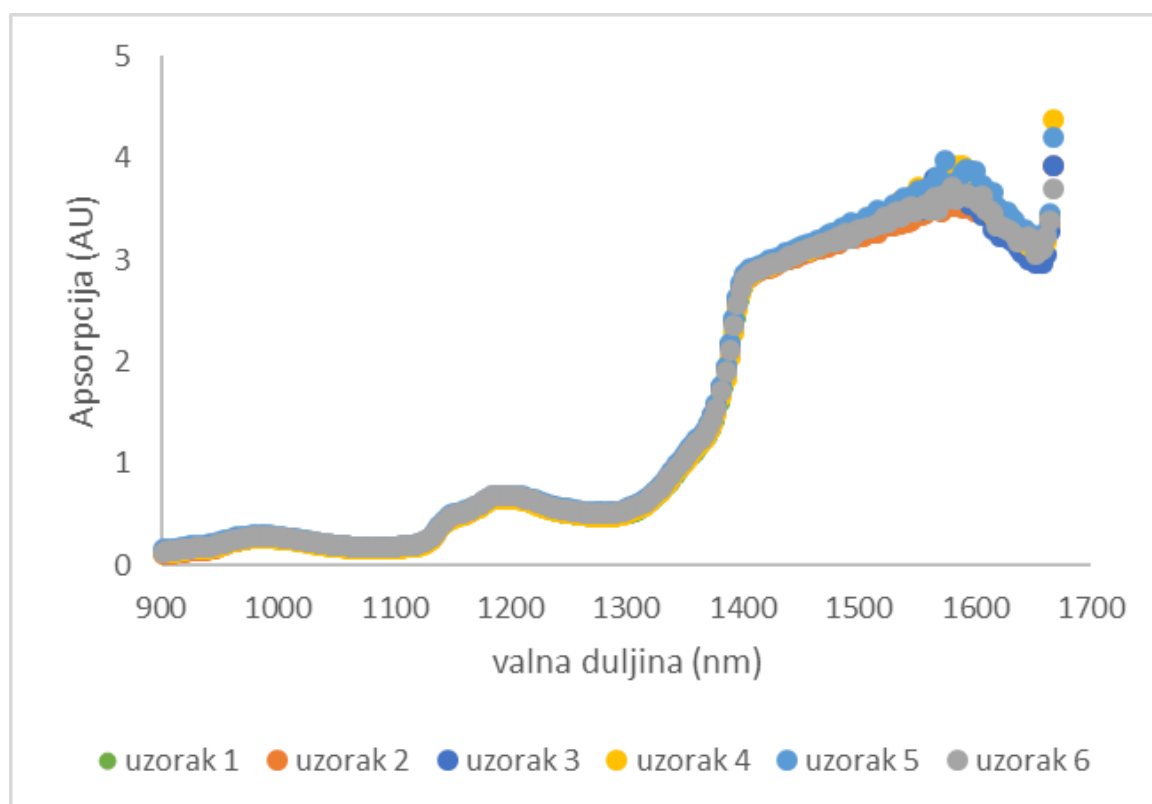
Slika 13. NIR spektri gorkih biljnih likera snimljeni laboratorijskim uređajem.

Mjerno područje oba uređaja (laboratorijski i prijenosni) bilo je u rasponu od 900 nm do 1700 nm, što olakšava usporedbu snimljenih spektara. U navedenom valnom području očekuju se rastezanja u vezama C-H, N-H i O-H, kao i kombinacijama rastezanja i kutnih deformacija

(Spectroscopy, 2011).

Prema NIR spektrima snimanimi neovisno o uređaju (prijenosni ili laboratorijski), razvidan je isti trend i specifični apsorpcijski skokovi u valnom području 900-928 nm i od 1350 nm (slika 13) te kod prijenosnog NIR-a (slika 14) za jedno dodatno područje, a to je od 1150-1225 nm.

O specifičnosti navedenog i povezanosti s aromatičnim svojstvima, alkoholom, a time i senzorskim karakteristikama upućuje korelacijski graf molekularnih vibracija u NIR području (Flickr, 2012).



Slika 14. NIR spektri gorkih biljnih likera snimljeni prijenosnim (mikro) uređajem.

Ključno je pri korištenju različitih uređaja imati ujednačen trend (Moghaddam i sur., 2022) kako bi se mogle utvrditi sličnosti, razlike i povezati NIR spektre s različitim analitičkim ili senzorskim svojstvima, a to je za korištene uzorke svakako uspješno potvrđeno.

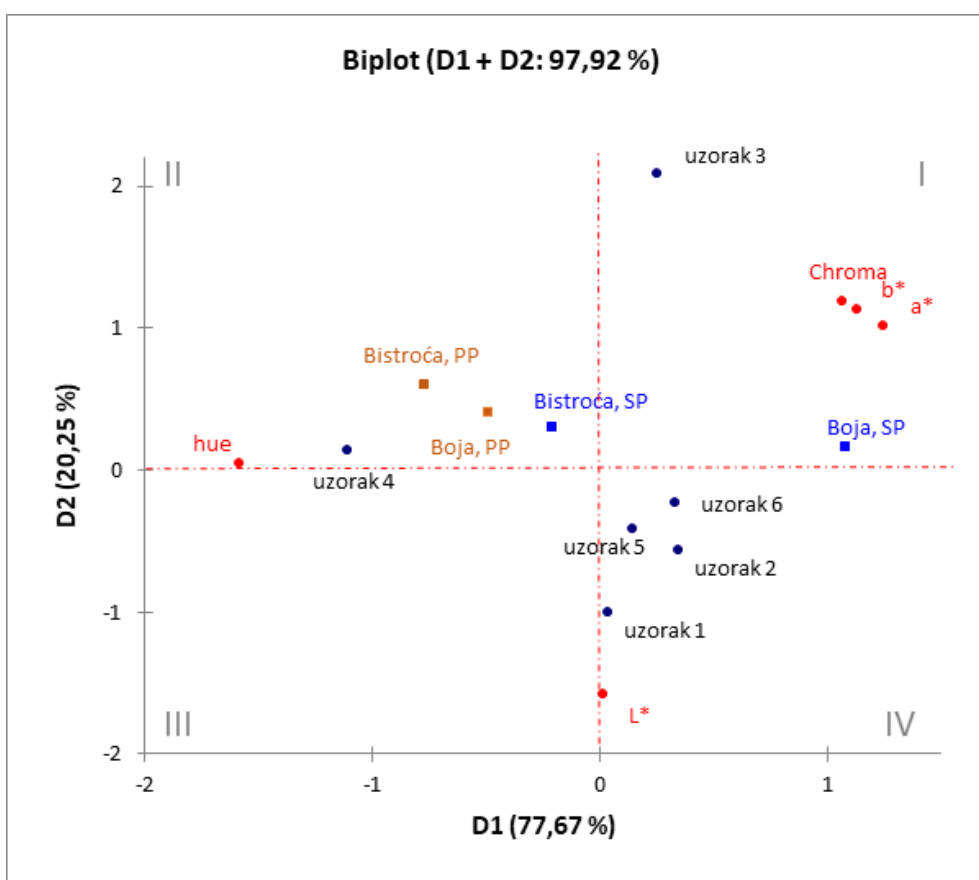
4.4. Modeli procjene senzorskih ocjena na osnovu NIR spektara

Identifikacija i validacija senzorski aktivnih komponenata, tzv. aromatski pristup (engl.

Flavoromic approach) povezan je prvenstveno s okusom i mirisom (Ronningen i sur., 2018), međutim, pitanje je mogu li se mjereni parametri boje povezati sa senzorskim ocjenama boje i bistroće koje su dodijelile stručna i potrošačka panel skupina.

4.4.1. Modeliranje senzorskih ocjena oba panela i boje

Boja je iznimno važan parametar pri senzorskoj analizi te se ocjenjuje kroz karakteristiku izgled. Izdvojene su bistroća i boja iz seta senzorske analize stručnog i potrošačkog panela te su pridružene parametrima boje koji su izmjereni za ocjenjivanih šest uzoraka. Navedena matrica podataka analizirana je PCA metodom (slika 15).



Slika 15. Usporedba mjerenih parametara boje i senzorskih ocjena izgleda (bistroća i boja) stručnog (SP) i potrošačkog panela (PP)

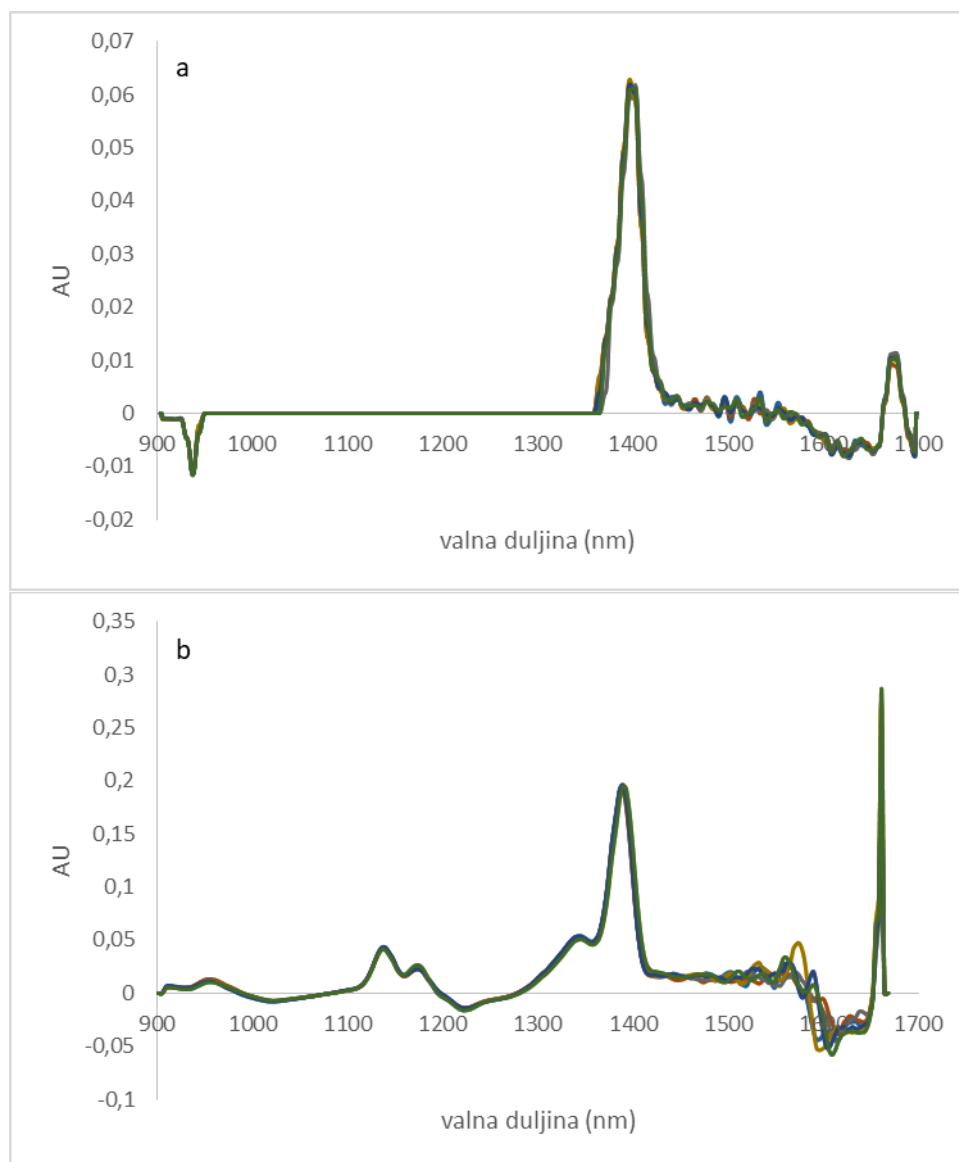
Kod stručnog panela jasno se vidi razlikovanje karakteristika bistroće i boje i to na osnovi parametara b^* , a^* i kromatičnost boje (parametar Chroma), što je pokazatelj i potvrda njihove utreniranosti (Moskowitz, 2008).

Međutim to nije slučaj kod potrošačkog panela, čija se prosudba uvelike veže za ton boje (hue) te su im ocjene bistroće i boje gotovo sinonimi.

Svjetlina (L^*) je parametar koji čini skup za sebe te se ponovno utvrđuje odstupanje uzorka 3, koji se i prema slici 12 izdvojio kao najtamniji uzorak. Tako su boja i bistroća kod potrošačkog panela te bistroća kod stručnog panela u korelaciji s tonom boje gorkih biljnih likera (grupiranje u drugom kvadrantu koordinatnog sustava). Međutim boja stručnog panela je uvelike bila povezana sa kromatičnošću i parametrima boje a^* i b^* , što je ujedno i pokazatelj njihove utreniranosti vizualne percepcije (Popov-Raljić i Laličić-Petronijević, 2009).

4.4.2. Senzomika

S ciljem povezivanja NIR spektara gorkih biljnih likera i pripadnih senzorskih ocjena, spektri su podvrgnuti klasičnim metodama predprocesiranja (Savitzky-Golay umekšavanje i 1. derivacija) kako bi se utvrdile valne duljine ključnih vibracija veza (Barbin i sur., 2014). Tako je prema prilogu 2 vidljivo kako su izražene vibracije u valnom području oko 950 nm, što odgovara regiji drugog overtona vibracija R–OH, 1100-1200 nm (npr. alkoholi, prema prilogu 2), što je prikazano u slici 16.



Slika 16. Predprocesirani spektri snimljeni (a) laboratorijskim i (b) prijenosnim uređajem (Savitzky-Golay (SG) umekšavanje + 1. derivacija SG)

Navedeni specifični spektralni rasponi se koriste za daljnju predikciju udjela alkohola (prema tablici 1) te harmoničnost i ukupnu ocjenu gorkih biljnih likera, te su PLS modeli s pripadnim vrijednostima koeficijenta determinacije (R^2), RSEP (%), RPD i RER vrijednostima prikazani u tablicama 2-4 (te prilogu 3, u tablicama P1 (stručni panel) i P2 (potrošački panel), za laboratorijski i prijenosni NIR uređaj.

Tablica 2. Kalibracijski i validacijski modeli sadržaja alkohola u gorkim biljnim likerima, prema NIR spektrima laboratorijskog i prijenosnog NIR uređaja.

Korišten NIR instrument	R^2_c	RMSE _c	R^2_v	RMSE _v	RSEP(%)	RPD	RER
Laboratorijski	0,999	0,020	0,999	0,022	0,076	>100	>100
Prijenosni	0,998	0,099	0,996	0,197	0,668	17,2	50,7

Udio alkohola (tablica 2) iznimno uspješno je kalibriran i validiran s oba mjerna uređaja te su vrijednosti parametara ocjene modela: R^2_v , RMSE_v, RSEP(%), RPD i RER u rangu kvantitativne primjene (Sun i sur., 2021) jer se od parametara RMSE_v i RSEP(%) očekuju što niže vrijednosti, a od preostalih što više (R^2 što bliži vrijednosti 1), RPD i RER > 4 (Fern, 2002). Dakle jasan je kvalitativan i kvantitativan potencijal primjene NIR spektroskopije u detekciji udjela alkohola u gorkim biljnim likerima, što je očekivano, jer NIR spektar u valnom području 1390 – 1450 nm prati vibracije alkohola (Flickr, 2012).

U istraživanju Pelinkovca, jakog alkoholnog pića iz kategorije biljnih likera (Galić, 2022) utvrđeno je kako u aromatiziranom etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla (proizvedenog u RH) dominira biljka pelin (*Artemisia absinthium* L.), ali često uz dodatak komorača (*Foeniculum vulgare* L.), kadulje (*Salvia officinalis* L.) i/ili mente (*Menta piperita* L.). Dodatak bilja daje aromatični profil koji je karakterističan te dominiraju metoksi-fenoli, ketoni (R_1-CO-R_2), esteri ($RCOOR'$) i ugljikovodici (C-H veze). Međutim kako bi se potvrdila uspješna molekularna sensorika tj. senzomika, ključna je veza arome iz aromatskih spojeva dodanog bilja u liker. Ritthiruangdej i Suwonsichon (2007) su izdvojili okus, miris te naknadni okus kao attribute koje su uspješno povezali s NIR spektroskopijom. Prema tablicama korelacija vrpce NIR spektra s kemijskim spojevima, aromatski spojevi vibriraju pri valnim duljinama 1010-1090 nm te 1420-1510 nm (prilog 2) te je upravo u tim područjima bilo najmanje šumova

u procesiranim spektrima, a rezultati uspješnosti molekularne sensorike (senzomike) za gorke biljne likere, prikazani su u tablici 3 (za stručni panel) i tablici 4 (potrošački panel), za oba korištena NIR uređaja. Valna duljina u bliskoinfracrvenom području koja se povezuje sa saharozom (1777 nm) je izvan raspona korištenih uređaja (RaJalakshmi i sur., 2017),

Tablica 3. Validacijski modeli senzorskih ocjena okusa i mirisa za stručni panel, prema NIR spektrima laboratorijskog i prijenosnog NIR uređaja.

Parametar		Laboratorijski NIR uređaj					Prijenosni NIR uređaj				
		R ² _v	RMSE _v	RSEP(%)	RPD	RER	R ² _v	RMSE _v	RSEP(%)	RPD	RER
Miris	Tipičnost	0,875	0,106	2,1	3,1	6,3	0,983	0,098	2,0	3,3	6,8
	Kvaliteta	0,998	0,030	0,2	23,0	66,7	0,816	0,269	2,1	2,6	7,4
	Intenzitet	0,856	0,146	2,3	2,9	9,1	0,160	0,353	5,6	1,2	3,8
Okus	Tipičnost	0,617	0,220	3,3	1,8	4,5	0,980	0,050	0,7	7,8	20,0
	Kvaliteta	0,999	0,010	0,1	100,4	266,7	0,474	0,665	4,4	1,5	4,0
	Postojanost	0,803	0,327	3,4	2,5	6,1	0,769	0,354	3,7	2,3	5,6

Tablica 4. Validacijski modeli senzorskih ocjena okusa i mirisa za potrošački panel, prema NIR spektrima laboratorijskog i prijenosnog NIR uređaja.

Parametar		Laboratorijski NIR uređaj					Prijenosni NIR uređaj				
		R ² _v	RMSE _v	RSEP(%)	RPD	RER	R ² _v	RMSE _v	RSEP(%)	RPD	RER
Miris	Tipičnost	0,999	0,003	0,1	222,6	603,4	0,974	0,094	2,0	6,8	18,6
	Kvaliteta	0,985	0,126	1,0	9,0	23,8	0,869	0,373	3,0	3,0	8,0
	Intenzitet	0,973	0,095	1,4	6,7	21,1	0,985	0,071	1,0	8,9	28,1
Okus	Tipičnost	0,999	0,011	0,2	61,1	162,0	0,740	0,307	4,4	2,1	5,7
	Kvaliteta	0,603	1,161	6,7	1,7	4,3	0,712	0,989	5,7	2,0	5,1
	Postojanost	0,926	0,180	1,7	5,7	16,6	0,980	0,131	1,3	7,8	22,9

Kod stručnog panela se tipičnosti mirisa i okusa mogu kvantitativno povezati sa NIR spektrima, dok su ostale karakteristike mirisa (kvaliteta i intenzitet) te okusa (kvaliteta i postojanost) povezane na kvalitativnoj razini sa NIR spektrima.

S druge strane, senzomika na nivou potrošačkog panela nije rezultirala niti jednom R² vrijednošću manjom od 0,71 (kvaliteta okusa), čime se potvrđuje bolje slaganje senzorskih svojstava i NIR spektara. Upravo je Moskowitz (1996) opovrgao mišljenje da potrošači nisu u stanju valjano ocijeniti senzorne aspekte proizvoda, a to potvrđuju i novija istraživanja (Worch

i Punter, 2015; Barton i sur., 2020).

Prethodno navedeno opravdava primjenu praćenja strukture gorkih biljnih likera NIR spektroskopijom te se može očekivati i potencijal u povezivanju spektra sa ocjenjenim organoleptičkim svojstvima (tablice 3, 4).

Međutim ostala svojstva koja nisu isključivo vezana za aromu (npr. boja) nisu pokazala značajnu mogućnost kvantitativne predikcije (prilog 3). Tako boja i bistroća, kao karakteristike izgleda koji je ocjenjivan, dobivaju znatno lošiju predikciju ocjene boje od strane potrošačkog panela ($R^2_v = 0,688$) u odnosu na stručni panel ($R^2_v = 0,946$). Harmoničnost te ukupna ocjena su svakako karakteristike koje su osrednje povezane s mjerenim NIR spektrom ($R^2_v = 0,636$ i $R^2_v = 0,583$) za stručni panel, dok je za potrošački panel, povezanost te predikcijski potencijal ocjena harmoničnosti i ukupne ocjene iznimno visok ($R^2_v = 0,958$ i $R^2_v = 0,935$).

Predikcija parametara boje a^* , b^* , C i h na osnovu NIR spektara su ujednačenih vrijednosti kod potrošačkog i stručnog panela (prilog 3, tablice P1 i P2), što je još jedan od argumenata koje Moskowitz ističe u svojim istraživanjima (1996 i 2008), a to je: veća sličnost od očekivanje u senzorskim ocjenama prikupljenih od potrošačkog i stručnog panela.

Potrošači i stručnjaci (obučeni panelisti) imaju različite perspektive i referentne okvire za procjenu proizvoda. Međutim, kombinirane informacije daju "cjelovitu" sliku, pa tako potrošači predstavljaju jedinu populaciju koja može i treba pružiti informacije o preferencijama, dok stručni panel daje tehničke ocjene koje su detaljne i nepristrane (Moskowitz, 2008).

5. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata i provedene rasprave, zaključuje se sljedeće:

1. Provedena je ocjena senzorskih karakteristika šest gorkih biljnih likera primjenom obrasca za senzorsko ocjenjivanje jakih alkoholnih pića s dvije skupine panelista (stručni i potrošački)
2. Maksimalna ukupna ocjena od 100 bodova raspodijeljena je kroz četiri karakteristike (i) izgled, (ii) miris, (iii) okus te (iv) harmoničnost, a njihova zastupljenost u ukupnoj ocjeni iznosi 40 % za okusne karakteristike, 30 % za karakteristike mirisa, 20 % za harmoničnost te 10 % za karakteristike boje.
3. Usporedba srednjih vrijednosti ukupnih ocjena za gorke biljne likere nisu se značajno razlikovale za stručni i potrošački panel ($p < 0,05$)
4. Mjereni parametri boje su ujednačeni za pet uzoraka, a uzorak 3 odstupao je po parametru L (42,08) te je bio najtamniji i imao je dominantniju zastupljenost zelene ($a = 0.12$) od ostalih uzoraka
5. Analizom glavnih komponenata za senzorska svojstva bistrine i boje uzoraka utvrđena je povezanost senzorskih ocjena stručnog panela sa sljedećim parametrima boje: Croma, a^* i b^*
6. Primjenom blisko infracrvene spektroskopije su uspješno snimljeni svi uzorci gorkog biljnog likera, sa dva mjerna uređaja (laboratorijski i prijenosni) što pokazuju ujednačeni trendovi snimljenih spektara
7. Primjenom kemometrije su povezani NIR spektri sa mjerenim parametrima boje, sadržaja alkohola u gorkim biljnim likerima te senzorskim ocjenama dvije skupine panelista (stručni i potrošački)

8. Primjenom kemometrijskog alata parcijalne regresije metodom najmanjih kvadrata uspješno su kalibrirani i validirani NIR spektri sa sadržajem alkohola u gorkim likerima za laboratorijski ($R^2_v = 0,999$; $RMSE_v = 0,022$; $RSEP = 0,08$ %; RPD i $RER > 100$) i prijenosni uređaj ($R^2_v = 0,996$; $RMSE_v = 0,197$; $RSEP = 0,67$ %; $RPD = 17,2$ te $RER > 50$). Za oba uređaja potvrđen je kvalitativan i kvantitativan potencijal.

9. Senzomika ili sensorika na molekularnoj razini, potvrđena je modelima za procjenu mirisnih i okusnih karakteristika stručnog i potrošačkog panela, primjenom snimanja uzoraka sa1 dva NIR uređaja (laboratorijski i prijenosni uređaj). Navedene senzorske karakteristike oba panela su uspješnije validirane na osnovu NIR spektara snimanih laboratorijskim uređajem, međutim prijenosni uređaj nije značajno zaostao, posebice pri procjeni očekivanih senzorskih karakteristika potrošačkog panela (za parametre mirisa i boje su svi parametri imali $R^2_v > 0,999$)

6. LITERATURA

1. Alishahi A, Farahmand H, Prieto N, Cozzolino D (2010) Identification of transgenic foods using NIR spectroscopy: a review. *Spectrochim. Acta A*, **75**, 1–7.
2. Ares G, Varela P (2017) Trained vs. consumer panels for analytical testing: Fueling a long lasting debate in the field. *Food Qual Pref* **61**, 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2016.10.006>
3. ASH BIH (2021) Agencija za sigurnost hrane Bosne i Hercegovine – Smjernice: Analitička kontrola kvalitete i postupci za validaciju metoda za analizu ostataka pesticida u hrani i hrani za životinje, ASH, Mostar.
4. AZO Materials (2023) Near-Infrared Spectroscopy Analysis. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=19837>. Pristupljeno 8. ožujka 2023.
5. Baranowski T, Islam N, Baranowski J, Martin S, Beltran A, Dadabhoy H, Adame SH, Watson K, Thompson D, Cullen KW, Subar A (2012) Comparison of a web-based versus traditional dietary recall among children. *J Am Diet Assoc* **112** (4), 527–532.
6. Barbin DF, de Souza Madureira Felicio AL, Sun D-W, Nixdorf SL, Hirooka EY (2014) Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview, *Food Res Int* **61**, 23-32. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.01.005>.
7. Barbosa S (2021) Food quality: Quality concepts: everything you need to know. <https://www.paripassu.com.br/en/blog/quality-concepts>. Pristupljeno 8. ožujka 2023.
8. Barton A, Hayward L, Richardson CD, McSweeney MB. (2020) Use of different panellists (experienced, trained, consumers and experts) and the projective mapping task to evaluate white wine, *Food Qual Pref* **83**, 103900. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2020.103900>.
9. Benković M, Valinger D, Jurina T, Jurinjak Tušek A, Gajdoš Kljusurić J (2018) Cocoa Powder Drink Mix: The Application of a Non-Invasive NIR Spectroscopy Technique for the Fast In-Line Determination of Mixture Composition // Diversified benefits of cocoa and chocolate / Zayas Espinal, Bonifacia (ur.). New York: Nova Science Publishers, str. 93-114.
10. Calibre (2019) Calibre Control International Ltd: What is nir and how is it used in food testing? <https://www.calibrecontrol.com/news-blog/2019/10/1/what-is-nir-and-how-is->

- it-used-in-food-testing. Pristupljeno 8. ožujka 2023.
11. Chen Q, Jiewen Zhao J, Fang CH, Wang D (2007) Feasibility study on identification of green, black and Oolong teas using near-infrared reflectance spectroscopy based on support vector machine (SVM). *Spectrochim. Acta A* **66** (3), 568–574.
 12. Cortés V, Blasco J, Aleixos N, Cubero S, Talens P (2019) Monitoring strategies for quality control of agricultural products using visible and near-infrared spectroscopy: a review. *Trends Food Sci Technol* **85**, 138–148.
 13. Cozzolino D, Cynkar WU, Shah N, Smith P (2011) Multivariate data analysis applied to spectroscopy: potential application to juice and fruit quality. *Food Res Int* **44** (7), 1888–1896.
 14. Čarapina Zovko I, Đinkić I (2022) Efekti Mirisa i boje proizvoda na atraktivnost kupnje. *SEEJC* **4** (1), 31-43.
 15. EU Uredba (2019) UREDBA (EU) 2019/787 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 17. travnja 2019. o definiranju, opisivanju, prezentiranju i označivanju jakih alkoholnih pića, upotrebi naziva jakih alkoholnih pića u prezentiranju i označivanju drugih prehrambenih proizvoda, zaštiti oznaka zemljopisnog podrijetla za jaka alkoholna pića, upotrebi etilnog alkohola i destilata poljoprivrednog podrijetla u alkoholnim pićima te stavljanju izvan snage Uredbe (EZ) br. 110/2008. *Službeni list Europske unije* L 130/1.
 16. Fern T (2002) Assessing Calibrations: SEP, RPD, RER and R². *NIR news* **13**, 12-13.
 17. Ferreiro-González M, Espada-Bellido E, Guillén-Cueto L, Palma M, Barroso CG, Barbero GF (2018) Rapid quantification of honey adulteration by visible-near infrared spectroscopy combined with chemometrics. *Talanta* **188**, 288-292. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.095>
 18. Filajdić M, Ritz M, Vojnović V (1988) Senzorska analiza mliječnih proizvoda. *Mljekarstvo* **38** (11), 295-301.
 19. Flickr (2012) Spectra-structure correlation chart for the near-infrared region. <https://www.flickr.com/photos/70692523@N03/6949254884>. Pristupljeno 27. travnja, 2023.
 20. Gajdoš Kljusurić J, Jurina T, Valinger D, Benković M, Jurinjak Tušek A (2019) NIR Spectroscopy and Management of Bioactive Components, Antioxidant Activity and Micronutrients in Fruits in Fruit Crops - Diagnosis and Management of Nutrient Constraints (ed. A. K. Srivastava & Chengxiao Hu) Elsevier, str. 95-110.

21. Gajdoš Kljusurić J, Valinger D, Jurinjak Tušek A, Benković M, Jurina T (2017) Application of Near Infrared Spectroscopy (NIRs), PCA and PLS models for the analysis of dried medicinal plants. In: Science with Food: Up-to date Advances on Research and Education Ideas (ur. Méndez-Vilas, A.), Formatex Research Center, Spain.
22. Galić J (2022) Hlapljivi spojevi likera Pelinkovac, Diplomski rad. Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split.
23. Granvogl M, Schieberle P (2022) Chapter Two - The sensomics approach: A useful tool to unravel the genuine aroma blueprint of foods and aroma changes during food processing. *Compr. Anal. Chem.* **96**, 41-68. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2021.10.002>
24. Herceg Z, Bursać Kovačević D, Gajdoš Kljusurić J, Režek Jambrak A, Zorić Z, Dragović-Uzelac V (2016) Gas phase plasma impact on phenolic compounds in pomegranate juice. *Food Chem* **190** (1), 665–672.
25. HunterLab (2008) Insight on Color: CIE L*a*b* Color Scale. Vol. 8, No. 7.
26. ISO (2019) What is Quality. <https://isoupdate.com/resources/what-is-quality/>. Pristupljeno 8. ožujka 2023.
27. Kirch-Leto A (2021) Određivanje kvalitete hrane. Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.
28. Krishi S (2012) Sensory evaluation, importance and terminology. <http://ecoursesonline.iasri.res.in/mod/page/view.php?id=6033>. Pristupljeno 8. ožujka 2023.
29. Kumaravelu C, Gopal A (2015) A review on the applications of near-infrared spectrometer and chemometrics for the agro-food processing industries. U: Technological Innovation in ICT for Agriculture and Rural Development (TIAR), IEEE, str. 8–12.
30. Lawless HT, Hildegarde H (2010) Sensory Evaluation of Food Principles and Practices, 2. izd., Springer, New York.
31. Ljubić M (2021) Analiza učinkovitosti rada panela pri senzorskoj procjeni meda. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb.
32. Martinović T (2017) Odabir najboljih parova vina i čokolade primjenom senzorskih testova. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb.
33. Meilgaard CM, Civille GV, Carr BT (2016) Sensory Evaluation Techniques, 5. izd.,

CRC Press, Boca Raton, Florida.

34. Miloš B, Bensa A (2017) Prediction of soil organic carbon using VIS-NIR spectroscopy: application to Red Mediterranean soils from Croatia. *Eur J Soil Sci* **6** (4), 365–373.
35. Mitrić L (2019) Procjena učinkovitosti senzorskog panela, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb.
36. Moghaddam HN, Tamiji Z, Akbari Lakeh M, Khoshayand MR, Mahmoodi MH (2022) Multivariate analysis of food fraud: A review of NIR based instruments in tandem with chemometrics, *J Food Comp Anal* **107**, 104343, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104343>.
37. Moskovitz HR (1996) Experts versus Consumers: A comparison. *J Sens Stud* **11**, 19-37. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.1996.tb00030.x>
38. Moskowitz HR (2008) Chapter 7: Descriptive Panels/Experts versus Consumers. Viewpoints and Controversies in Sensory Science and Consumer Product Testing, str. 109–123. <https://doi.org/10.1002/9780470385128.ch7>
39. MSCR (2020) Matrix Sciences Consumer Research - Why Use Sensory Analysis? <https://www.contracttesting.com/why-use-sensory-analysis-2/>. Pristupljeno 8. ožujka 2023.
40. OIV (2009) RESOLUTION OIV/CONCOURS 332A/2009 – OIV standard for international wine and spirituous beverages of Vitivinicultural origin competitions. <https://www.oiv.int/public/medias/4661/oiv-concours-332a-2009-en.pdf>. Pristupljeno 13. travnja 2023.
41. Oliveri P, Malegori C, Simonetti R, Casale M (2019) The impact of signal pre-processing on the final interpretation of analytical outcomes—a tutorial. *Anal Chim Acta* **1058**, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.055>.
42. Ishigaki M, Ozaki Y. (2020) Near-infrared spectroscopy and imaging in protein research. In *Vibrational Spectroscopy in Protein Research*; Elsevier: London, UK, str. 143–176.
43. Pérez-Marín DC, Garrido-Varo A (2023) Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics in Food and Agriculture (in *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation*, John Wiley and Sons.
44. Popov-Raljić JV, Laličić-Petronijević JG (2009) Sensory properties and color measurements of dietary chocolates with different compositions during storage for up to 360 days. *Sensors* **9**(3), 1996-2016. <https://doi.org/10.3390/s90301996>

45. RaJalakshmi G, Gopal A, Kumar A, Dinesh Kumar A, (2017) Identification of moisture, glucose, sucrose, fructose region in honey sample using NIR spectroscopy *Third International Conference on Sensing, Signal Processing and Security (ICSSS)*, Chennai, India, 2017, str. 389-391, doi: 10.1109/SSPS.2017.8071625.
46. Ritthiruangdej P, Suwonsichon T (2007) Relationships between NIR Spectra and Sensory Attributes of Thai Commercial Fish Sauces. *Anal Sci* **23**, 809–814. <https://doi.org/10.2116/analsci.23.809>
47. Ronningen I, Miller M, Xia Y, Peterson DG (2018) Identification and Validation of Sensory-Active Compounds from Data-Driven Research: A Flavoromics Approach. *J. Agri. Food Chem.* **66** (10), 2473–2479. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00093>
48. Stone H, Sidel JL (2004) *Sensory Evaluation Practices* (3. izd). Elsevier Academic Press, London, UK.
49. Skov T, Engelsen SB (2013) Chapter 19 Chemometrics, Mass Spectrometry, and Foodomics in Cifuentes, A. *Foodomics: Advanced Mass Spectrometry in Modern Food Science and nutrition*. First Edition, John Wiley & Son, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118537282.ch19>
50. Sokač Cvetnić T, Krog K, Benković M, Jurina T, Valinger D, Radojčić Redovniković I, Gajdoš Kljusurić J, Jurinjak Tušek A. (2023) Application of Near-Infrared Spectroscopy for Monitoring and/or Control of Composting Processes, *Applied Sci* 2023, **13**, 6419. <https://doi.org/10.3390/app13116419>
51. Spectroscopy (2011) *Analytical Vibrational Spectroscopy - NIR, IR, and Raman*. Dostupno na <https://www.spectroscopyonline.com/view/analytical-vibrational-spectroscopy-nir-ir-and-raman> Pristupljeno 15. svibnja 2023.
52. Strgar Kurečić, M (2023) Kontrola boja - od percepcije do mjerenja. Dostupno na http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI.pdf. Pristupljeno 11. travnja 2023.
53. Sun D, Cruz J, Alcalá M, Romero del Castillo R, Sans S, Casals J (2021) Near infrared spectroscopy determination of chemical and sensory properties in tomato. *JNIRS*, **29**, 289-300. <https://doi.org/10.1177/09670335211018759>
54. Šarić S (2020) Procjena učinkovitosti senzorskog panela – natjecanje Zzzagimed 2020. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb.
55. Šola HM, Gajdoš Kljusurić J, Rončević I (2022) The impact of bio-label on the decision-

- making behavior. *Frontiers in Sustainable Food Systems* **6**, 1002521. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2022.1002521>
56. TUM (2023) Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und molekulare Sensorik, TUM School of Life Sciences, Technische Universität München – Sensomics. <https://www.molekulare-sensorik.de/index.php?id=58>. Pristupljeno 11. travnja 2023.
57. Vahčić N, Hruškar M, Marković K (2000) Metoda kvantitativne deskriptivne analize u senzorskoj procjeni jogurta. *Mljekarstvo* **50** (4) 279-296.
58. Vrzal T, Olšovská J (2019) Sensomics – basic principles and practice. *Kvasný průmysl* **65**, 166–173. <https://doi.org/10.18832/kp2019.65.166>
59. Watts BM, Ylimaki GL, Jeffery LE, Elias LG (1989) Basic Sensory Methods for Food Evaluation. International Development Research Center, Ottawa, 60-63.
60. Worch T, Punter PH. (2015) Chapter 14: Ideal profiling as a sensory profiling technique, u *Rapid Sensory Profiling Techniques* (ur. Delarue J, Lowlor JB, Rogeaux M), Woodhead Publishing, str. 307-3332. <https://doi.org/10.1533/9781782422587.2.307>.

7. PRILOG

Prilog 1. Primjer korištenog obrasca za ocjenjivanje (NN 132/2014)

OBRAZAC ZA SENZORSKO OCJENJIVANJE

Ocjenjivač	br.	Uzorak	br.	Kategorija	br.
------------	-----	--------	-----	------------	-----

		Odlično +	Vrlo dobro	Dobro	Zadovoljava	Neprihvatljivo -	Primjedbe
Izgled	Bistroća	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (4)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (1)	
	Boja	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (4)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (2)	<input type="checkbox"/> (1)	
Miris	Tipičnost	<input type="checkbox"/> (6)	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (4)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (2)	
	Kvaliteta	<input type="checkbox"/> (15)	<input type="checkbox"/> (13)	<input type="checkbox"/> (11)	<input type="checkbox"/> (9)	<input type="checkbox"/> (7)	
	Intenzitet	<input type="checkbox"/> (9)	<input type="checkbox"/> (7)	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (1)	
Okus	Tipičnost	<input type="checkbox"/> (8)	<input type="checkbox"/> (7)	<input type="checkbox"/> (6)	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (4)	
	Kvaliteta	<input type="checkbox"/> (20)	<input type="checkbox"/> (18)	<input type="checkbox"/> (14)	<input type="checkbox"/> (10)	<input type="checkbox"/> (6)	
	Postojanost	<input type="checkbox"/> (12)	<input type="checkbox"/> (10)	<input type="checkbox"/> (8)	<input type="checkbox"/> (6)	<input type="checkbox"/> (4)	
Harmoničnost - opći dojam		<input type="checkbox"/> (20)	<input type="checkbox"/> (18)	<input type="checkbox"/> (14)	<input type="checkbox"/> (10)	<input type="checkbox"/> (6)	

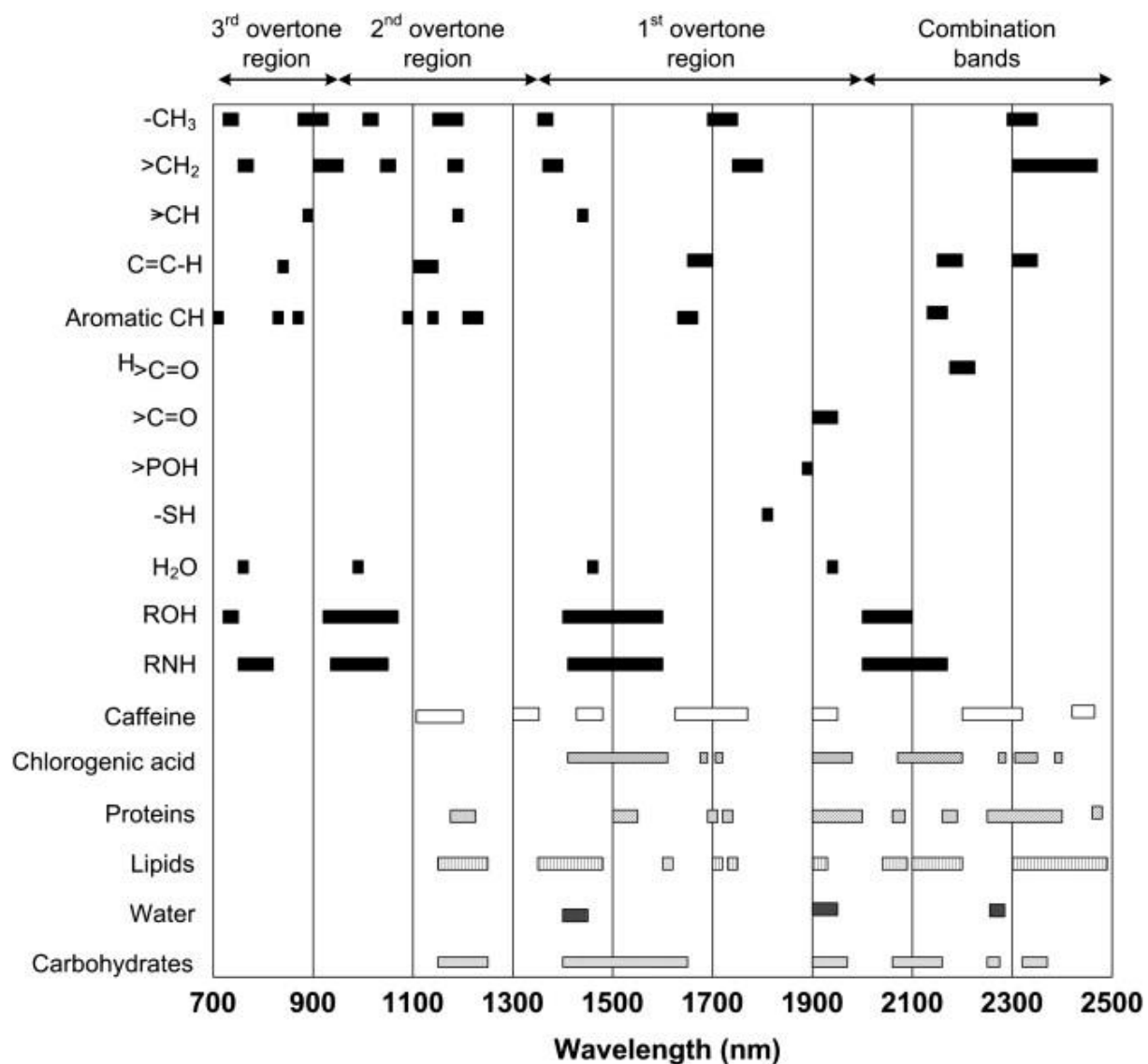
Ukupno	+	+	+	+	+	
--------	---	---	---	---	---	--

Isključeno zbog velikog nedostatka						0
------------------------------------	--	--	--	--	--	---

Potpis ocjenjivača

Potpis predsjednika Komisije za ocjenjivanje

Prilog 2. Apsorpcijske vrpce NIR spektra (Barbin i sur., 2014)



Prilog 3. Validacijski modeli senzorskih ocjena (osim okusa i mirisa) i boje, prema NIR spektrima laboratorijskog i prijenosnog NIR uređaja.

Tablica P1. Validacijski modeli za stručni panel

Parametar		Laboratorijski NIR uređaj					Prijenosni NIR uređaj				
		R ² _v	RMSE _v	RSEP(%)	RPD	RER	R ² _v	RMSE _v	RSEP(%)	RPD	RER
Izgled	Bistroća	0,477	0,090	1,8	1,5	3,7	0,955	0,026	0,5	5,2	12,6
	Boja	0,989	0,017	0,3	10,4	20,2	0,946	0,037	0,7	4,7	9,1
Harmoničnost		0,989	0,152	0,9	10,6	26,2	0,636	0,890	5,5	1,8	4,5
Uk. ocjena		0,993	0,346	0,4	12,8	33,7	0,583	2,616	3,2	1,7	4,5
Parametri boje	L*	0,994	0,072	0,2	14,5	38,8	0,232	0,830	1,9	1,2	3,3
	a*	0,926	0,104	21,5	4,0	12,0	0,771	0,183	37,7	2,3	6,8
	b*	0,927	0,049	14,7	4,1	11,6	0,774	0,087	26,0	2,3	6,6
	C	0,965	0,070	11,1	5,8	16,5	0,731	0,191	30,6	2,1	6,0
	h	0,697	23,081	44,5	2,0	5,0	0,988	4,593	8,8	10,0	25,2

Tablica P2. Validacijski modeli za potrošački panel

Parametar		Laboratorijski NIR uređaj					Prijenosni NIR uređaj				
		R ² _v	RMSE _v	RSEP(%)	RPD	RER	R ² _v	RMSE _v	RSEP(%)	RPD	RER
Izgled	Bistroća	0,994	0,039	0,9	14,0	32,3	0,978	0,073	1,8	7,4	17,1
	Boja	0,999	0,006	0,1	36,5	89,3	0,688	0,104	2,4	2,0	4,8
Harmoničnost		0,959	0,280	1,6	5,4	16,1	0,958	0,286	1,6	5,3	15,8
Uk. ocjena		0,994	0,455	0,5	14,5	45,0	0,935	1,540	1,8	4,3	13,3
Parametri boje	L*	0,937	0,238	0,5	4,4	11,7	0,186	0,855	1,9	1,2	3,3
	a*	0,990	0,037	7,7	11,2	33,4	0,780	0,179	37,0	2,3	7,0
	b*	0,975	0,029	8,6	6,9	19,9	0,772	0,088	26,1	2,3	6,6
	C	0,998	0,016	2,6	24,9	71,0	0,728	0,192	30,7	2,1	6,0
	h	0,862	15,574	30,0	3,0	7,4	0,996	2,558	4,9	18,0	45,3

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, Luka Ćorić, izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Vlastoručni potpis