

ZASTOSOWANIE METOD CHEMOMETRYCZNYCH DO WOLTAMPEROMETRYCZNEGO PROFILOWANIA ŻYWNOŚCI

APPLICATION OF CHEMOMETRIC METHODS FOR VOLTAMMETRIC PROFILING OF FOOD

**Szymon Wójcik^{1,*}, Filip Ciepela²,
Bogusław Baś², Małgorzata Jakubowska²**

¹*Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
ul. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

²*Katedra Chemii Analitycznej i Biochemii,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
ul. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

*e-mail: szwojcik@agh.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wstęp

1. Wprowadzenie teoretyczne
 - 1.1. Woltamperometryczny elektroniczny język
 - 1.2. Profilowanie żywności
2. Elektrody pracujące
 - 2.1. Wieloelektrodowy czujnik woltamperometryczny
 - 2.2. Metaliczne elektrody czterodyskowe
 - 2.3. Elektrody pastowe
3. Procedura pomiarowa
4. Obiekty badań i rezultaty
 - 4.1. Profilowanie napojów alkoholowych z wykorzystaniem czujnika wieloelektrodowego oraz czterodyskowej elektrody irydowej
 - 4.2. Profilowanie soków jabłkowych z wykorzystaniem czterodyskowej elektrody irydowej
 - 4.3. Profilowanie miodów z wykorzystaniem czterodyskowej elektrody metalicznej oraz strategii computer vision
 - 4.4. Profilowanie napojów izotonicznych z wykorzystaniem czterodyskowych elektrod metalicznych oraz metaliczno - węglowych
 - 4.5. Profilowanie napojów roślinnych z wykorzystaniem piceinowej elektrody pastowej

Podsumowanie i wnioski

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Szymon Wójcik jest absolwentem Akademii Górniczo – Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. W 2023 roku uzyskał tytuł doktora chemii, przedstawiając dysertację na temat nowych sensorów voltamperometrycznych i strategii uczenia maszynowego oraz głębokiego uczenia maszynowego do profilowania lokalnych produktów spożywczych. Oprócz zagadnień związanych z szeroko pojętym uczeniem maszynowym interesuje się także wykorzystaniem metod elektrochemicznych oraz spektroskopowych w chemii żywności. Jest autorem i współautorem wielu publikacji o zasięgu międzynarodowym.



<https://orcid.org/0000-0003-3124-3067>

Dr inż. Filip Ciepela jest absolwentem Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. W 2012 roku obronił pracę doktorską uzyskując doktorat z nauk chemicznych. Obecnie pracuje w Katedrze Chemii Analitycznej i Biochemii Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, gdzie prowadzi badania głównie z przetwarzania i analizy sygnałów uzyskiwanych w wyniku pomiarów chemicznych, biochemicznych oraz obrazów. Specjalizuje się w zastosowaniu głębokich sieci neuronowych.



<https://orcid.org/0000-0001-7640-9169>

Prof. dr hab. inż. Bogusław Baś jest kierownikiem Katedry Chemii Analitycznej i Biochemii na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Jednocześnie pełni funkcję wiceprzewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny „Nauki Chemiczne” na AGH oraz wiceprzewodniczącego (z wyboru) Komitetu Chemii Analitycznej PAN i przewodniczącego zespołu Elektroanalizy KChA PAN. Tytuł profesora uzyskał w 2018 roku. W badaniach naukowych koncentruje się na projektowaniu, wytwarzaniu oraz aplikacji makro- i mikroczipów elektrochemicznych w elektroanalizie chemicznej próbek przemysłowych, środowiskowych i biologicznych. Projektował aparaturę badawczą, kontrolno-pomiarową i dydaktyczną, w tym potencjostaty oraz systemy przemysłowej i klinicznej analizy procesowej wdrożone do produkcji seryjnej m.in. przez firmę mtm-anko. Kierownik i wykonawca wielu projektów naukowo-badawczych finansowanych przez KBN, NCN, NCBiR i MNiSW. Współautor blisko 100 publikacji w czasopismach z bazy JCR, kilkudziesięciu rozdziałów w monografiach oraz 11 udzielonych patentów.



<https://orcid.org/0000-0002-5129-2942>

Prof. dr hab. Małgorzata Jakubowska jest absolwentem Wydziału Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie automatyka i robotyka uzyskała w roku 1999, doktora habilitowanego w dyscyplinie nauk chemicznych w roku 2007, zaś tytuł profesora w roku 2022. Obecnie pracuje w Katedrze Chemii Analitycznej i Biochemii Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Jej zainteresowania naukowe obejmują głównie zastosowania metod uczenia maszynowego w chemii analitycznej oraz inżynierii biomedycznej, a także zagadnienia przetwarzania sygnałów.



<https://orcid.org/0000-0002-0192-4083>

ABSTRACT

The development of society and the rise in consumer awareness generate the need for rapid and precise analysis of food products to ensure their high quality. Consumers are increasingly paying attention to the origin, composition, and production processes of food. Heightened competition among producers and rising production costs lead to serious challenges, such as food product adulteration to lower prices and maximize profits.

This study presents results of analysis of a wide range of food products, including wines, whiskies, apple juices, honey, isotonic drinks, and plant-based milks. The research focused on profiling these samples and identifying potential issues, such as the presence of undesirable additives. The registration of voltammetric profiles was made possible through the use of modern working electrodes.

As a result of the conducted research, several innovative methods were developed, combining chemical analysis and machine learning strategies that effectively address the identified research problems. Research plans were created to detect adulteration in apple juices and honeys, and predictive models regarding the aging of young wines were defined. Procedures for profiling products such as wines, whiskies, honeys, isotonic drinks, and plant-based milks were also designed. For each of these procedures, a multi-stage optimization of voltammetric profile registration parameters was carried out, and the obtained data underwent advanced signal processing to ensure the highest possible quality of results.

Keywords: food profiling, voltammetric profiling, machine learning, deep machine learning, chemometrics, voltammetric electronic tongue

Słowa kluczowe: profilowanie żywności, uczenie maszynowe, głębokie uczenie maszynowe, chemometria, woltamperometryczny elektroniczny język

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ATLD	– Naprzemienny rozkład trójliniowy
CWT	– Ciągła transformacja falkowa
DNN	– Głębokie sieci neuronowe
DPV	– Woltamperometria impulsowa różnicowa
DSSWV	– Podwójnie próbkowana woltamperometria fali prostokątnej
iPLS	– Metoda przedziałowa częściowych najmniejszych kwadratów
PCA	– Analiza głównych składowych
PCR	– Regresja głównych składowych
PLS	– Metoda częściowych najmniejszych kwadratów
PtDE	– Platynowa elektroda dyskowa
q-DIrE	– Czterodyskowa elektroda irydowa
q-DIrGCE	– Czterodyskowa elektroda irydowo - węglowa
q-DIrPtE	– Czterodyskowa elektroda irydowo – platynowa
q-DPtE	– Czterodyskowa elektroda platynowa
q-DPtGCE	– Czterodyskowa elektroda platynowo - węglowa
SVR	– Maszyna wektorów wspierających w wariacie regresyjnym
VET	– Woltamperometryczny elektroniczny język

WSTĘP

Chemia, obok fizyki, stanowi jedną z kluczowych dyscyplin w obszarze nauk ścisłych i przyrodniczych, tworząc fundament dla innych gałęzi wiedzy. Początkowo badania chemiczne koncentrowały się na analizie składu i właściwości materii, jednak w miarę rozwoju nauki nastąpiła ekspansja różnych działów chemii. Jedną z nich jest chemia analityczna, która współcześnie korzysta z szerokiego spektrum metod instrumentalnych opartych na zasadach fizykochemicznych do badania materii.

W ramach tych metod wyniki analizy chemicznej najczęściej przyjmują formę jednowymiarowego sygnału, który definiuje się jako pomiar wielkości fizycznej (np. prądu, potencjału, masy lub objętości) w funkcji innej zmiennej. Najczęściej zmienną tą jest czas, jednak może to być również długość fali bądź napięcie [1]. Wraz z rosnącą złożonością uzyskiwanych wyników, konieczne stało się zastosowanie metod wielowymiarowych. Integracja narzędzi statystycznych i matematycznych w analizie danych chemicznych przyczyniła się do powstania nowej dyscypliny – chemometrii. Jej celem jest optymalizacja procedur pomiarowych w celu maksymalizacji informacji uzyskiwanych z danych pomiarowych [2,3].

Metody chemometryczne są również stosowane w klasyfikacji próbek na podstawie sygnałów analitycznych lub profili stężeń. W kontekście analizy żywności umożliwiają one m.in. rozróżnienie produktów oryginalnych od sfałszowanych oraz ich klasyfikację ze względu na typ czy pochodzenie. Pomimo dynamicznego wzrostu liczby publikacji dotyczących zastosowania uczenia maszynowego w chemii, wyzwania związane z dostępnością i odtwarzalnością wyników pozostają w dalszym ciągu przedmiotem zainteresowania [4].

1. Wprowadzenie teoretyczne

Znaczący wzrost świadomości konsumentów dotyczący jakości oraz pochodzenia produktów spożywczych, wpłynął na zmianę preferencji zakupowych, szczególnie w kontekście rynku lokalnego. Konsumenty coraz częściej decydują się na wybór lokalnych produktów, rezygnując z importowanych odpowiedników. Problem autentyczności i kontroli pochodzenia żywności stał się istotnym zagadnieniem zarówno dla producentów, jak i dla badaczy, stawiając nowe wyzwania w zakresie analityki chemicznej.

Z tego względu trwają intensywne poszukiwania metod charakteryzujących się niskimi kosztami, prostotą i wysoką efektywnością, które mogłyby sprostać wymaganiom rynku. W aktualnej literaturze zauważa się wzrost zainteresowania technikami elektrochemicznymi oraz metodami chemometrycznymi, które wydają się obiecującym narzędziem do rozwiązywania problemów związanych z identyfikacją pochodzenia i autentyczności żywności.

1.1. Voltamperometryczny elektroniczny język

Rozwój voltamperometrii w kierunku tworzenia nowych sensorów doprowadził do opracowania voltamperometrycznego elektronicznego języka (VET, ang. Voltammetric Electronic Tongue), który pełni rolę czujnika umożliwiającego ocenę składu próbki oraz pozyskiwanie jej profili elektrochemicznych [5,6]. Koncepcja VET opiera się na zasadach elektronicznego nosa, który służy do detekcji zapachów w próbkach gazowych oraz elektronicznego języka, stosowanego w próbkach ciekłych, mającego na celu odwzorowanie ludzkich zmysłów węchu i smaku przy użyciu metod analitycznych i chemometrycznych [7–9]. Konstrukcja VET bazuje na systemie czujników o niskiej selektywności, które generują wielowymiarowe dane, dostarczając wszechstronnych informacji o badanych próbkach.

Pod względem statystycznym sygnał voltamperometryczny stanowi wektor złożony z wielu punktów pomiarowych (np. próbek prądu). Dzięki zastosowaniu szerokiego okna pomiarowego można jednocześnie analizować różne składniki aktywne elektrochemicznie zawarte w roztworze. Taki voltamperogram stanowi unikalny odcisk palca próbki, co czyni VET wszechstronnym narzędziem w monitoringu środowiskowym, analizie żywności oraz w badaniach biomedycznych i farmaceutycznych.

Elektrody pracujące w systemach VET dostarczają informacji o reakcjach redoks zachodzących w roztworze. Parametry pomiaru mogą być modyfikowane poprzez zmianę okna potencjałów, elektrody pracującej, środowiska pomiarowego czy techniki analitycznej. W przypadku złożonych matryc, zawierających mieszaniny związków elektrochemicznie aktywnych, selektywność systemu może być niewystarczająca, co utrudnia rozdzielenie pojedynczych składników. Niemniej jednak, voltamperogramy tego typu zawierają cenne informacje analityczne, które mogą być wyodrębniane za pomocą metod analizy wielowymiarowej [10,11].

1.2. Profilowanie żywności

Profilowanie żywności jest procesem mającym na celu opracowanie systemów gwarantujących wysoką jakość produktów spożywczych oferowanych konsumentom. Pojęcie to jest ściśle związane z problematyką fałszowania żywności [12]. Współcześni konsumenci wykazują coraz większą świadomość i staranność w wyborze produktów spożywczych, co wyraża się m.in. w dokładnej analizie ich etykiet [13]. Coraz częściej preferowane są produkty pochodzenia naturalnego, pozbawione sztucznych dodatków. Wzrost świadomości społecznej w tym zakresie odgrywa istotną rolę [14], co znajduje również odzwierciedlenie w rosnącej liczbie badań dotyczących wpływu wysoko przetworzonej żywności na zdrowie człowieka [15–17].

W profilowaniu żywności stosuje się szeroki wachlarz technik analizy chemicznej, wspieranych przez różnorodne metody chemometryczne, co umożliwia budowanie skutecznych modeli analitycznych [18–20]. Jedną z najczęściej wykorzystywanych

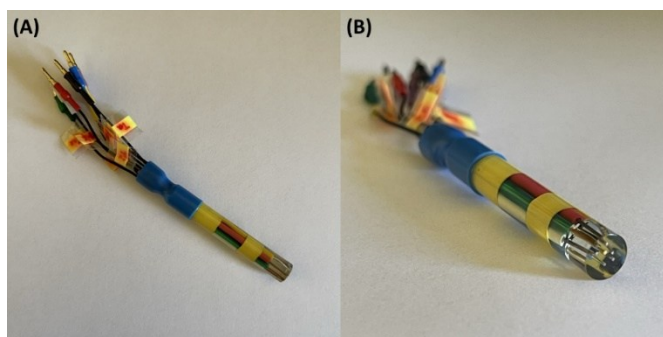
metod jest analiza głównych składowych (PCA, ang. Principal Component Analysis). Jako jedna z metod znalazła ona zastosowanie w klasyfikacji alkoholi [21–29], ocenie herbaty [30] oraz kawy [31–37], czy klasyfikacji geograficznej pochodzenia różnych produktów spożywczych [38–40].

2. Elektrody pracujące

Sensory woltamperometryczne są wytwarzane z różnych materiałów, w zależności od ich przeznaczenia. W szczególności elektrody dyskowe, wykonane z metali szlachetnych, metali nieszlachetnych oraz materiałów węglowych, zyskują na popularności ze względu na prostotę ich konstrukcji oraz możliwość adaptacji do różnorodnych zastosowań. Dodatkowo stanowią one solidną bazę do tworzenia sensorów typu VET, co czyni je istotnym elementem w rozwoju technologii analitycznych.

2.1. Wielelektrodowy czujnik woltamperometryczny

Skonstruowany na potrzeby tej pracy sensor składa się z siedmiu drutów o średnicy 0,5 mm, wykonanych z różnych metali: tantalu, hafnu, cyny, srebra, miedzi, złota oraz tytanu. Druty te zostały zamontowane w teflonowym uchwycie mocującym, który zapewnia utrzymanie stałych odległości między nimi, co umożliwia równomierne rozłożenie powierzchni roboczych. Uchwyt teflonowy, będący jednocześnie formą, został wypełniony chemoodporną, trójskładnikową żywicą epoksydową TRANSLUX D180 (AXON Technologies, Francja) w celu stworzenia korpusu elektrody. Po 24 godzinach wiązania i 48 godzinach kondycjonowania w temperaturze 45°C elektroda była gotowa do dalszej obróbki, w tym szlifowania i polerowania. Kontakt elektryczny drutów został zapewniony poprzez zastosowanie złączek elektrycznych typu pin. Schemat budowy wielelektrodowego czujnika woltamperometrycznego przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Czujnik wielelektrodowy zastosowany w eksperymentach: (A) zdjęcie czujnika; (B) zbliżenie na powierzchnię pracującą

Figure 1. Multi-electrode sensor used in the experiments: (A) photo of the sensor; (B) enlarge image of the working surface

2.2. Metaliczne elektrody czterodyskowe

Koncepcja elektrod czterodyskowych, zarówno metalicznych, jak i metaliczno-węglowych, opiera się na próbie skonstruowania uniwersalnego woltamperometrycznego elektronicznego języka, który mógłby być używany w standardowych statywach elektrodowych. Sygnał uzyskiwany za pomocą tych sensorów stanowi sumę sygnałów generowanych przez pojedyncze elektrody w oddzielnych pomiarach woltamperometrycznych. Konstrukcja tego typu elektrod sprzyja eliminacji pęcherzyków wodoru powstających na powierzchni elektrody roboczej podczas elektrochemicznej aktywacji czujnika, a także pęcherzyków gazu odtleniającego roztwór, które mogą adsorbować się na powierzchni roboczej.

Rozmieszczenie powierzchni roboczych na bocznych płaszczyznach korpusu elektrody ułatwia również proces mechanicznego polerowania, co zwiększa powtarzalność i odtwarzalność wyników analizy. Dodatkowo poprawia to czułość i precyzję pomiarów poprzez ułatwiony transport konwekcyjny analitów do powierzchni elektrody w porównaniu do elektrod, których powierzchnia robocza znajduje się poziomo w dolnej części elektrody, przy zachowaniu tej samej powierzchni geometrycznej.

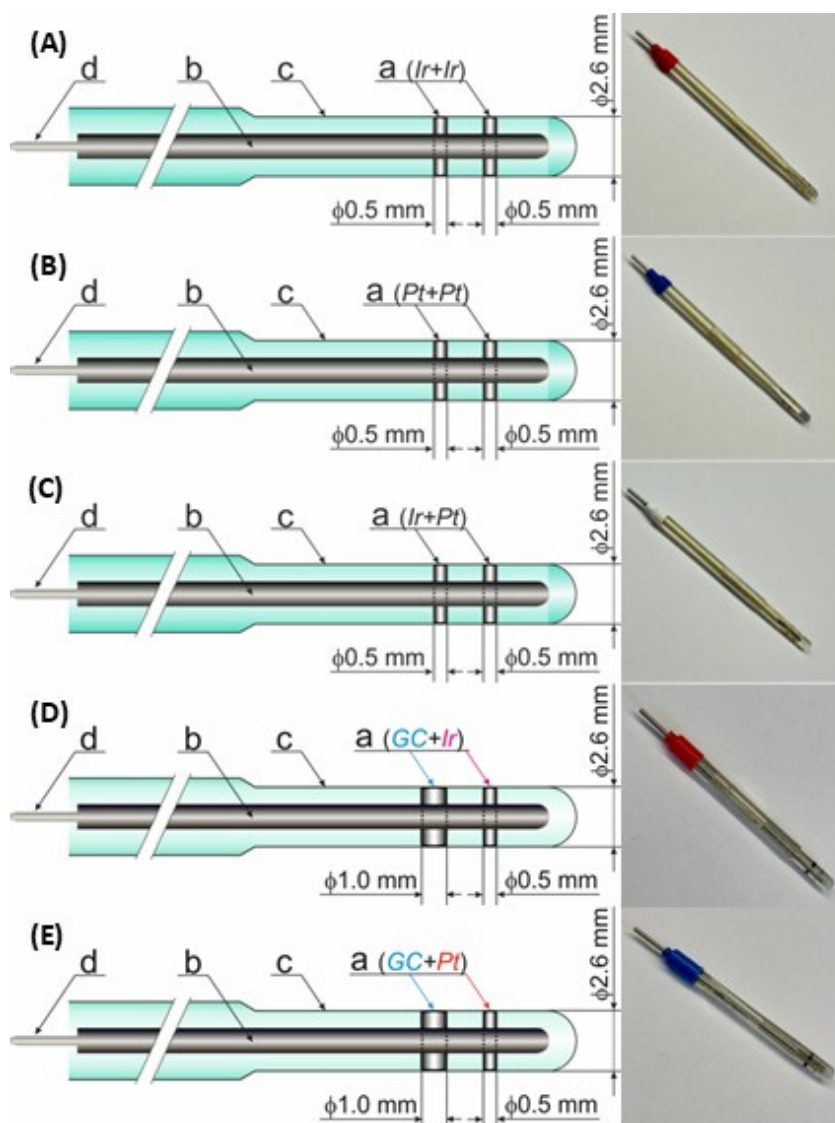
Ogólna konstrukcja tego typu elektrod jest podobna. Na rysunku 2 przedstawiono schemat budowy sensorów wykorzystanych w badaniach. W każdej z ilustracji (a) wskazuje rodzaj użytego materiału elektrodowego. Niezależnie od wyboru materiału, rdzeń (b) stanowi srebrny drut (Mennica Polska) o średnicy $\phi = 1,6$ mm i długości $l = 8$ cm, w którym wywiercono dwa otwory o średnicy odpowiadającej wymiarom użytych prętów, co umożliwi montaż drutów stanowiących właściwą powierzchnię roboczą elektrody. Aby uzyskać dokładne połączenie, druty z metali tworzących powierzchnię elektrody zostały umieszczone w przygotowanych otworach, a następnie ściśnięte w precyzyjnym imadle mechanicznym. Cała konstrukcja jest zabezpieczona chemoodporną trójskładnikową żywicą epoksydową (c) firmy TRANSLUX D180 (AXON Technologies, Francja), która również pełni funkcję korpusu elektrody. Niewielka, niepokryta żywicą część srebrnego pręta (d) stanowi elektryczny styk czujnika.

Pierwowzorem dla VET o wspólnym kontakcie elektrycznym była czterodyskowa elektroda irydowa (q-DIrE, ang. Quadruple Disk Iridium Electrode, rysunek 2A). W tej konstrukcji (a) oba druty, a co za tym idzie, wszystkie powierzchnie robocze, wykonane są z irydu (Alfa Aesar, Niemcy, 99,8%, nr 11430.BQ, CAS: 7439-88-5, $\phi = 0,5$ mm).

Pierwszym z nowych wariantów elektrod czterodyskowych była czterodyskowa elektroda platynowa (q-DPtE, ang. Quadruple Disk Platinum Electrode, rysunek 2B), w której (a) oba druty wykonano z platyny (Alfa Aesar, Niemcy, 99,95%, nr 43288.BU, CAS: 7440-06-4, $\phi = 0,5$ mm). Drugą innowacją była czterodyskowa elektroda irydowo-platynowa (q-DIrPtE, ang. Quadruple Disk Iridium – Platinum Electrode, rysunek 2C), w której jeden drut wykonany został z irydu, a drugi z platyny (a).

Pierwszą z nowych konstrukcji elektrod mieszanych jest czterodyskowa elektroda irydowa z węglem szklistym (q-DIrGCE, ang. Quadruple Disk Iridium – Glassy Carbon Electrode, rysunek 2D), w której (a) jeden z drutów wykonany jest z irydu, a drugi to pręt

z węgla szklanego (GoodFellow, Anglia, 99,95%, ultrafine 1-5 μm , nr LS566678 AH, C-00-RD-000108, CAS: 7440-44-0, $\phi = 1,0 \text{ mm}$). Natomiast drugą jest czterodyskowa elektroda platynowa z węglem szklanym (q-DPtGCE, ang. Quadruple Disk Platinum – Glassy Carbon Electrode, rysunek 2E), w której jeden z drutów wykonano z platyny, a drugi z węgla szklanego.



Rysunek 2. Schemat budowy czterodyskowych elektrod metalicznych oraz metaliczno - węglowych: (A) q-DIrE; (B) q-DPtE; (C) q-DIrPtE; (D) q-DIrGCE; (E) q-DPtGCE.

Figure 2. Diagram of the construction of quadruple-disk metallic and metallic-carbon electrodes: (A) q-DIrE; (B) q-DPtE; (C) q-DIrPtE; (D) q-DIrGCE; (E) q-DPtGCE

2.3. Elektrody pastowe

Stosowanie elektrod z pasty węglowej (CP, ang. Carbon Paste) wymaga odpowiedniego przygotowania materiału elektrodowego, co czyni je atrakcyjną podstawą do konstrukcji sensorów typu VET, ze względu na stosunkowo prostą modyfikację składu pasty. Najczęstsze modyfikacje obejmują zmianę rodzaju użytego węgla (np. grafit, nanorurki, grafen, sadza) oraz domieszkowanie substancji poprawiających przewodnictwo elektrody, zwiększających jej czułość lub selektywność wobec określonych związków chemicznych. Modyfikacja spoiwa pasty elektrodowej jest rzadziej spotykana, a najczęściej używa się do tego celu oleju mineralnego.

Jedną z zaproponowanych konstrukcji są elektrody węglowe, w których spoiwem była piceina (ROTH, Niemcy), będąca stałym, twardym woskiem, a składnikiem aktywnym proszek grafitowy (Arcos Organic, Belgia; CAS: 7782-42-5). Wielokrotne eksperymenty wykazały, że najlepszą pastę elektrodową otrzymuje się przy proporcji 1:1 grafitu do spoiwa. Dokładnie odważono po 1 g obu składników, które następnie przeniesiono do tygla kwarcowego i zalano około 5 ml eteru (Sigma-Aldrich, Niemcy; CAS: 60-29-7), co miało na celu rozpuszczenie wosku i homogenizację mieszaniny, a nie jej chemiczną modyfikację. Po około trzech godzinach częściowego odparowania rozpuszczalnika, mieszaninę ogrzewano w łaźni piaskowej w temperaturze 100°C, aż do całkowitego rozpuszczenia wosku.

Otrzymaną pastę, w stanie gorącym, umieszczono w korpusie teflonowym o wyciętym otworze ($\phi = 3$ mm, głębokość = 8 mm), przez który przeprowadzono stalowy drut ($\phi = 1,4$ mm) pełniący funkcję kontaktu elektrycznego. Po pierwszym wygładzeniu pasty, korpus pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej, co pozwoliło na schłodzenie i utwardzenie pasty. Następnego dnia elektroda była szlifowana papierem ściernym o rosnącej gradacji ziarna, a następnie polerowana na płótnie polerskim z użyciem past z tlenkiem glinu o malejącej gradacji, w sposób analogiczny do przygotowania elektrod z węgla szklatego.

3. Procedura pomiarowa

Podczas rejestracji profili voltamperometrycznych we wszystkich badaniach zastosowano spójną strategię badawczą, której celem była optymalizacja procedur pomiarowych w celu uzyskania jak największej ilości wysokiej jakości danych. Pomiar przeprowadzano w szerokim oknie potencjałów, od -1000 mV do 1000 mV, co umożliwiała pełną charakterystykę procesów redoks. Rejestracja prądu odbywała się w sposób cykliczny, co pozwalało na analizę zarówno przebiegów anodowych, jak i katodowych, a także umożliwiało konkatencję danych, co zwiększało dokładność analiz.

Aby zwiększyć rozdzielczość rejestrowanego sygnału, zastosowano niski potencjał schodka, najczęściej wynoszący 2 mV, co pozwalało na zagęszczenie punktów pomiarowych. Pozostałe parametry, takie jak potencjał impulsu (50 mV) i czas trwania schodka potencjału (40 ms), przyjęły wartości typowe dla tego rodzaju badań. W związku

z pomiarami w ujemnych potencjałach, roztwory przed pomiarami intensywnie mieszano i poddawano odtlenieniu argonem przez 180 s.

W eksperymentach z wykorzystaniem wieloelektrodowych czujników (VET) o wspólnym kontakcie elektrycznym, kluczowe było zachowanie ścisłego reżimu czasowego podczas pomiarów. W tym celu wdrożono automatyczną procedurę pomiarową, która zapewniała powtarzalność wyników i minimalizowała wpływ operatora na proces. Procedura ta umożliwiała m.in. projektowanie poszczególnych etapów eksperymentu, kontrolowanie czasu odtleniania roztworu, akumulacji analitu, a także aktywacji elektrody. Pozwala również na automatyczne zapisywanie danych, programowanie przerw między rejestracjami oraz standaryzację dozowania i mieszania próbek, co zapewniało pełną kontrolę nad każdym etapem eksperymentu.

Dzięki ścisłej standaryzacji procedury pomiarowej warunki badawcze były idealnie powtarzalne dla każdej próbki, co pozwoliło zminimalizować wpływ operatora na końcowy wynik analizy.

4. Obiekty badań oraz rezultaty

Przy doborze próbek do badań kierowano się głównie ich lokalnym i ekologicznym pochodzeniem, co pozwalało na analizę produktów odzwierciedlających współczesne trendy w odżywianiu. Próbki te stanowią jednocześnie reprezentatywne przykłady produktów spożywczych wytwarzanych na terenie Małopolski, co podkreśla ich związek z regionalnymi praktykami produkcji żywności.

4.1. Profilowanie napojów alkoholowych z wykorzystaniem czujnika wieloelektrodowego oraz czterodyskowej elektrody irydowej

Problematyka profilowania napojów alkoholowych obejmowała trzy obszary badawcze. W pierwszym próbki stanowiły cztery wina komercyjnie dostępne w centrach handlowych. Były to dwa białe i dwa czerwone wina pochodzące z znanych obszarów winiarskich na świecie (Australia, Chile i USA). Do uzyskania profili woltamperometrycznych tych win zastosowano wieloelektrodowy czujnik woltamperometryczny oraz dedykowany temu czujnikowi statyw elektrodowy, który umożliwił rejestracji profili woltamperometrycznych w sposób quasi-równoległy. W tym przykładzie profil rejestrowany był z zastosowaniem techniki woltamperometrii impulsowej różnicowej (DPV). W przypadku tego eksperymentu konieczne było zastosowanie elektrolitu podstawowego, którym był $0,1 \text{ mol/dm}^3$ KCl. Profile rejestrowano dla 100-krotnie rozcieńczonych próbek. W wyniku przeprowadzonych prac laboratoryjnych zarejestrowano 9 profili każdego z win (3 serie pomiarowe po 3 powtórzenia w każdej z serii). Dla każdej z siedmiu elektrod otrzymano profil składający się z 350 punktów pomiarowych. W celu analizy danych dokonano konkatenaacji wszystkich zarejestrowanych profili. W chemometrii bardzo istotnym etapem jest

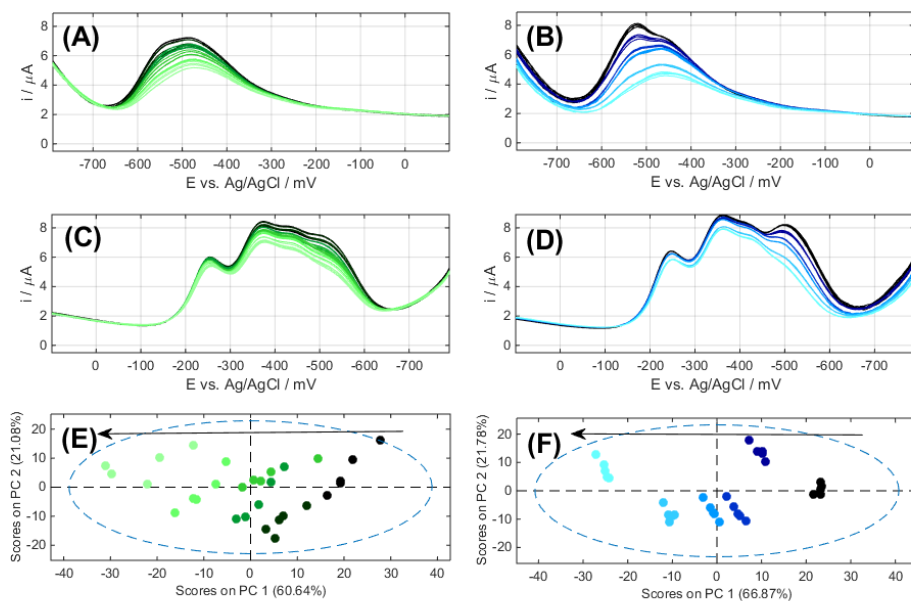
wstępne przetwarzanie sygnału. W tym eksperymencie wygładzanie sygnału metodą Savitzky'ego – Golaya z zastosowaniem wielomianu II stopnia w 11 punktowym oknie, automatyczną korektę tła wielomianem I stopnia z 30 iteracjami, ciągłą transformacją falkową CWT (ang. Continuous Wavelet Transform) z dedykowaną falką macierzystą oraz logarytmowanie. Dla tak przygotowanych danych wykonano analizę PCA. Zauważono, że rzut danych na płaszczyznę drugiej oraz trzeciej głównej składowej dostarcza istotnych informacji o badanych obiektach. W wyniku analizy uzyskano podział punktów na 4 homogeniczne klasy, gdzie każda z grup znajduje się w różnych ćwiartkach układu. Wobec tego profilowanie tych win może być oparte wyłącznie o wartości drugiej i trzeciej głównej składowej.

W drugim kroku wykorzystano oprócz poprzednich win również próbki 4 szkockich whisky tyłu blended. Do rejestracji profili voltamperometrycznych zastosowano również metodę DPV, wcześniej zoptymalizowany elektrolit podstawowy oraz elektrodę q-DIrE oraz PtDE. Do analizy profili voltamperometrycznych, zarówno win jak i whisky, wykorzystano wartości prądu rejestrowane z częstotliwością próbkowania wynoszącą 1kHz, badany zarówno w kierunku anodowym jak i katodowym. Do wstępnego przetwarzania sygnału wykorzystano algorytm naprzemiennego rozkładu trójliniowego ATLD (ang. Alternating Trilinear Decomposition), który umożliwił matematyczne odwzorowanie składowej faradajowskiej zarejestrowanych profili badanych napojów alkoholowych. Do analizy tak przygotowanych danych wykorzystano algorytm PCA. Dla każdego z rozpatrywanych przypadków najkorzystniejszy okazał się być rzut danych na płaszczyznę PC2/PC3. Obiekty rozłożone były w czterech różnych ćwiartkach układu danych, więc analiza mogła być prowadzona jedynie w oparciu o stosunek znaków tych zmiennych.

Natomiast w trzecim etapie wykorzystano cztery młode wina pochodzące z podkrakowskiej winnicy, z których próbki pobierano na różnych początkowych etapach produkcji. Do tego profilowania wykorzystano technikę DPV oraz q-DIrE jako elektrodę pracującą. Eksperyment prowadzono z zastosowaniem $0,1 \text{ mol/dm}^3$ KCl jako elektrolitu podstawowego. Profilowanie obejmowało rejestracje 15 profili każdego z badanych win w 5 etapach. Czas badania obejmował pierwsze 230 dni od momentu rozpoczęcia produkcji, czyli wczesną fermentację, późną fermentację oraz wczesne dojrzewanie. Po wstępnej analizie PCA, zakończonej sukcesem, przystąpiono do budowy modeli regresyjnych z wykorzystaniem algorytmu częściowych najmniejszych kwadratów PLS (ang. Partial Least Squares). Cztery modele dedykowane każdemu z analizowanych win wykazały się zadowalającymi poziomami jakości dopasowania, niskim błędem predykcji i wysokim poziomem korelacji. Błędy oscylowały w granicach od 2 do 4 dni, w odniesieniu do 230 dni tj. całego okresu prowadzenia badań.

4.2. Profilowanie soków jabłkowych z wykorzystaniem czterodyskowej elektrody irydowej

W eksperymencie dotyczącym soków jabłkowych wykorzystano 17 różnych rodzajów tych soków podzielonych na 6 grup (soki tłoczone, klarowane, klarowane dla dzieci, mieszany, domowe wyciskane oraz domowe wymrażane). Głównym celem eksperymentu było wykazanie możliwości oceny dodatku syropu glukozowo – fruktozowego do każdego z tych soków i zbudowanie uniwersalnego modelu do jego oceny. W tym celu z użyciem elektrody q-DIrE zarejestrowano profile każdego z soków w dwóch wariantach dodatków syropu: małych, czyli od 2% do 10% oraz dużych, od 10% do 50% (rysunek 3). W pierwszym etapie wykorzystano algorytm PLS do treningu modeli dla każdego z soków osobno. Uzyskane modele spełniały zwyczajowe kryteria jakości i mogą być one z powodzeniem wykorzystane do oceny dodatku syropu glukozowo – fruktozowego w tych sokach. W drugim etapie podjęto się próby budowy modelu uniwersalnego dla wszystkich soków. Zastosowano w tym celu algorytmy PLS, iPLS (przedziałowych częściowych najmniejszych kwadratów, ang. Interval Partial Least-Squares) oraz PCR (regresja głównych składowych (ang. Principal Components Regression)). Jednak żaden z modeli nie spełniał podstawowych kryteriów przydatności modeli. W związku z tym postanowiono wykorzystać w tym celu sieci neuronowe. Zaprojektowano 4 różne architektury sieci, a najsukuteczniejsza z nich wykazywała się zdolnością predykcji na poziomie 1,9 – 2,1% dodatku syropu glukozowo – fruktozowego przy dodatkach do 50%.

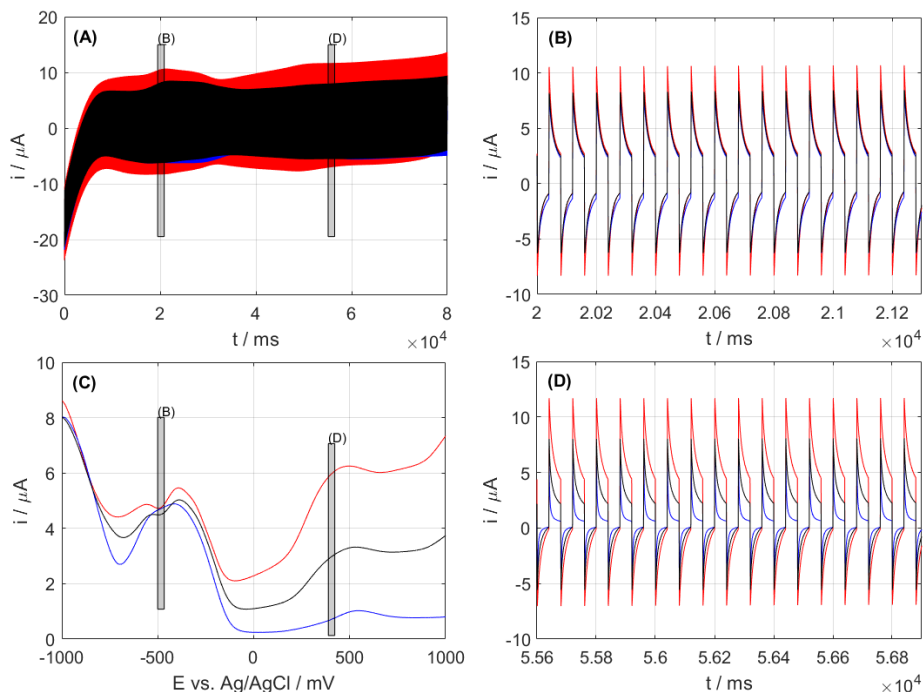


Rysunek 3. Przebiegi DPV w 0,1 mol/dm³ KCl dla soków zafałszowanych różnymi dodatkami GFS: (A) przebiegi katodowe dla dodatków 0% - 10%; (B) przebiegi katodowe dla dodatków 0% - 50%; (C) przebiegi anodowe dla dodatków 0% - 10%; (D) przebiegi anodowe dla dodatków 0% - 50%. Rzuty danych na płaszczyznę PC1/PC2: (E) dla skanów anodowych, dodatki GFS 0% - 10%; (F) dla skanów katodowych, dodatki GFS 0% - 50%. Odcienie kolorów odpowiadają kolejnym dodatkom GFS, im jaśniejszy tym większy dodatek.

Figure 3. DPV signals in 0.1 mol/dm³ KCl for juices adulterated with various GFS additives: (A) cathodic waveforms for 0% - 10% additives; (B) cathodic waveforms for additives 0% - 50%; (C) anodic waveforms for additives 0% - 10%; (D) anodic waveforms for additives 0% - 50%. Data projections to the PC1/PC2 plane: (E) for anodic scans, GFS 0% - 10% additives; (F) for cathodic scans, GFS additives 0% - 50%. The shades of colors correspond to the subsequent GFS additives, the lighter the larger the addition.

4.3. Profilowanie miodów z wykorzystaniem czterodyskowych elektrod metalicznych oraz strategii computer vision

W pierwszym etapie eksperymentów dotyczących profilowania miodów wykorzystano 12 miodów pochodzących z jednej pasieki zbieranych przez cały okres miodobrania w sezonie 2021. Ich profile zarejestrowano z wykorzystaniem techniki DPV rejestrując prąd z częstotliwością 1 kHz (rysunek 4). Jako elektrody pracujące wykorzystano q-DIrE, q-DPtE oraz q-DIrPtE. W tym eksperymencie zrezygnowano z zastosowania elektrolitu podstawowego, ponieważ roztwór miodu zapewniał odpowiednie przewodnictwo prądu konieczne do przeprowadzenia tego eksperymentu. Dane z każdej serii pomiarów analizowano oddzielnie z wykorzystaniem algorytmu PCA. Dla danych uzyskiwanych z zastosowaniem elektrod q-DIrE oraz q-DPtE nie było możliwe uzyskanie modelu, który umożliwiłby uzyskanie jednorodnych grup dla każdego z miodów, natomiast w przypadku serii danych uzyskanych z zastosowaniem elektrody q-DIrPtE taka możliwość istnieje. Dla potwierdzenia możliwości profilowania miodów, zdefiniowano bardziej zaawansowane modele z wykorzystaniem konwolucyjnych sieci neuronowych o specjalnie zaprojektowanej architekturze. Dzięki temu działaniu uzyskano modele cechujące się 100% dokładnością klasyfikacji.



Rysunek 4. Anodowe profile miodów zarejestrowane dla miodu wrzosowego z zastosowaniem trzech elektrod: (A) sygnał zarejestrowany z częstotliwością 1kHz; (B) powiększenie fragmentu sygnału zaznaczonego na (A); (C) sygnał z (A) przedstawiony jako voltamperogram DPV; (D) drugie powiększenie fragmentu sygnału zaznaczonego na (A). Kolory voltamperogramów: czerwony to q-DIrE, niebieski q-DPtE, natomiast czarny to q-DIrPtE.

Figure 4. Honey anodic profiles recorded for heather honey using three electrodes: (A) signal recorded at a frequency of 1kHz; (B) enlarging the fragment of the signal marked on (A); (C) signal from (A) presented as a DPV voltammogram; (D) the second enlargement of the fragment of the signal marked on (A). The colors of the voltammograms: red is q-DIrE, blue is q-DPtE, and black is q-DIrPtE.

W drugim etapie wyselekcjonowano miód gryczany, który charakteryzował się najbardziej rozbudowanym profilem. Miód ten zmieszano z miodem sztucznym w 11 różnych proporcjach (od 5% do 50%, co 5%). Tak przygotowane próbki poddano analizie w celu możliwości oszacowania domieszkowania miodu naturalnego miodem sztucznym w dwóch wariantach: próbki nie poddane procesowi mineralizacji UV oraz te oddane mineralizacji UV. W pierwszym etapie wykorzystano technikę DPV oraz elektrodę q-DIrPtE do zarejestrowania odpowiednich serii pomiarowych. Uzyskane profile wykorzystano do budowy modeli regresyjnych z wykorzystaniem algorytmów PCR, PLS oraz SVR (maszyna wektorów wspierających w wariancie regresyjnym, ang. Support Vector Regression). Wytrenowane modele charakteryzowały się wysoką jakością, niskim błędem predykcji przy wysokiej wartości współczynnika korelacji. W najlepszym wariancie błąd średniokwadratowy predykcji wyniósł ok 0,25%. W drugim etapie do analizy dodatków miodu sztucznego do naturalnego wykorzystano strategię *computer*

vision. W tym celu smartphonem wykonywano zdjęcia próbek miodu wykorzystywanych w poprzedniej części eksperymentu. Do analizy tych danych zastosowano model sieci neuronowych o odpowiedniej architekturze. W najlepszym wariancie błąd średniokwadratowy predykcji wynosił ok 0,5%.

4.4. Profilowanie napojów izotonicznych z wykorzystaniem czterodyskowych elektrod metalicznych oraz metaliczno-węglowych

W kolejnym eksperymencie badano napoje izotoniczne i analizowano wpływ barwników na ich profil woltamperometryczny. W tym celu wyselekcjonowano 5 napojów izotonicznych, w składzie których występowały barwniki powszechnie stosowane w tego typu produktach, tj. E102 (tartrazyna), E110 (żółcień pomarańczowa) oraz E133 (błękit brylantowy). Do rejestracji profili woltamperometrycznych wykorzystano trzy elektrody typu VET o mieszanych powierzchniach pracujących: q-DIrPtE, q-DIrGCE oraz q-DPtGCE. Profile uzyskano z wykorzystaniem techniki woltamperometrii fali prostokątnej SWV (ang. Square Wave Voltammetry) oraz innowacyjnej techniki podwójnie próbkowanej woltamperometrii fali prostokątnej DSSWV (ang. Double Sampled Square Wave Voltammetry). Do ich interpretacji wykorzystano analizę skupień oraz cztery współczynniki wiarygodności grupowania, czyli indeks Calinskiego – Harabasza, indeks Daviesa – Bouldinga oraz indeks Silhouette, a także gap statistics. Obliczenie współczynników wiarygodności grupowania miało na celu wyselekcjonowanie optymalnego układu, czyli typu elektrody pracującej, rodzaju profilu i techniki interpretacyjnej. Za najkorzystniejszy układ uznano profile katodowe zarejestrowane z użyciem elektrody q-DIrPtE z wykorzystaniem techniki DSSWV. Dla potwierdzenia otrzymanego wyniku wykonano analizę PCA. Rzut danych na płaszczyznę pierwszych dwóch głównych składowych opisujących prawie 95% zmienności uwidacznia homogeniczne grupowanie obiektów.

4.5. Profilowanie napojów roślinnych z wykorzystaniem piceinowej elektrody pastowej

Ze względu na rosnącą popularność diet wykluczających produkty odzwierzęce, zamienniki tradycyjnego mleka krowiego są coraz częściej produkowane i kupowane. W pracy wykorzystano 9 komercyjnie dostępnych napojów roślinnych, z których żaden nie zawierał dodatku cukru. Napoje zostały dobrane tak, aby ich składniki reprezentowały wszystkie 5 grup roślin, z których wytwarza się te produkty. W celach porównawczych wykorzystano również dwa mleka krowie dostępne komercyjnie oraz 5 rodzajów mleka roślinnego uzyskanego w laboratoryjnych warunkach. Do rejestracji profili woltamperometrycznych wykorzystano technikę DPV z zastosowaniem elektroda z pasty węglowej ze spoiwem piceinowym PWPCE (ang. Picein Wax Carbon Paste Electrode) jako elektrody pracującej. W tym eksperymencie koniecznym okazało się zastosowanie elektrolitu podstawowego, którym był $0,1 \text{ mol/dm}^3$ bufor amonowy o $\text{pH}=9,0$. Profile rejestrowano w szerokim oknie potencjałów, czyli od -1200 mV do 1000 mV . Dla każdej z próbek zarejestrowano 15 przebiegów cyklicznych (profile anodowe oraz katodowe).

Analizy widm dokonano w oparciu o analizę głównych składowych. W pierwszym etapie porównano widma napojów roślinnych dostępnych komercyjnie. Rzut danych na płaszczyznę PC1/PC2 opisującej ponad 61% zmienności pokazuje, że napoje grupują się w jednorodne homogeniczne zbiory, co można uznać za zadowalający efekt działania algorytmu. W drugim etapie porównano mleka roślinne dostępne komercyjnie z ich odpowiednikami uzyskanymi w warunkach laboratoryjnych. Rzut danych na płaszczyznę PC1/PC2 opisującej ponad 76% zmienności pokazuje, że istnieją wyraźne różnice w napojach uzyskanych w warunkach laboratoryjnych, a ich komercyjnymi odpowiednikami. Może to być spowodowane tym, że mleka wytworzone w laboratorium były przygotowywane bezpośrednio przed profilowaniem. Wobec czego mogły zawierać substancję, które w czasie mogą ulegać degradacji. W trzecim etapie porównano roślinne mleka komercyjne z mlekiem krowim. W wyniku profilowania stwierdzono, że profile mlek krowich wyraźnie różnią się od wszystkich profili mlek roślinnych. Dla potwierdzenia obserwacji wykonano analizę PCA. Analiza rzutu danych na płaszczyznę dwóch pierwszych składowych opisujących ponad 81% zmienności potwierdziła wcześniejsze obserwacje.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy opisano możliwości wykorzystania technik voltamperometrycznych oraz metod chemometrycznych do profilowania produktów spożywczych. Każde z zagadnień porusza tematy związane z analizą wielowymiarową, od metod uczenia maszynowego nienadzorowanego, po zaawansowane algorytmy głębokiego uczenia, w tym sieci neuronowe. W badaniach szczególną uwagę poświęcono różnorodnym produktom spożywczym, analizując ich charakterystykę przy użyciu różnych elektrod oraz technik chemometrycznych.

Wyniki badań wskazują na wysoką efektywność voltamperometrycznego języka elektronicznego (VET) w identyfikacji pochodzenia i jakości produktów spożywczych. W szczególności, zastosowanie wieloelektrodowych sensorów metalicznych oraz węglowo-metalicznych, jak również algorytmów chemometrycznych, umożliwia skuteczne modelowanie wielowymiarowe. W analizie różnych produktów spożywczych, takich jak wina, soki, miody, czy mleka roślinne, zastosowanie zaawansowanych metod optymalizacji sygnału i strategii interpretacyjnych pozwoliło na uzyskanie precyzyjnych i powtarzalnych wyników, istotnych z punktu widzenia dalszych badań nad profilowaniem żywności.

Wyniki eksperymentów wskazują na znaczenie stosowania odpowiednich narzędzi analitycznych, takich jak zaawansowane sensory oraz techniki *machine learning*, zarówno nadzorowane, jak i nienadzorowane. Zastosowanie tych metod pozwala na precyzyjne modelowanie i przewidywanie parametrów jakościowych produktów spożywczych. Dodatkowo, strategie oparte na technikach *computer vision* stanowią

interesującą alternatywę dla tradycyjnych metod laboratoryjnych, umożliwiając analizę cech produktów bez konieczności przeprowadzania fizycznych eksperymentów.

PODZIĘKOWANIE

Projekt badawczy finansowany ze środków programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” w AGH.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Wentzell, P.D.; Brown, C.D. Signal Processing in Analytical Chemistry. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Wiley, 2000; pp. 9764
- [2] Brown, S.D.; Blank, T.B.; Sum, S.T.; Weyer, L.G. Chemometrics. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 315
- [3] Wold, S. Chemometrics; What Do We Mean with It, and What Do We Want from It? *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1995**, *30*, 109
- [4] Joshi, P.B. Navigating with Chemometrics and Machine Learning in Chemistry. *Artif. Intell. Rev.* **2023**, *56*, 9089
- [5] Cetó, X.; Pérez, S.; Prieto-Simón, B. Fundamentals and Application of Voltammetric Electronic Tongues in Quantitative Analysis. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2022**, *157*
- [6] Wei, Z.; Yang, Y.; Wang, J.; Zhang, W.; Ren, Q. The Measurement Principles, Working Parameters and Configurations of Voltammetric Electronic Tongues and Its Applications for Foodstuff Analysis. *J. Food Eng.* **2018**, *217*, 75
- [7] Leon-Medina, J.X.; Cardenas-Flechas, L.J.; Tibaduiza, D.A. A Data-Driven Methodology for the Classification of Different Liquids in Artificial Taste Recognition Applications with a Pulse Voltammetric Electronic Tongue. *Int. J. Distrib. Sens. Networks* **2019**, *15*, 155014771988160
- [8] Lu, L.; Hu, Z.; Hu, X.; Li, D.; Tian, S. Electronic Tongue and Electronic Nose for Food Quality and Safety. *Food Res. Int.* **2022**, *162*, 112214
- [9] Buratti, S.; Benedetti, S.; Scampicchio, M.; Pangerod, E.C. Characterization and Classification of Italian Barbera Wines by Using an Electronic Nose and an Amperometric Electronic Tongue. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *525*, 133
- [10] Bond, A.M.; Zhang, J.; Gundry, L.; Kennedy, G.F. Opportunities and Challenges in Applying Machine Learning to Voltammetric Mechanistic Studies. *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *34*, 101009
- [11] Molinara, M.; Cancelliere, R.; Di Tinno, A.; Ferrigno, L.; Shuba, M.; Kuzhir, P.; Maffucci, A.; Micheli, L. A Deep Learning Approach to Organic Pollutants Classification Using Voltammetry. *Sensors* **2022**, *22*, 8032
- [12] Aslam, R.; Sharma, S.R.; Kaur, J.; Panayampadan, A.S.; Dar, O.I. A Systematic Account of Food Adulteration and Recent Trends in the Non-Destructive Analysis of Food Fraud Detection. *J. Food Meas. Charact.* **2023**, *17*, 3094
- [13] Ni Mhurchu, C.; Eyles, H.; Jiang, Y.; Blakely, T. Do Nutrition Labels Influence Healthier Food Choices? Analysis of Label Viewing Behaviour and Subsequent Food Purchases in a Labelling Intervention Trial. *Appetite* **2018**, *121*, 360
- [14] Danezis, G.P.; Tsagkaris, A.S.; Camin, F.; Brusci, V.; Georgiou, C.A. Food Authentication: Techniques, Trends & Emerging Approaches. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2016**, *85*, 123
- [15] Rauber, F.; Campagnolo, P.D.B.; Hoffman, D.J.; Vitolo, M.R. Consumption of Ultra-Processed Food Products and Its Effects on Children's Lipid Profiles: A Longitudinal Study. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.* **2015**, *25*, 116
- [16] Rauber, F.; Da Costa Louzada, M.L.; Steele, E.; Millett, C.; Monteiro, C.A.; Levy, R.B. Ultra-Processed Food Consumption and Chronic Non-Communicable Diseases-Related Dietary Nutrient Profile in the UK (2008–2014). *Nutrients* **2018**, *10*, 587
- [17] Pagliai, G.; Dinu, M.; Madarena, M.P.; Bonaccio, M.; Iacoviello, L.; Sofi, F. Consumption of Ultra-Processed Foods and Health Status: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Br. J. Nutr.* **2021**, *125*, 308
- [18] Granato, D.; Santos, J.S.; Escher, G.B.; Ferreira, B.L.; Maggio, R.M. Use of Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) for Multivariate Association between Bioactive Compounds and Functional Properties in Foods: A Critical Perspective. *Trends Food Sci. Technol.* **2018**, *72*, 83
- [19] Medina, S.; Perestrelo, R.; Silva, P.; Pereira, J.A.M.; Câmara, J.S. Current Trends and Recent

- Advances on Food Authenticity Technologies and Chemometric Approaches. *Trends Food Sci. Technol.* **2019**, *85*, 163
- [20] Semeniuć, C.A.; Mureşan, V. Spectroscopic, Chromatographic, and Chemometric Techniques Applied in Food Products Characterization. *Separations* **2023**, *10*, 55
- [21] Azcarate, S.M.; Martínez, L.D.; Savio, M.; Camiña, J.M.; Gil, R.A. Classification of Monovarietal Argentinean White Wines by Their Elemental Profile. *Food Control* **2015**, *57*, 268
- [22] Huang, X.-Y.; Jiang, Z.-T.; Tan, J.; Li, R. Geographical Origin Traceability of Red Wines Based on Chemometric Classification via Organic Acid Profiles. *J. Food Qual.* **2017**, *2017*, 1
- [23] Shand, C.A.; Wendler, R.; Dawson, L.; Yates, K.; Stephenson, H. Multivariate Analysis of Scotch Whisky by Total Reflection X-Ray Fluorescence and Chemometric Methods: A Potential Tool in the Identification of Counterfeits. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *976*, 14
- [24] Teodoro, J.A.R.; Pereira, H.V.; Sena, M.M.; Piccin, E.; Zacca, J.J.; Augusti, R. Paper Spray Mass Spectrometry and Chemometric Tools for a Fast and Reliable Identification of Counterfeit Blended Scottish Whiskies. *Food Chem.* **2017**, *237*, 1058
- [25] Tosato, F.; Correia, R.M.; Oliveira, B.G.; Fontes, A.M.; França, H.S.; Coltro, W.K.T.; Filgueiras, P.R.; Romão, W. Paper Spray Ionization Mass Spectrometry Allied to Chemometric Tools for Quantification of Whisky Adulteration with Additions of Sugarcane Spirit. *Anal. Methods* **2018**, *10*, 1952
- [26] Roullier-Gall, C.; Signoret, J.; Coelho, C.; Hemmler, D.; Kajdan, M.; Lucio, M.; Schäfer, B.; Gougeon, R.D.; Schmitt-Kopplin, P. Influence of Regionality and Maturation Time on the Chemical Fingerprint of Whisky. *Food Chem.* **2020**, *323*, 126748
- [27] Palmioli, A.; Alberici, D.; Ciarrelli, C.; Airoldi, C. Metabolomic Profiling of Beers: Combining 1H NMR Spectroscopy and Chemometric Approaches to Discriminate Craft and Industrial Products. *Food Chem.* **2020**, *327*, 127025
- [28] Forleo, T.; Zappi, A.; Gottardi, F.; Melucci, D. Rapid Discrimination of Italian Prosecco Wines by Head-Space Gas-Chromatography Basing on the Volatile Profile as a Chemometric Fingerprint. *Eur. Food Res. Technol.* **2020**, *246*, 1805
- [29] Rossi, L.; Foschi, M.; Biancolillo, A.; Maggi, M.A.; D'Archivio, A.A. Optimization of HS-SPME-GC/MS Analysis of Wine Volatiles Supported by Chemometrics for the Aroma Profiling of Trebbiano d'Abruzzo and Pecorino White Wines Produced in Abruzzo (Italy). *Molecules* **2023**, *28*, 1534
- [30] Ma, G.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Wang, G.; Chen, L.; Zhang, M.; Liu, T.; Liu, X.; Lu, C. Determining the Geographical Origin of Chinese Green Tea by Linear Discriminant Analysis of Trace Metals and Rare Earth Elements: Taking Dongting Biluochun as an Example. *Food Control* **2016**, *59*, 714
- [31] Mehari, B.; Redi-Abshiro, M.; Chandravanshi, B.S.; Combrinck, S.; McCrindle, R.; Atlabachew, M. GC-MS Profiling of Fatty Acids in Green Coffee (<sc> Coffea Arabica </sc> L.) Beans and Chemometric Modeling for Tracing Geographical Origins from Ethiopia. *J. Sci. Food Agric.* **2019**, *99*, 3811
- [32] Monteiro, P.I.; Santos, J.S.; Rodionova, O.Y.; Pomerantsev, A.; Chaves, E.S.; Rosso, N.D.; Granato, D. Chemometric Authentication of Brazilian Coffees Based on Chemical Profiling. *J. Food Sci.* **2019**, *84*, 3099
- [33] Marek, G.; Dobrzański, B.; Oniszczyk, T.; Combrzyński, M.; Ćwikła, D.; Rusinek, R. Detection and Differentiation of Volatile Compound Profiles in Roasted Coffee Arabica Beans from Different Countries Using an Electronic Nose and GC-MS. *Sensors* **2020**, *20*, 2124
- [34] Núñez, N.; Collado, X.; Martínez, C.; Saurina, J.; Núñez, O. Authentication of the Origin, Variety and Roasting Degree of Coffee Samples by Non-Targeted HPLC-UV Fingerprinting and Chemometrics. Application to the Detection and Quantitation of Adulterated Coffee Samples. *Foods* **2020**, *9*, 378
- [35] Abdelwareth, A.; Zayed, A.; Farag, M.A. Chemometrics-Based Aroma Profiling for Revealing Origin, Roasting Indices, and Brewing Method in Coffee Seeds and Its Commercial Blends in the Middle East. *Food Chem.* **2021**, *349*, 129162
- [36] Zou, Y.; Gaida, M.; Franchina, F.A.; Stefanuto, P.-H.; Focant, J.-F. Distinguishing between Decaffeinated and Regular Coffee by HS-SPME-GC×GC-TOFMS, Chemometrics, and Machine Learning. *Molecules* **2022**, *27*, 1806
- [37] Farag, M.A.; Mohamed, T.A.; El-Hawary, E.A.; Abdelwareth, A. Metabolite Profiling of Premium Civet Luwak Bio-Transformed Coffee Compared with Conventional Coffee Types, as Analyzed Using Chemometric Tools. *Metabolites* **2023**, *13*, 173
- [38] Yang, P.; Zhu, Y.; Yang, X.; Li, J.; Tang, S.; Hao, Z.; Guo, L.; Li, X.; Zeng, X.; Lu, Y. Evaluation of Sample Preparation Methods for Rice Geographic Origin Classification Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Cereal Sci.* **2018**, *80*, 111
- [39] Coelho, I.; Matos, A.S.; Teixeira, R.; Nascimento, A.; Bordado, J.; Donard, O.; Castanheira, I. Combining Multielement Analysis and Chemometrics to Trace the Geographical Origin of Rocha Pear. *J. Food Compos. Anal.* **2019**, *77*, 1

- [40] Gazeli, O.; Bellou, E.; Stefas, D.; Couris, S. Laser-Based Classification of Olive Oils Assisted by Machine Learning. *Food Chem.* **2020**, *302*, 125329

Praca wpłynęła do Redakcji 18 listopada 2024 r.