

## **Molekuláris biológiai módszerek alkalmazása a termékhamisítások kiszűrése érdekében**

*Dr. Dallmann Klára és Szántó Réka*

BIOMI Kft.

A fogyasztók alapvető joga, hogy tudja a megvásárolt termék miből készült, illetve milyen tulajdonságokkal rendelkezik. Jogos elvárásuk, hogy a vásárolt élelmiszer az egészségét ne veszélyeztesse, jogos érdekeit ne sértse. Ennek egyik módja a megfelelően pontos és korrekt tájékoztatás.

A 19/2004. (II.26.) FVM-ESzCsM-GKM rendelet 3. § (1) bekezdése értelmében a jelölési módszer nem vezetheti félre a fogyasztót, az élelmiszer tulajdonságait – így az élelmiszer fajtáját, azonosságát, jellemzőit, összetételét, mennyiségét, eltarthatóságát, származását vagy eredetét és előállítási vagy termelési módját – illetően.

Az élelmiszerbiztonsági szempontokon túlmenően a fogyasztóknak alapvető joga, hogy a pénzükért azt az árut kapják, melyet kifizettek. Amennyiben nem az az összetételű termék szerepel a csomagolásban, melyet a vásárló a feltüntetett adatok alapján elvár, ekkor beszélhetünk élelmiszerhamisításról. Tehát olyan alapanyagokat használnak fel, melyek tulajdonságaikat tekintve nagyban hasonlítanak a helyettesített alapanyagokhoz és sem megjelenésükben, sem ízükben attól nem térnek el jelentősen, így a kevésbé tapasztalt vásárló nem is tudja, hogy becsapták.

Sajnálatos módon az élelmiszerhamisítások sok esetben nem, vagy csak a véletlennek köszönhetően derülnek ki. Azonban bizakodásra ad okot az a tény, hogy felelősen kereskedő cégek, akik a tisztességes piaci magatartást hosszú távú stratégiának és kifizetődő üzletpolitikának tekintik, egyre gyakrabban ellenőrzik, illetve kérik külső, független laboratóriumok vizsgálatát és szakértőinek véleményét az általuk forgalmazott termékekről.

A hatékony ellenőrzés elvégzéséhez gyors és specifikus laboratóriumi módszerekre van szükség. Olyan feldolgozott termékeknél, ahol az

összetevők vizuális megkülönböztetésére nincs lehetőség, valamint a fehérjék is károsodhattak a feldolgozás során, a sejtek DNS-ének vizsgálatára alapozott kimutatási módszer használható és megbízható módszernek bizonyult.

A modern biotechnológiai adatbázisoknak a terjedése és a rendkívül érzékeny PCR technika lehetővé teszi, hogy különböző növény és állatfajok jelenlétét – a sejtekben lévő örökítőanyag specifikus körülmények közötti felsokszorozásával – még erősen feldolgozott termékekben is nagy megbízhatósággal kimutassa. Különösen indokolt és eredményes lehet ennek a módszernek az alkalmazása olyan esetekben ahol a gyártás során hőkezelést alkalmaznak.

Fajspecifikus primerek és próbák alkalmazásával lehetővé válik a termékek faji összetételének megállapítása, egyúttal meggyőződhetünk arról, hogy a vizsgált termék valóban nem tartalmaz-e olyan komponenst ,amely nem szerepel a címkén feltüntetett összetevők között.

A módszer érzékenységére általában jellemző, hogy alkalmas a mintában 10-50 kópiában jelenlévő DNS kimutatására.

A hamisítások kiszűrése a piacról egyre nehezebb feladat, mert a hamisítók is fejlődnek és egyre kifinomultabb technikákat alkalmaznak. Ezért van jelentősége az olyan biotechnológiai módszerek alkalmazásának, mellyel ezek a praktikák egyértelműen kimutathatók.

## **Zsírsvav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövettartalmának kimutatására**

*Eke Zsuzsanna<sup>1</sup> és Molnár László<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> WESSLING Hungary Kft.

<sup>2</sup>ELTE TTK Elvlasztástechnikai Kutató-Oktató Laboratórium

A Creutzfeldt-Jakob betegség egy új variánsának 1996-os leírását követően, a megjelenő tudományos bizonyítékok nyomán egyre erősödtek a fertőző szivacsos agyvelőbántalmak állatról emberre történő áttérjedésével kapcsolatos aggodalmak. Ezekre válaszként született az Európai Parlament és a Tanács 999/2001/EK rendelete az “egyes fertőző szivacsos agyvelőbántalmak megelőzésére, az ellenük való védekezésre és a felszámolásukra vonatkozó szabályok megállapításáról”. E rendelet alapján tilos forgalomba hozni bizonyos, különleges fertőzési veszélyt jelentő anyagokat, többek közt a 12 hónaposnál idősebb szarvasmarhafélék koponyáját az alsó állkapocs kivételével, beleértve az agyat és a szemeket, valamint a gerincvelőt, a 24 hónaposnál idősebb szarvasmarhák gerincoszlopát, és a 12 hónaposnál idősebb juh- és kecskefélék koponyáját.

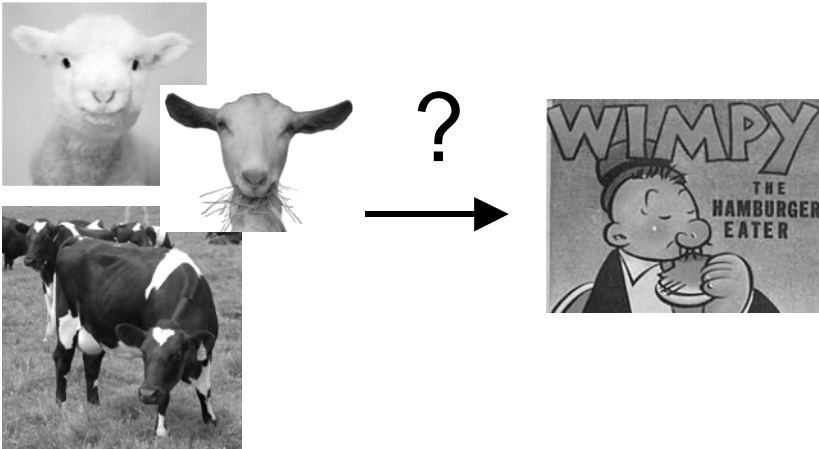
A rendelet végrehajtásának ellenőrzéséhez szükség van tehát olyan analitikai módszerekre, melyek lehetővé teszik a központi idegrendszeri szövetek kimutatását hústermékekben. Weinisch és munkatársai már két évvel a rendelet megjelenése előtt tudományos közleményben számoltak be arról, hogy ezen feladat megoldására az immunkémiai módszerek alkalmasabbak, mint a szövettaniak. Az általuk javasolt eljárás esetén a markervegyület a neuron-specifikus enoláz (NSE). Napjainkban az NSE Western blot eljárás mellett a savanyú fibrilláris glia fehérjét (GFAP) kimutató ELISA módszerek terjedtek el. E módszerekhez a szükséges anyagok, eszközök kereskedelmi forgalomban megtalálhatók, alkalmazhatóságukat nemzetközi körvizsgálatokban vizsgálták. A fehérjék immunkémiai kimutatásán alapuló módszerek egyik hátránya azonban, hogy hőkezelt termékek esetén jelentősen romlik teljesítőképességük. Ugyancsak hiányosságuk, hogy bár alkalmasak hústermékek központi idegrendszeri szövettartalmának kimutatására, a kapott eredmények nem utalnak a bekevert idegrendszeri szövet eredetére, sem faj, sem az állat kora tekintetében.

Az említett problémák kiküszöbölése válhat lehetővé, ha a választott markervegyületek nem fehérjék, hanem zsírsavak. Ennek igazolására a Lipcsei Egyetem Állatorvostudományi Karán működő Élelmiszerhigiéniai Intézet a tavalyi év során szervezett körvizsgálatot. A körvizsgálatban résztvevő laboratóriumok a kalibráció felállításához ismert központi idegrendszeri szövettartamú mintákat, a módszer ellenőrzéséhez pedig kódolt, ismeretlen mintákat kaptak, melyek mindegyikét a megadott módszerrel kellett vizsgálni.

A körvizsgálatra bocsátott módszer alkalmazása során a mintákból extrahált, majd tisztított és származékképzéssel módosított zsírsavak gázkromatográfiás-tömegspektrometriás méréssel analízálhatók. Az ismert mennyiségű központi idegrendszeri szövetet tartalmazó mintákkal végzett kalibrációt követően a minták központi idegrendszeri szövettartalmát a szililezett 2-hidroxi-tetrakozánsav metil észterének csúcsterülete alapján kell meghatározni. A fajra és korra az  $\omega$ 9-tetrakozén savhoz, az  $\omega$ 7-tetrakozén savhoz, az  $\omega$ 9-hidroxi-tetrakozén savhoz, az  $\omega$ 7-hidroxi-tetrakozén savhoz, és a 2-hidroxi-pentakozánsavhoz rendelhető csúcsterületek arányai alapján következtethetünk. A körvizsgálat eredményei ez idáig nem ismeretesek.

**WESSLING** Fertőző szívacsos agyvelőbántalmak

BSE, surlókór... vCJD



Zsírsav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövettartalmának kimutatására

999/2001/EK

“egyres fertőző szivacsos agyvelőbántalmak megelőzésére, az ellenük való védekezésre és a felszámolásukra vonatkozó szabályok megállapításáról”

Országok/régiók BSE státuszának meghatározása

TSE megelőzés

ellenőrző rendszer, tenyésztési programok, takarmányozási tilalmak, különleges fertőzési veszélyt jelentő anyagok, kérődzőkből származó állati eredetű termékek előállítására és kereskedelme

Intézkedések fertőzés gyanúja illetve annak igazolódása esetén

Referencia laboratóriumok, mintavételezés, vizsgálatok (TSE megállapítására)

Zsírsav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövettartalmának kimutatására

Különleges fertőzési veszélyt jelentő anyagok

= Specified risk materials (SRM)

- a) a szarvasmarhafélék tekintetében:
  - i. a 12 hónaposnál idősebb állatok koponyája az alsó állkapocs kivételével, beleértve az agyat és a szemeket, valamint a gerincvelő;
  - ii. a 24 hónaposnál idősebb állatok gerincoszlopa a farkcsigolyák, a nyaki, mellkasi és ágyéki csigolyák tövis- és harántnyúlványai, valamint a középső keresztcsonti taréj és a keresztcsont szárnyai kivételével, de beleértve a gerincalapi idegdúcokat és a gerincvelőt;
  - valamint
  - iii. bármilyen korú állatok mandulája, belei a patkóbéltől (*duodenum*) a végbélig (*rectum*) és a bélfodra.
- b) a juh- és kecskefélék tekintetében:
  - i. a 12 hónaposnál idősebb illetve olyan állatok koponyája, beleértve az agyat és a szemet, mandulája és gerincveleje, amelyek állandó metszőfoga áttörte a fogíny; valamint
  - ii. bármilyen korú állat lépe és csípőbele.

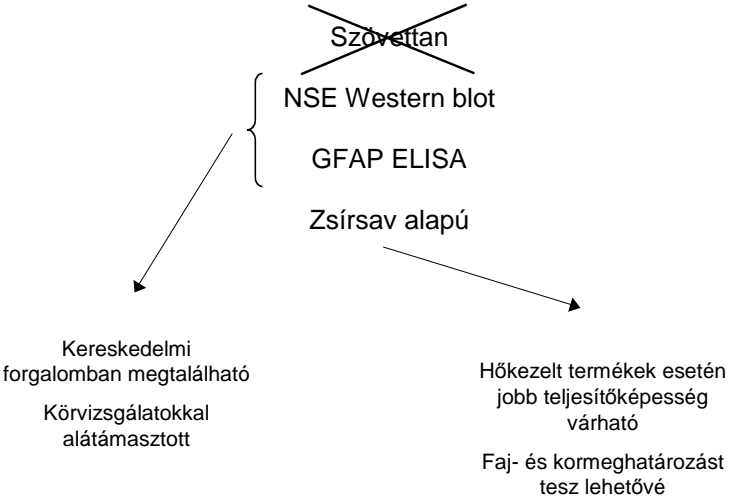
Zsírsav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövettartalmának kimutatására

**WESSLING** Különleges fertőzési veszélyt jelentő anyagok az élelmiszerekben



Zsírsvav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövettartalmának kimutatására

**WESSLING** Kimutatási lehetőségek



~~Szövetten~~

NSE Western blot  
GFAP ELISA  
Zsírsvav alapú

Kereskedelmi forgalomban megtalálható  
Körvizsgálatokkal alátámasztott

Hőkezelt termékek esetén  
jobb teljesítőképesség várható

Faj- és kormeghatározást tesz lehetővé

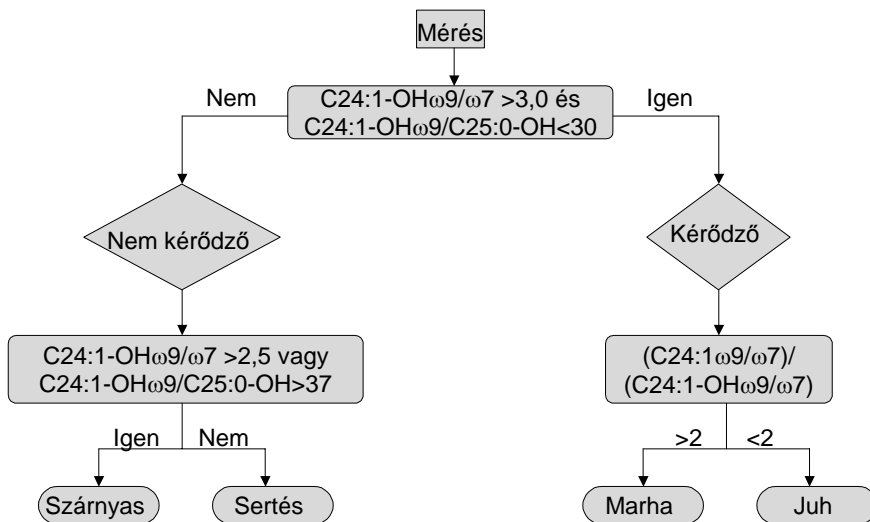
Zsírsvav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövettartalmának kimutatására

1. Zsírok extrakciója
2. Tisztítás/frakcionálás
3. A komplex lipidek átészterestése
4. Szililezés
5. GC-MS



1. 2,2-deuterált dokozánsav (ISTD)
2.  $\omega$ 9-tetrakozénsav
3.  $\omega$ 7-tetrakozénsav
4.  $\omega$ 9-hidroxi-tetrakozénsav
5.  $\omega$ 7-hidroxi-tetrakozénsav
6. 2-hidroxi-tetrakozénsav (+/-)
7. 2-hidroxi-pentakozénsav

Zsírsvav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövet tartalmának kimutatására



Zsírsvav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövet tartalmának kimutatására

- Marha:

A  $C_{24}:1-OH_{\omega 9}/C_{24}:1-OH_{\omega 7}$  arány közel lineárisan függ a kortól

- Juh:

A  $C_{24}:1_{\omega 9}/C_{24}:1_{\omega 7}$  és a  $C_{24}:1-OH_{\omega 9}/C_{24}:1-OH_{\omega 7}$  arányok alapján 12 hónaposnál fiatalabb, illetve idősebb korosztályba sorolható

Zsírsvav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövet tartalmának kimutatására



Köszönöm a figyelmet!

Zsírsvav alapú analitikai módszer hústermékek központi idegrendszeri szövet tartalmának kimutatására



## Növényi és állati eredetű idegen zsírok kimutatása tejzsír mellett

*Madarassyné Mersich Eszter, Nagy Zita, Iglóváriné  
Molnár Mária és Schreiberne Molnár Erzsébet*

Nemzeti Fogyasztóvédelmi Hatóság, Élelmiszer és Vegyipari Laboratórium

A fogyasztóvédelem egyik alapvető célja, a fogyasztók érdekeinek védelme, megkárosításuk megakadályozása. Laboratóriumunk feladatai közé tartozik többek között, megbízható analitikai módszerek keresése és alkalmazása az ilyen szándékok felderítésére.

Így került sor a 213/2001/EK rendelet XXV. mellékletében közölt referencia-módszer bevezetésére, mely a tejből ill. tejtermékekből kinyert zsírfrakció triglicerid összetételének gázkromatográfiás vizsgálatára alapozza a tejzsír mellett esetleg jelenlevő idegen eredetű növényi és állat zsír kimutatását.

Elsődleges célunk volt annak a rendeletben foglalt néhány, a vizsgálati módszerrel szemben támasztott kritériumnak a teljesítése, melyek alapvetően befolyásolják a minősítés helytállóságát.

Saját kísérleteinknél az egyes tejtermék csoportokhoz igazodó mintaelőkészítési eljárást követően a kivont zsírfrakciót magas hőmérsékleten végzett kapillár gázkromatográfiás technikával vizsgáltuk split ill. on column injektálással. A vizsgálati minták analízise során a koleszterin, és az egyes triglicerid-csoportok elválasztására került sor C24-C54-ig. A kapott kromatogramok szakszerű kiértékeléséhez a mintával azonos körülmények között futtatott CRM 519 jelű referencia vajzsír összetételi adatait vettük figyelembe. A hivatkozott rendeletben közölt öt „triglicerid-képlet” - melyeket nagyszámú tejzsír minta vizsgálatával, tapasztalati úton nyertek - együttes alkalmazása, lehetőséget adott az idegen zsír jelenlétének megerősítésére vagy elvetésére.

A saját körülményeinkhez adaptált módszert sikeresen alkalmaztuk a tejen kívül néhány más tejtermék vizsgálatára is. Az eljárást megbízhatónak, megfelelő érzékenységűnek, viszonylag egyszerűen kivitelezhetőnek, így hatóság ellenőrzésre is alkalmasnak találtuk.



## Tej és tejtermékek

- Termelői nyerstej,
- Hőkezelt fogyasztói tejfélések, tejkészítmények és tejalapú italok,
- Savanyú tejtermékek, pl. joghurt, kefir,
- Tejszínek és tejszínkészítmények,
- Vaj és vajkészítmények,
- Oltós alvasztású érlelt sajtok, pl. trappista,
- Savas és vegyes alvasztású sajtok, pl. gomolya,
- Sajt készítmények, pl. krémsajt,
- Tartós tejtermékek, pl. sűrített tej, tejpor.



## Európai Uniós rendeletek

- **1898/87/EGK rendelet** a tej és a tejtermékek forgalmazása során használt megnevezések védelméről
- **2597/97/EK rendelet** a tej- és tejtermékpiac közös szervezésének a fogyasztói tejre vonatkozó kiegészítő szabályairól
- **213/2001/EK rendelet** a tej és tejtermékek elemzése és minőségértékelése tekintetében az 1255/1999/EK rendelet alkalmazása részletes szabályainak megállapításáról, valamint a 2771/1999/EK és a 2799/1999/EK rendelet módosításáról
- **2991/94/EK rendelet** a kenhető zsírokra vonatkozó előírások megállapításáról
- **445/2007/EK rendelet** a kenhető zsírokra vonatkozó egyes részletes szabályok megállapításáról (kodifikált változat)





## Nemzeti jogszabályok

- *2003. évi LXXXII. törvény az élelmiszerekről*
- *19/2004. (II. 26.) FVM-ESZCSM-GKM együttes rendelet az élelmiszerek jelöléséről*

## Magyar Élelmiszerkönyv

- *MÉ 1-3/51-1 számú előírás az egyes tejtermékekről*
- *MÉ 2-51 számú irányelv a tejről és a tejtermékekről*
- *MÉ 1-3-2001/114 számú előírás a részben vagy teljesen dehidratált, emberi fogyasztásra szánt, tartós tejtermékekről*



### 1898/87/EGK rendelet definíciója szerint:

#### Tej

„Az egy vagy több fejésből nyert normális tögyváladékot jelenti, az ahhoz történő **hozzáadás** vagy **abból történő kivonás nélkül.**”

- Zsírtartalom beállítás
- Fizikai kezelés



#### Tejtermékek

„A kizárólag **tejből** származó termékek, elismerve azt, hogy az **előállításukhoz szükséges anyagok adagolhatók** hozzájuk, feltéve hogy ezeknek az anyagoknak a használata **nem a tej bármely alkotóelemének teljes vagy részleges helyettesítését** szolgálja.”



## 213/2001/EK rendelet

a tej és tejtermékek elemzése és minőségértékelése tekintetében az 1255/99/EK rendelet alkalmazása részletes szabályainak megállapításáról, valamint a 2771/1999/EK és a 2799/1999/EK rendelet módosításáról

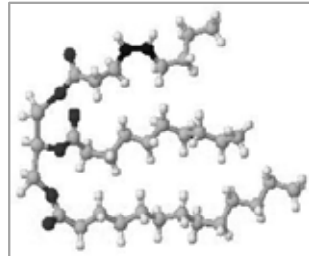
XXV. MELLÉKLET:

**REFERENCIAMÓDSZER A TEJZSÍRBAN LEVŐ IDEGEN ZSÍROK KIMUTATÁSÁRA A TRIGLICERIDEK GÁZKROMATOGRÁFIÁS ELEMZÉSÉVEL**

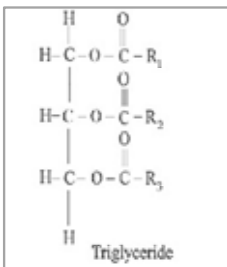


## Trigliceridek

A glicerín zsírsavakkal képzett triacil-észterei.



### A triglicerid analízis előnyei



- nagy megbízhatóság az előre meghatározott triglicerid képletek alkalmazásával,
- mind növényi, mind állati zsírokra érzékenyen reagál,
- viszonylag egyszerű mintaelőkészítés.



## Mérési adatok kiértékelése

### Triglicerid képletek:


1. Szójabab-, napraforgó-, olíva-, repce-, lenmag-, búzacsíra-, kukoricacsíra-, gyapotmag- és halolaj,
2. Kókuszdió- és pálmamagzsír,
3. Pálmaolaj és marhafaggyú,
4. Sertészsír,
5. Teljes idegenzsír-tartalom kimutatására.

$$\begin{aligned} & -2,7575 \times \mathbf{C26} + 6,4077 \times \mathbf{C28} + 5,5437 \times \mathbf{C30} - \\ & -15,3247 \times \mathbf{C32} + 6,2600 \times \mathbf{C34} + 8,0108 \times \mathbf{C40} - \\ & - 5,0336 \times \mathbf{C42} + 0,6356 \times \mathbf{C44} + 6,0171 \times \mathbf{C46} = \mathbf{S5} \end{aligned}$$



## Határérték-tartományok

Szójabab-, napraforgó-, olíva-, repce-, lenmag-, búzacsíra-, kukoricacsíra-, gyapotmag- és halolaj:	<b>98,05 – 101,95</b>
Kókuszdió- és pálmamagzsír:	<b>99,42 – 100,58</b>
Pálmaolaj és marhafaggyú:	<b>95,90 – 104,10</b>
Sertészsír:	<b>97,96 – 102,04</b>
Teljes képlet:	<b>95,68 – 104,32</b>



**Kritikus eltérés**

$$CrD_{95}(|\bar{y} - m_0|) = \frac{0,84}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \frac{n-1}{n}}$$

$\bar{y}$  : a kapott eredmények számtani közepe  
 $m_0$  : a határérték  
 $n$  : az elemzések száma



**Minősítés**

Szójabab-, napraforgó-, olíva-, repce-, lenmag-,  
 búzacsíra-, kukoricacsíra-, gyapotmag- és halolaj: **97,43 – 102,57**

Kókuszdió- és pálmamagzsír: **99,14 – 100,86**

Pálmaolaj és marhafaggyú: **94,91 – 105,09**

Sertészsír: **97,65 – 102,35**

Teljes képlet: **94,58 – 105,42**



## Gázkromatográfiás vizsgálat I.

- Töltetes oszlop → Kapilláris oszlop
- Vivőgáz: nitrogén → hidrogén
- Hőmérsékletprogram kidolgozása
- Adatfeldolgozás



### Alkalmazott körülmények:

Oszlop: magas hőmérsékletű analízisre alkalmas, 15 m hosszú, DB-5HT kapillárokonna

Hőmérséklet program: 190°C-ról, 6°C/perc sebességgel 350°C-ra, majd 2 perc izoterm szakasz

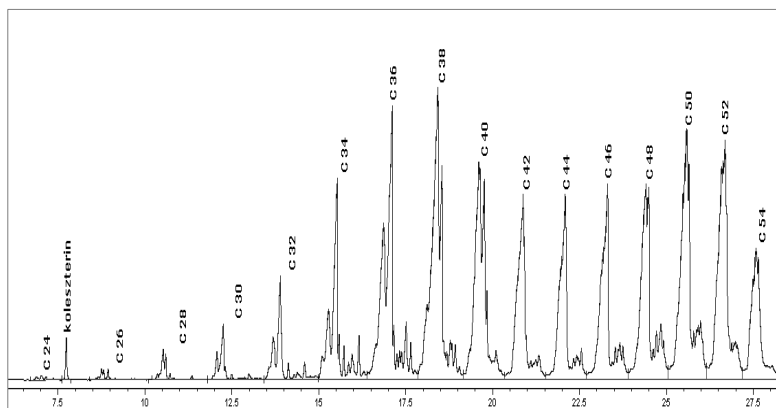
Injektor: split (1:10), 370°C, automata mintaadagoló

Detektor: FID, 370°C

Vivőgáz: hidrogén, 2.0 ml/perc konstans áramlási sebesség



## Gázkromatográfiás vizsgálat II.



**NFH**  
Nemzeti Fogyasztóvédelmi Hatóság

Az alkalmazott körülmények megfelelőségének igazolása

Triglicerid tartalom relatív szórása		
Triglicerid	RSD% saját mérés	RSD % rendelti
C24	1,79	10
C26	1,03	2,69
C28	0,37	3,03
C30	0,38	1,76
C32	0,32	1,03
C34	0,11	0,79
C36	0,14	0,25
C38	0,15	0,42
C40	0,11	0,20
C42	0,07	0,26
C44	0,06	0,34
C46	0,10	0,37
C48	0,06	0,53
C50	0,06	0,38
C52	0,37	0,54
C54	0,11	0,60

**NFH**  
Nemzeti Fogyasztóvédelmi Hatóság

## Mintaelőkészítés

- Röse-Gottlieb eljárás
- szűrés 50°C-on
- oldószeres hűtőcentrifugálás

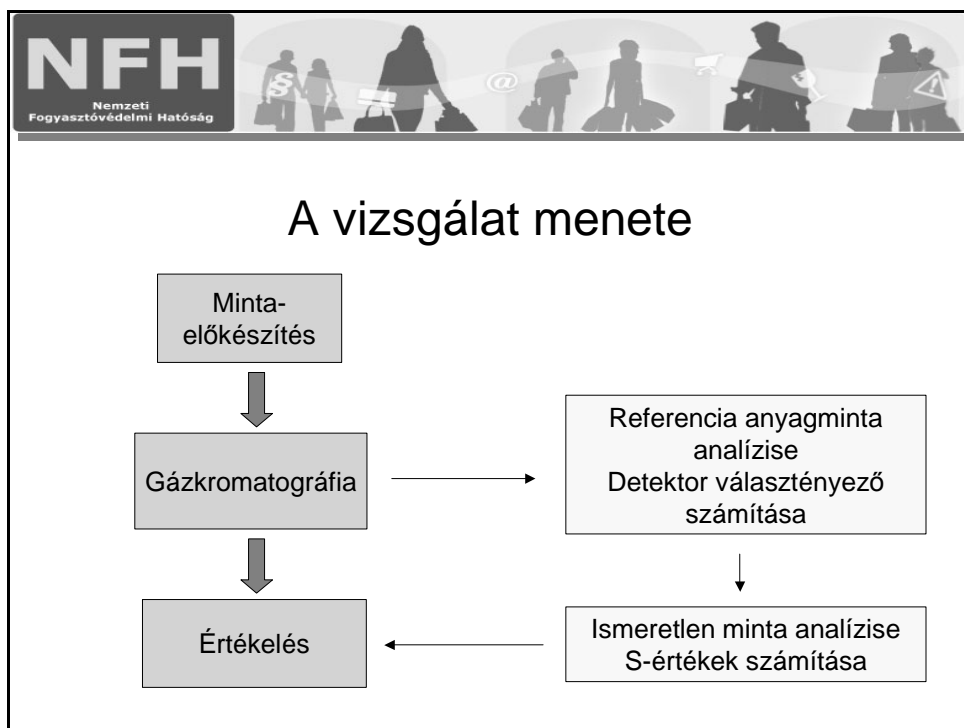


## Vizsgálati minták

- Tej
- Tejföl
- Vaj
- Sajt
- Frissföl





## Eredmények

Minta	1. képlet	2. képlet	3. képlet	4. képlet	5. képlet
	97,43-102,57	99,14-100,86	94,91-105,09	97,65-102,35	94,58-105,42
Tej/1	99,12	99,50	92,06	97,80	90,87
Tej/2	98,11	100,58	94,06	104,09	94,15
Tej/3	95,93	98,74	98,41	102,39	98,26
Tej/4	98,44	98,73	97,87	100,99	97,96
Tej/5	101,58	98,52	98,42	97,20	98,12
Tej/6	99,54	99,20	90,99	97,20	90,69
Tejföl/1	101,01	98,32	98,19	97,37	99,19
Tejföl/2	101,51	97,55	102,14	98,13	103,40
Vaj/1	99,59	98,19	98,37	100,08	99,26
Vaj/2	100,81	97,25	102,01	99,63	102,59
Vaj/3	100,17	98,27	100,45	100,55	100,64
Sajt/1	101,04	97,99	100,71	99,70	101,10
Sajt/2	98,87	98,51	98,09	101,61	97,54
Sajt/3	99,73	98,31	97,84	100,94	100,38
Sajt/4	98,87	97,94	101,19	99,79	101,15
Sajt/5	97,14	97,99	99,15	100,17	99,00
Sajt/6	97,78	97,94	96,53	99,08	94,90
Sajt/7	98,60	98,31	99,38	100,37	99,05
Frisstől/1	103,38	101,30	55,13	110,19	55,36
Frisstől/2	108,55	109,02	39,13	118,98	39,27
Frisstől/3	104,23	101,64	60,13	110,47	58,68
Frisstől/4	104,72	102,90	44,90	113,30	44,16



**NFH**  
Nemzeti Fogyasztóvédelmi Hatóság



## Az on column injektálás kipróbálása


Alkalmazott körülmények:

Oszlop: magas hőmérsékletű analízisre alkalmas, 15 m hosszú, DB-5HT kapillárokolonna  
Hőmérséklet program: 80°C-on 0.5 perc izoterm szakasz után felfűtés 50°C/perc sebességgel 190°C-ra, majd 6°C/perc sebességgel 350°C-ra, a véghőmérsékleten 5 perc izoterm szakasz  
Injektor: cool on column, oven track, automata mintaadagoló  
Detektor: FID, 370°C  
Vivőgáz: hidrogén, 2.0 ml/perc konstans áramlási sebesség


### Kapcsolatfelvétel a módszer kidolgozóival

**A kókuszdíó- és pálmamagzsír kimutatására alkalmazott képlet (2.) helyesen:**

$$3,7453 \times \mathbf{C32} + 1,1134 \times \mathbf{C36} + 1,3648 \times \mathbf{C38} + 2,1544 \times \mathbf{C42} + 0,4273 \times \mathbf{C44} + 0,5809 \times \mathbf{C46} + 1,2926 \times \mathbf{C48} + 1,0306 \times \mathbf{C50} + 0,9953 \times \mathbf{C52} + 1,2396 \times \mathbf{C54} = \mathbf{S2}$$




**NFH**  
Nemzeti Fogyasztóvédelmi Hatóság



## Ismételhetőség

	házi tej	tejföl	ismételhetőségi határérték
	<i>átlagérték ± ismételhetőség</i>		
<b>S1</b>	99,00 ± 0,09	99,19 ± 0,16	<b>± 0,34</b>
<b>S2</b>	100,01 ± 0,06	100,02 ± 0,01	<b>± 0,06</b>
<b>S3</b>	99,10 ± 0,22	98,02 ± 0,16	<b>± 0,60</b>
<b>S4</b>	100,33 ± 0,09	100,46 ± 0,17	<b>± 0,29</b>
<b>S5</b>	99,42 ± 0,28	98,75 ± 0,19	<b>± 0,75</b>


**NFH**  
Nemzeti Fogyasztóvédelmi Hatóság



## Kimutathatósági határ

		<b>S1</b> <i>(napraforgó)</i>	<b>S2</b> <i>(kókuszszír)</i>	<b>S3</b> <i>(marhafaggyú)</i>	<b>S4</b> <i>(sertészsír)</i>	<b>S5</b> <i>(teljes)</i>	Egyedi képlet	Teljes képlet
		97,43-102,57	99,14-100,86	94,91-105,09	97,65-102,35	94,58-105,42		
Napraforgóolaj	2,5%	96,18	100,62	95,36	101,87	94,88	2,3	4,8
	5%	<b>94,12</b>	<b>101,08</b>	<b>93,00</b>	102,25	<b>92,51</b>		
Kókuszszír	2,5%	98,78	100,41	96,55	100,86	96,04	3,5	4,3
	5%	98,39	<b>100,88</b>	<b>94,55</b>	101,01	<b>93,71</b>		
Marhafaggyú	2,5%	97,65	100,27	95,53	101,67	95,19	5,2	5,4
	5%	<b>96,65</b>	100,52	<b>93,39</b>	<b>102,39</b>	<b>92,97</b>		
Sertészsír	2,5%	97,55	100,18	95,35	<b>102,56</b>	95,06	2,7	4,7
	5%	<b>95,89</b>	100,34	<b>93,08</b>	<b>104,54</b>	<b>92,79</b>		


**NFH**  
Nemzeti Fogyasztóvédelmi Hatóság



## Összegzés

### **A referencia-módszer**

- megbízható,
- érzékeny,
- viszonylag egyszerű,
- hatósági vizsgálatra alkalmas.





## **„Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”**

Az érzékszervi vizsgálatokat alapvetően három típusú bíráló bevonásával végezhetjük:

A fogyasztó nem képzett bíráló, aki jellemzően a kedveltségi (preferencia) vizsgálatokban vehet részt. A fogyasztói tesztek eredményét alapvetően befolyásolja a megkérdezettek összetétele, reprezentativitása. Chambres és munkatársai (1999) vizsgálták a fogyasztói tesztek eredményeit azon csoportok közt, akik rendszeresen, illetve akik csak alkalmanként vesznek részt ilyen jellegű tesztekben. Az eredmények azt mutatták, hogy a vizsgálatokban rendszeresen résztvevők által szolgáltatott adatok megbízhatósága csökken.

A képzett érzékszervi bíráló ismert érzékszervi érzékenységgel rendelkező, az élelmiszerek érzékszervi bírálatában jártas, gyakorlott, az adott feladatra lehetőleg specifikus vizsgálatot kiválasztott személy. A képzett érzékszervi bírálók képességeinek felmérésére és minősítésére alkalmas módszereket az MSZ ISO 8586-1: 2001 szabvány tartalmazza.

A szakértő bíráló (MSZ ISO 8586-2: 2001) egy termék vagy termékcsoporthoz érzékszervi bírálatára specializálódott bíráló, aki az adott termék gyártási és piaci szempontjait bizonyos mértékig ismeri, továbbá a termékspecifikus tesztek elvégzéséhez szükséges ismeretekkel is rendelkezik.

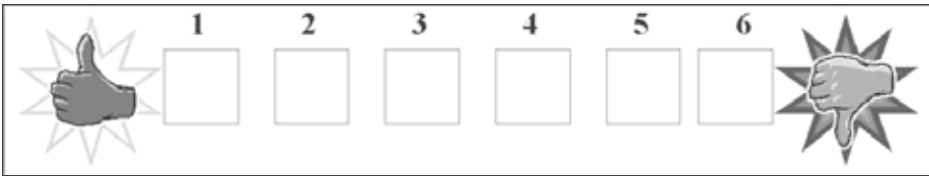
### **Fogyasztói tesztekben alkalmazható módszerek**

A fogyasztói érzékszervi vizsgálatok során számos módszer közül választhatunk a kutatás céljától függően. A leggyakrabban alkalmazott eljárások: a páros preferencia, a rangsorolás vagy a szabad leíró vizsgálat (Free Choice Profiling). Jelen kutatásban az egyszerű rangsorolás módszerét alkalmaztuk almafajták kedveltségének vizsgálatára.

#### ***Egyszerű rangsorolás (ISO 8587:1988)***

A rangsorolási módszerek közül a legismertebb és legkönnyebben alkalmazható eljárás. Az eljárás lényege, hogy a bírálók a minták közötti sorrendet (rangsort) a mintákhoz rendelt rangszámokkal állítják fel. A vizsgált tulajdonság szempontjából legintenzívebb vagy legkedveltebb minta kapja az 1-es rangszámot, az ezt követő a 2-est és így tovább. A módszer könnyen elsajátítható még laikus bírálók (fogyasztók) számára is. Fontos, hogy a rangszámok orientációját a bírálók megfelelően értelmezzék, különösen 5 minta esetén jelenthet problémát, hogy a rendszert az iskolai osztályzatokhoz hasonlóan alkalmazzák. Laikus bírálók esetében segítséget jelenthet szemléltető ábrák, vagy feliratok alkalmazása a bírálati lapon (1. ábra).

Az egyszerű rangsorolás hátránya, hogy nem szolgáltat információt az egyes minták közötti különbségek nagyságrendjéről, minden szomszédos rangszám között ugyanakkora különbséget feltételezünk.



**1. ábra: Szimbólumok alkalmazása a rangszámok orientációjának bemutatására kedveltség vizsgálat esetében (a négyzetekbe a vizsgálati minták kódszámait írja a bíráló, Kókai, 2004)**

### ***Nem teljeskörű, kiegyenlített blokktervek (Balanced Incomplete Block Design, BIB)***

A rangsorolós módszerekkel egyszerre több, mint két mintát hasonlíthatunk össze egy meghatározott érzékszervi szempont alapján. A mintaszám általában 3-6 között változik, e fölé csak akkor emelhető, ha a feladat kizárólag vizuális módon értékelhető tulajdonságok minősítésére terjed ki. A mintaszámot ebben az esetben is megfelelő körültekintéssel kell megválasztani, hogy a bírálók pszichikai kifáradását elkerülhessük. Amennyiben elkerülhetetlen a nagy számú minta bírálata, úgy nem teljeskörű, kiegyenlített blokkelrendezést (BIB, Balanced Incomplete Block Design) szükséges alkalmazni. A BIB elrendezések előnye, hogy egy bíráló a teljes mintasor csak egy adott részét minősíti, így nem lép fel a fiziológiai és pszichikai fáradtság. A bírálatok összesítése és elemzése után kapott eredmény jellege pedig teljesen megegyezik azzal, mintha minden bíráló minden mintát minősített volna. A blokkterv hátránya, hogy egy teljes mintaszám / bírálónkénti mintaszám kombinációhoz diszkrét bírálati szám tartozik, mely annál magasabb, minél nagyobb a különbség a teljes és a részmintaszám között. További problémát jelenthet az ilyen struktúrájú adatok értékeléséhez szükséges speciális statisztikai eljárások alkalmazása. A kísérletek során alkalmazott BIB kiosztások egyikét a 2. ábra szemlélteti.

### **A rangsorolós vizsgálatok adatainak elemzése**

Az egyszerű rangsorolás esetén az eredmények, vagyis a minták rangszámösszegeinek ábrázolása során a rangszámok ordinális jellege értelemszerűen azt okozza, hogy a kedveltebb minták rangszámösszege alacsony, míg az elutasított minták rangszámösszege magas érték lesz. Bár minden esetben célszerű az eredményeket szemléltető diagram címében

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

feltüntetni az adatok értelmezésének módját (vagyis, hogy a legalacsonyabb rangszámösszegű minta a legkedveltebb), mégis fennáll a veszélye annak, hogy a felületes szemlélő a szokásos módon értelmezi az eredményeket: magas érték – kedveltség, alacsony érték – elutasítottság.

<b>Balanced Incomplete Block Design</b>							
Minden bíráló azonos számú fajtát minősít							
Minden fajta azonos számban kerül bírálatra							
Minden fajta azonos számban ( $\lambda$ -érték) kerül együttes bírálatra a másik fajtákkal							
Bírálatok száma:		22					
Összes vizsgált fajta száma:		12 (A - L)					
Fajták száma bírálatonként:		6					
$\lambda$ -érték		5					
Bírálat		Kiosztás					
1	fajta	Jonathan	Idared	Jonica	Jonagored	Lysgolden	Kovelit
	kód	277	208	592	952	439	380
2	fajta	Royal Gala	Jonathan	Idared	Mutsu	Jonagored	Elstar
	kód	814	115	163	631	959	397
3	fajta	Redspur	Elstar	Granny Smith	Mutsu	Jonica	Royal Gala
	kód	997	805	512	135	208	286
4	fajta	Elstar	Idared	Granny Smith	Redspur	Kovelit	Jonathan
	kód	274	597	305	543	655	768
	fajta	Jonica	Elstar	Royal Gala	Granny Smith	Jonathan	Lysgolden

2. ábra: Nem teljeskörű, kiegyenlített blokkrendezés (BIB, Balanced Incomplete Block Design) egy részlete almafajták fogyasztói vizsgálatához

### A kedveltségi mutatószám alapelve

Az egyszerű rangsorolás eredményeinek (a minták rangszámösszegeinek) ábrázolása egy sajátos problémát vet fel, melyet egy egyszerű példán keresztül szeretnénk megvilágítani. Tegyük fel, hogy 5 almafajtát tesztlünk, összesen 50 fogyasztó bevonásával, a vizsgálati módszer az egyszerű rangsorolás. A fogyasztók a számukra legkedveltebb mintát 1-es rangszámmal, a legkevésbé kedvelt mintát pedig az 5-ös rangszámmal jelölik. Elméletileg, ha a teljes panel egyöntetűen döntene, és az 'A' fajtát kedvelné a legnagyobb mértékben az összes bíráló, így ez esetben az 'A' minta rangszámösszege:  $50 * 1 = 50$ . Amennyiben a 'C' mintát egységesen elvetnék a bírálók, és mind 5-ös rangszámot rendelnének hozzá, úgy a 'C' minta rangszámösszege:  $50 * 5 = 250$ . Ha ezek után a bírálókat eredményeiként kapott rangszámösszegeket oszlopdiagramokon ábrázoljuk, úgy a legkedveltebb minta ('A';  $R_A = 50$ ) oszlopa lesz a legalacsonyabb, a

legkevésbé kedvelté ('C';  $R_C = 250$ ) pedig a legmagasabb. Bár minden esetben szükséges a diagram címében feltüntetni az eredmények értelmezésének módját (vagyis, hogy a legalacsonyabb rangszámösszegű minta a legkedveltebb), mégis fennáll a veszélye annak, hogy a felületes szemlélő a szokásos módon értelmezi az eredményeket: magas érték – kedveltség, alacsony érték – elutasítottság.

További problémát jelent a különböző számú fogyasztóval végzett bírálatok eredményeinek torzításmentes összevetése. Ha például a fenti 50 fős bírálati csoport adatait cluster analízissel két csoportra bontjuk (pl.: 20 fő – 30 fő), akkor a rangszámösszegek nagyságrendje is eltérő lesz, mind egymáshoz, mind a teljes csoport eredményeihez képest. Hasonló nehézséget jelent az is, ha ugyanazon fajták tesztelése több időpontban is megtörtént, és az egyes időpontokban bevont bírálók száma jelentősen különbözik. Szintén torzítást jelenthet, ha az egyes vizsgálati időpontokban eltérő számú fajtát bíráltunk – amely gyakran előfordul az egyes fajták eltérő érési ideje, és tárolhatósága miatt –, s így a rangszámösszegek összevethetősége ismét sérül. Szintén nehezen kezelhetők a hagyományos ábrázolási móddal a nem teljeskörű (BIB) kísérleti tervekkel végrehajtott bírálatok.

A rangszám-összeg lehetséges alsó és felső határértékeinek intervallumában kialakuló mutatószám segítségével lehetővé válik a preferenciavizsgálatok torzításmentes összevetése.

A mutatószámot, a jelen kutatásomban történő alkalmazásának megfelelően, kedveltségi mutatószámnak neveztem (jelölése  $R_{max\%konv}$ , amely a 'konvertált rangszámösszeg a maximum százalékában' kifejezés rövidített formája).

### **A kedveltségi mutatószám számítási menete:**

1. Meg kell állapítani az adott bírálat esetében a rangszámösszeg lehetséges alsó és felső határértékét:
  - a,  $H_f$  (felső érték): bírálatok száma \* vizsgált minták száma ( $J*P$ )
  - b,  $H_a$  (alsó érték): bírálatok száma \* 1 ( $J*1$ )
2. Az előző két érték alapján meghatározható az általuk határolt intervallum terjedelme ( $H_f - H_a$ )
3. Az intervallum terjedelmének századrésze ( $H_f - H_a$ )/100 =  $Int_{100}$
4. Ezek után egy tetszőleges (n-dik) minta (esetünkben fajta) rangszámösszege a maximum százalékában kifejezve a következőképpen számítható:  
(Adott minta rangszámösszege ( $R_{pn}$ ) – Alsó határérték ( $H_a$ )) / Az



## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

intervallum századrésze ( $\text{Int}_{100}$ ), vagyis:

$(R_{pn} - H_a) / [(H_f - H_a) / 100]$ , ami behelyettesítve egyenlő:

$(R_{pn} - J) / \{[(J * P) - J] / 100\}$ , mely tovább egyszerűsítve:

$(R_{pn} - J) / [(P - 1) * J] / 100 = R_{\max\%}$ ,

A jobb értelmezhetőség céljából az értéket konvertáljuk:

$R_{\max\% \text{konv}} = 100 - R_{\max\%}$ , így a magasabb érték magasabb kedveltséget, az alacsonyabb érték pedig elutasítást jelent. Az így ábrázolt értékek értelmezhetőségét megkönnyíti a jól ismert százalékos rendszer, a különböző paraméterű kísérletekből származó eredmények közötti átjárhatóság lehetővé válik.

A számítási menet bizonyos mértékben megváltozik, amennyiben nem teljeskörű, kiegyenlített (BIB) kísérleti tervet alkalmazunk. Egy ilyen kísérlet tervének részleteit mutatja be a 3. ábra:

<b>Bírálat időpontja:</b>	1997.12.10.
<b>Alkalmazott blokkterv típusa:</b>	nem teljeskörű, kiegyenlített blokkelrendezés (BIB)
<b>A blokkterv eredeti paraméterei (forrás: Cochran and Cox: <i>Experimental Design</i>, 331. o.):</b>	
<i>Az összes bírálandó minta száma</i>	t=9
<i>Az egy bíráló által minősítendő mintaszám</i>	k=5
<i>Egy minta előfordulási gyakorisága a teljes blokktervben</i>	r=10
<i>Egy teljes blokkhoz szükséges bírálatok száma</i>	b=18
<i>Két minta egy bírálati blokkban való együttes előfordulásának gyakorisága a teljes blokktervben</i>	$\lambda=5$
<i>A blokkelrendezésre jellemző mutatószám</i>	E=0.90
<b>A bírálat során alkalmazott, egyszer ismételt blokkterv paraméterei:</b>	
<i>Az összes bírálandó minta száma</i>	t=9
<i>Az egy bíráló által minősítendő mintaszám</i>	k=5
<i>Egy minta előfordulási gyakorisága a teljes kísérlettervben</i>	r=20
<i>Egy teljes blokkhoz szükséges bírálatok száma</i>	b=36
<i>Két minta egy bírálati blokkban való együttes előfordulásának gyakorisága a teljes kísérleti tervben</i>	$\lambda=10$
<i>A blokkelrendezésre jellemző mutatószám</i>	E=0.90

### 3. ábra: Nem teljeskörű, kiegyenlített blokkelrendezés (BIB) részletes mutatószámai

1. Meg kell állapítani az adott bírálat esetében a rangszámösszeg lehetséges alsó és felső határértékét ( $P_b$ : fajták száma bírálatonként,  $P_i$ :fajták előfordulási gyakorisága blokkonként,  $B_i$ : alkalmazott blokkterv megismétlésének száma a kísérlet során):

a,  $H_f$  (felső érték):  $P_b * P_i * B_i$

b,  $H_a$  (alsó érték):  $P_i * B_i * 1$

2. A fenti két érték alapján meghatározható az általuk határolt intervallum terjedelme ( $H_f - H_a$ )
3. Az intervallum terjedelmének századrésze  $(H_f - H_a)/100 = Int_{100}$
4. Ezek után egy tetszőleges ( $n$ -dik) minta (esetünkben fajta) rangszámösszege a maximum százalékában kifejezve a következőképpen számítható:

(Adott minta rangszámösszege ( $R_{pn}$ ) – Alsó határérték ( $H_a$ )) / Az intervallum századrésze ( $Int_{100}$ ), vagyis:

$(R_{pn} - H_a) / [(H_f - H_a) / 100]$ , ami behelyettesítve egyenlő:

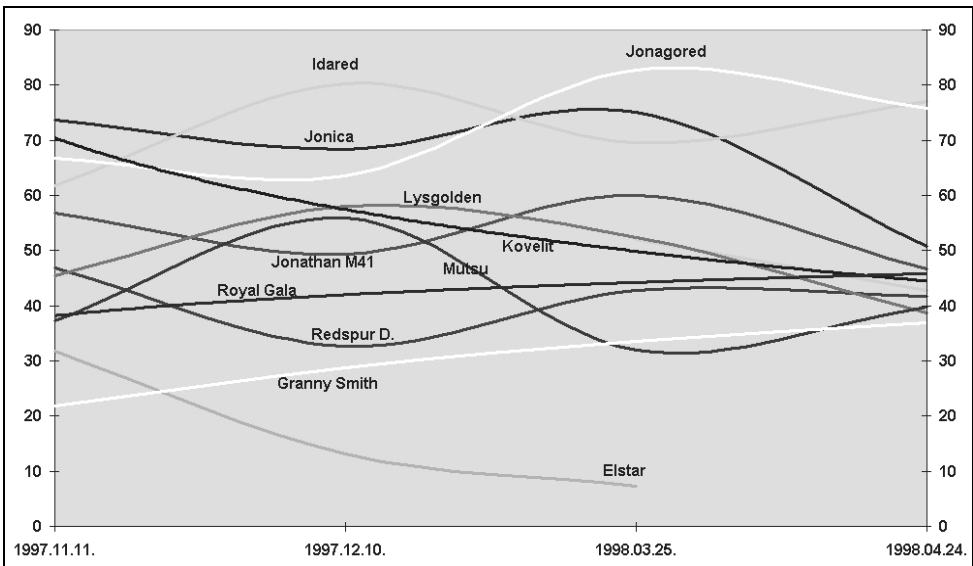
$[R_{pn} - (P_i * B_i * 1)] / \{[(P_b * P_i * B_i) - (P_i * B_i * 1)] / 100\}$ , mely tovább egyszerűsítve:

$[R_{pn} - (P_i * B_i * 1)] / \{[P_i * B_i * (P_b - 1)] / 100\} = R_{max\%}$ ,

A jobb értelmezhetőség céljából az értéket konvertáljuk:

$R_{max\%konv} = 100 - R_{max\%}$ , így a magasabb érték magasabb kedveltséget, az alacsonyabb érték pedig elutasítást jelent.

Az így ábrázolt értékek értelmezhetőségét megkönnyíti a jól ismert százalékos rendszer, a különböző paraméterű kísérletekből származó eredmények közötti átjárhatóság lehetővé válik (4. ábra).

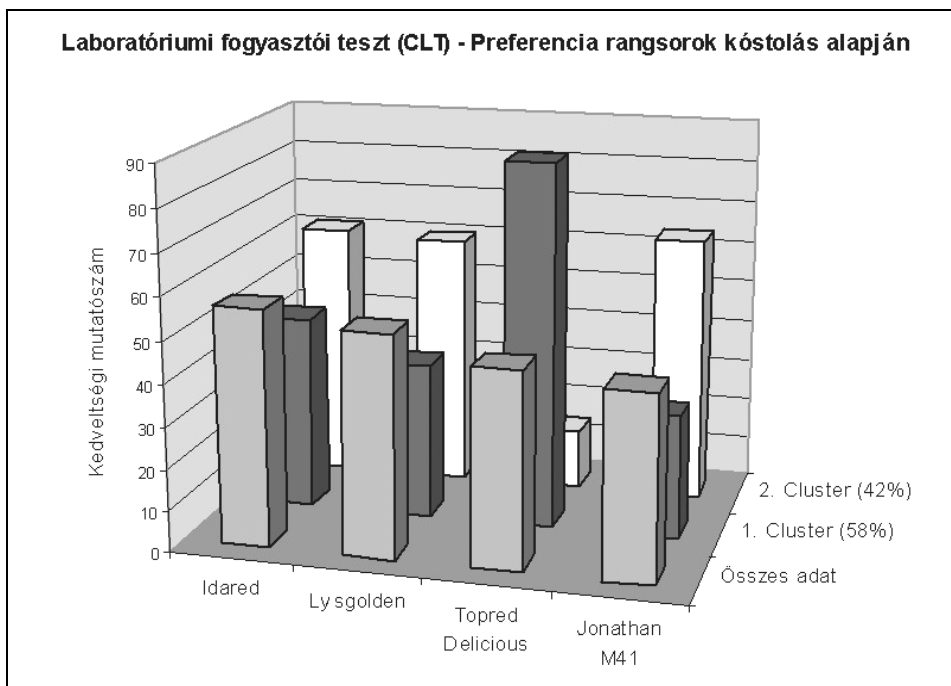


**4. ábra: Almafajták kedveltségi mérőszámának változása szemrevételezés alapján, különböző bírálati időpontokban (min=0, max=100)**

Természetesen a kedveltségi mutatószám csak az eredmények standard megjelenítését segíti, ettől függetlenül továbbra is szükséges a fogyasztói

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

adatok megfelelő statisztikai értékelése, mely történhet például cluster-analízissel (5.ábra).



**5. ábra: Kedveltségi sorrendek kóstolás alapján cluster-analízist követően**

## Összefoglalás

A kedveltségi mutatószám segíti a vizsgált minták fogyasztói megítélésének standard megjelenítését az alábbi esetekben is:

- azonos időszakban, azonos fajtaszámmal, de különböző bírálati számmal végzett preferencia vizsgálatok (eltérő arányok a fogyasztói preferencia csoportok között),
- különböző időszakokban (tárolási kísérletek) eltérő számú bírálóval végzett kísérletek,
- eltérő időpontokban (fajta-specifikus érési idők) különböző fajtaszámmal és eltérő számú bírálóval végzett bírálatok.

Az általam kidolgozott kedveltségi mutatószám a magasabb preferenciát magasabb értékkel fejezi ki, így az eredmény szemléletes és közérthető módon ábrázolható az ilyen jellegű kísérleteknél megszokott diagramokon is.

## Irodalomjegyzék

- Chambres, P., Plane, B. et al. (1999) Consumer tests: attention to the history of the individuals who judge. *Viandes-et-Produits-Carnes*. 20 (2): 69-74.
- Feria-Morales, Alejandro M. (2002) Examining the case of green coffee to illustrate the limitations of grading systems/expert tasters in sensory evaluation for quality control, *Food Quality and Preference* 13 355–367
- Kókai Zoltán (2004) *Almafajták érzékszervi vizsgálata*, PhD értekezés, Budapesti Közgazdaságtudományi és Államigazgatási Egyetem
- MacFie, Halliday J. H. (1996) The growing role of sensory evaluation as a marketing tool *Food Quality and Preference*, Volume 7, Issues 3-4, July-October, Page 312
- Meilgaard, M., Civille, G. V., Carr, B. T. et al. (1999) *Sensory Evaluation Techniques*. CRC Press
- Molnár Pál (1991) *Élelmiszerek érzékszervi vizsgálata*, Akadémiai Kiadó, Budapest
- MSZ ISO 8586-1: 2001 *Érzékszervi vizsgálat. Általános útmutató a bírálók kiválasztásához, képzéséhez és folyamatos ellenőrzéséhez. 1. rész: Kiválasztott bírálók*
- MSZ ISO 8586-2: 2001 *Érzékszervi vizsgálat. Általános útmutató a bírálók kiválasztásához, képzéséhez és folyamatos ellenőrzéséhez. 2. rész: Szakértők*
- Munoz, Alejandra M. (2002) Sensory evaluation in quality control: an overview, new developments and future opportunities, *Food Quality and Preference* 13 329–339
- Sidel, Joel L., Stone, Herbert (1993) The role of sensory evaluation in the food industry, *Food Quality and Preference*, Volume 4, Issues 1-2, Pages 65-73

## **Ásványvizek érzékszervi minőségének vizsgálata ProfiSens szoftver alkalmazásával**

*Sipos László<sup>1</sup>, Dr. Kókai Zoltán<sup>1</sup>, Hunek Klára<sup>2</sup> és  
Papp Eszter<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Budapesti Corvinus Egyetem, Érzékszervi Laboratórium  
<sup>2</sup>BME, Kémiai Informatika Tanszék

Az alkoholmentes italok előállítása a 90-es években – elsősorban a nagy multinacionális cégek beruházásainak köszönhetően – a magyar élelmiszeripar egyik legdinamikusabban fejlődő ágazata volt. A magyarországi élelmiszerpiac és ezzel együtt az alkoholmentes italpiac szerkezete, keresleti és kínálati oldala is jelentősen átalakult az elmúlt két évtizedben. A kínálati oldalon a bevásárló központok, kereskedelmi láncok megjelenése valamint a nagy alapterületű modern bolttípusok (hipermarketek, szupermarketek, diszkontok) elterjedése, a kereskedelem átstrukturálódását vonta maga után. Az élelmiszer kereskedelem koncentrációjával, a nyugati értékesítési kultúra terjedésével megváltozott az üzletek kialakítása, elrendezése, ellátottsága.

A keresleti oldalról új fogyasztói igények merültek fel mind a vásárlás körülményeivel/szolgáltatásaival kapcsolatban, mind a megvásárolt termék élelmiszer-biztonságával, minőségével, tápértékével, érzékszervi tulajdonságaival stb. kapcsolatban. A termékek folyamatos ellenőrzése, a fogyasztói igények feltérképezése és a rendszeres visszacsatolás biztosítása szoros kapcsolatban áll a termék jellemzőinek pontos ismeretével, amelyben az érzékszervi vizsgálatoknak kitüntetett szerepe van. Az érzékszervi minősítés folyamatában, termékfejlesztésben, a termék-előállítás gyártás folyamatában egyre inkább fokozódó szerephez jutnak az informatikai alkalmazások (Ngai et al., 2003). A számítástechnika és az info-kommunikációs technikák fejlődésének köszönhetően a korrekt bírálati tervek készítése leegyszerűsödött, a korábban időigényes és bonyolult számítási és értékelési eljárások napi rutinná váltak (Kókai és Erdélyi, 2007).

### **A profilanalízis módszere**

Az érzékszervi vizsgálatok esetében alapvetően három módszercsoport figyelhető meg – a különbségvizsgálati módszerek, a rangsorolások

módszerek és a leíró-értékelő módszerek –, amelyekkel az egyes tulajdonságok és tulajdonságcsoportok külön-külön, valamint összehatásukban leíró jelleggel és számszerűen értékelhetők. A profilanalízisnél alapvető eltérés a különbségvizsgálati és rangsorolós vizsgálatokhoz képest, hogy míg ezeknél csak egy érzékszervi jellemző szempontjából vizsgáltuk a mintákat, addig a leíró módszerek esetében egynél több tulajdonságot értékelünk (Molnár, 1976; Kókai, 2003).

A profilanalízis módszere az egyik legösszetettebb érzékszervi vizsgálatok egyike. Fő előnye, hogy biztosítja a termékek összehasonlíthatóságát azáltal, hogy az élelmiszerek tulajdonságait/komponenseit részletesen, közel teljes körűen leírja. A profilanalízis lényegét tekintve egy több lépcsős folyamat, amely a bírálóktól csoportos munkát, konszenzust és következetességet kíván. Időigénye – főleg a profil első kialakításakor – magas, a bírálóktól megköveteli a különböző skálatípusok használatában való jártasságot (Molnár 1976, Kókai, 2006).

A profilanalitikus módszerek közös eleme, hogy a bírálók a minták minősítéséhez leíró kifejezéseket alkalmaznak. A leíró kifejezés a minta által keltett érzet egyik elemére vonatkozik, amelynek intenzitását egy megfelelő skálán értékelik (például az ásványvíz szénsavasságának intenzitása, buborékok mennyisége, természetes jelleg stb.). A minősítéshez felhasználandó leíró kifejezések listájának kialakítását a bírálóbizottság tagjai két lépcsőben, először egyénileg, majd közös munkával, konszenzussal határozzák meg.

## **A ProfiSens szoftver felépítése és működése**

Kutatásainkat az Excel alapú Visual Basic nyelven készült ProfiSens célszoftver segítségével végeztük. A fejlesztésben a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Biokémia és Élelmiszertechnológia Tanszéke valamint a Budapesti Corvinus Egyetem, Érzékszervi Minősítő Laboratóriuma vett részt. A szoftver segítségével néhány párbeszédablak kitöltésével elkészíthetők az alátétek, a minták kiosztása (1. táblázat) és a bírálati lap (1. ábra).

Ezután a szoftver lehetővé teszi a bírálati lapok lokális hálózaton keresztüli szétosztását és begyűjtését, majd a feldolgozó-értékelő (önállóan is működtethető) modul elvégzi a statisztikai elemzéseket.

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

**1. táblázat: Egyénileg kódolt bírálati lapok, kiosztások**  
(A betűjelzések az egyes termékek azonosítását szolgálja)

1	B	A	F
	790	712	194
	C	D	E
	490	635	369

2	C	F	A
	138	173	758
	E	B	D
	513	684	248

3	D	E	B
	651	367	301
	A	F	C
	762	861	874

4	E	C	D
	628	239	372
	F	A	B
	932	172	259

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1		<b>Budapesti Corvinus Egyetem</b>								
2		<b>Érzékszervi Laboratórium</b>								
3		<b>Ásványvíz profilanalízis</b>								
4										
5										
6	Bíráló kódja	4823								
7	Minták kódja		790	712	194	490	635	369		
8	Tulajdonságok									
9	1. Buborékosság	790	60	nincs						sok
10		712	18							
11		194	4							
12		490	76							
13		635	57							
14		369	24							
15										
16	2. Uszoda illat	790	0	nincs jelen						intenzív
17		712	1							
18		194	63							
19		490	15							
20		635	0							
21		369	7							
22										

**1. ábra: Kitöltött bírálati lap számítógépes felülete**

A ProfiSens rendre kiolvassa a kitöltött elektronikus bírálati lapokból az egyes mintákra és tulajdonságokra vonatkozó bírálati eredményeket, majd egytényezős varianciaanalízissel értékeli az adatokat, végül tulajdonságonként kiszámítja két különböző valószínűségi szinten (5% és 1%) a szignifikáns differenciákat, és előállítja az egyes mintákra vonatkozó szignifikancia félmátrixot (2. táblázat). A módszerből adódóan:

- amennyiben  $p$ -érték nagyobb, mint 0,05, akkor a páronkénti szignifikáns differencia számítás nem végezhető el,
- amennyiben  $p$ -érték kisebb-egyenlő, mint 0,05, de nagyobb, mint 0,01 akkor a páronkénti szignifikáns differencia számítás csak 0,05 szintre végezhető el (5%),

- amennyiben p-érték kisebb-egyenlő, mint 0,01 akkor a páronkénti szignifikáns differencia számítás mindkét szintre elvégezhető (1% és 5%).

**2. táblázat: A vizsgált vizek szénsavasságának félmátrixa**

	Margitszigeti	Szentkirályi	Óbudai	Balfi	NaturAqua	NestléAquarel
Margitszigeti	-	1%	1%	1%	no	nincs
Szentkirályi		-	nincs	5%	1%	nincs
Óbudai			-	nincs	1%	nincs
Balfi				-	1%	1%
NaturAqua					-	1%
NestléAquarel						-

Ezután következnek a grafikus megjelenítés lépései. A grafikonokhoz tartozó táblázatok előállítás – ahol a profildiógramok készítése előtt a szöveges értékelésű tulajdonságokat értelemszerűen ebből az ábrázolás-típusból kizárjuk –, majd a profil- és oszlopdiógramok előállítás. A szoftveres támogatás következtében a bírálók szinte azonnal (real-time) megismerhetik a bírálataik végeredményét.

## Anyag és módszer

A profilanalízis érzékszervi vizsgálati módszer szükségessé teszi a bírálók képzését (bírálati rendszer kialakítása, skálák használata, bírálati lap kitöltése). Ebből következőleg a bírálatokat a Budapesti Corvinus Egyetem hallgatói végezték, az Érzékszervi Minősítő Laboratóriumban. Ezek a hallgatók a kísérlet idejére nagy gyakorlattal rendelkeztek, a vizsgálati módszert nagy biztonsággal használták. A termékhez kötődően azonban semmilyen speciális képzettséggel nem rendelkeztek sem gyakorlati, sem elméleti szempontból. Továbbá érzékszerveik érzékenységét sem vizsgáltuk, így ez alapján sem történt szelekció. Elmondható tehát, hogy a kísérletben részvevő bírálók átlagos érzékszervi érzékenységgel rendelkeztek, s így modellezik az átlagos ásványvízfogyasztót.

A szabvány 8-16 fő között határozza meg a bírálók számát. A kvantitatív piackutatásban alkalmazott jóval nagyobb számú megkérdezésekhez képest a 14 fő kevésnek tűnhet, azonban a profilanalízis sohasem a vizsgált termék kedveltségére, hanem annak minőségi leírására irányul. Ehhez a feladathoz a nemzetközi gyakorlatban mindenhol ilyen nagyságrendű panelt alkalmaznak (ISO 11035:1994).

Vizsgálatainkba a magyar piacon kapható csendes vizek közül a Mohai Ágnes, Veritas, Óbudai Gyémánt, Balfi, Fonyódi palackozott vizeket vontuk



## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

be csapvízen túl. Célunk a vizek tulajdonságainak megismerésén túl a profilanalízis módszerének palackozott vizekre való alkalmazhatóságának vizsgálata volt. Az érzékszervi tesztek a Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Karának Érzékszervi Minősítő Laboratóriumában végeztük. A helyiség jól szellőztethető, védett a közvetlen napsütéstől, mesterséges megvilágítással ellátott, így a bírálati körülmények állandóak (ISO 8589:1988).

### **A minősítés a következő lépések szerint történt:**

1. A labor vezetője ismertette az érzékszervi vizsgálat célját, a módszer lényegét valamint a csoport által elvégzendő feladatokat.
2. A bírálók ugyanazon kódokkal ellátott és a nemzetközi gyakorlatnak megfelelően 3 számjegyű, véletlenszerűen generált mintakódokkal ellátott mintasort kaptak a vizsgált vizek márkanéveinek feltüntetésével.
3. A bírálók a bírálófülkében listát készítettek az összes általuk észlelt érzékszervi jellemzőről.
4. Csoportos munkafázisban elkészítették a – konszenzus eredményeként létrejött – mindenki által egyértelműen értelmezett és érzékelt tulajdonságokat. Az így elkészült alapprofil elemeihez külön értékelési módszerben is megállapodtak. Szénsavasság esetében a skálák végpontjai nem szénsavas–szénsavas, fémes íz esetében a két végpont a nincs jelen és intenzív volt; az egyéb megjegyzés esetében szöveges értékelésben egyeztek meg a bírálat tagjai.
5. Minden bíráló, a bírálati lapok, és az előkészített minták segítségével, az előzőekben megállapodott tulajdonságoknak megfelelően értékelte a mintákat. Minden pohárban 1,5 dl azonos hőmérsékletű minta volt kitöltve az alábbiaknak megfelelően: A = Mohai, B = Veritas, C = Óbudai, D = Balfi, E = Fonyódi, F = csapvíz. Tehát a bírálati lapokon egyértelműen azonosítani tudták a különböző márkákat.
6. A bírálatok helyi hálózatba szervezett számítógépekkel történt, egymástól elszeparált fülkékben. A beérkezett adatokat a ProfiSens szoftverrel értékeltük.
7. Az eredmények statisztikai értékelése 3 lépésben történt. A bírálati „lapok” eredményeként megkaptuk az egyes tulajdonságok összesített pontszámát, átlagát, szórását. Az átlagértékek segítségével elkészítettük az egyes vizekhez tartozó érzékszervi profildiógramokat. Ezt követte a tulajdonságonkénti egytényezős varianciaanalízis. Ennek segítségével

megállapítottuk, hogy az adott tulajdonság tekintetében volt-e legalább két minta, amely egymástól szignifikánsan különbözik. Ahol szignifikáns differenciát találtunk, ott tovább folytattuk a vizsgálatainkat, és páronkénti összehasonlítást is végeztünk (legkisebb szignifikáns differencia) módszerével, annak megállapítására, hogy a további minták szignifikánsan eltérnek-e egymástól.

## Eredmények és következtetések

A vizsgált vizek közül a legbuborékosabb az Óbudai és a Balfi volt. Az Óbudai és a Veritas között csak 95%-on adódott szignifikáns különbség. A Balfi és Veritas között ebben a tulajdonságban matematikailag igazolható érzékszervi különbség nem volt. A legkevésbé buborékosnak a csapvíz, a Fonyódi és a Mohai adódott. Ezek között szignifikáns különbség nem volt. A buborékosság páronkénti összehasonlításának eredményeit mutatja a 3. táblázat.

**3. táblázat: A vizsgált vizek buborékosságának félmátrixa**

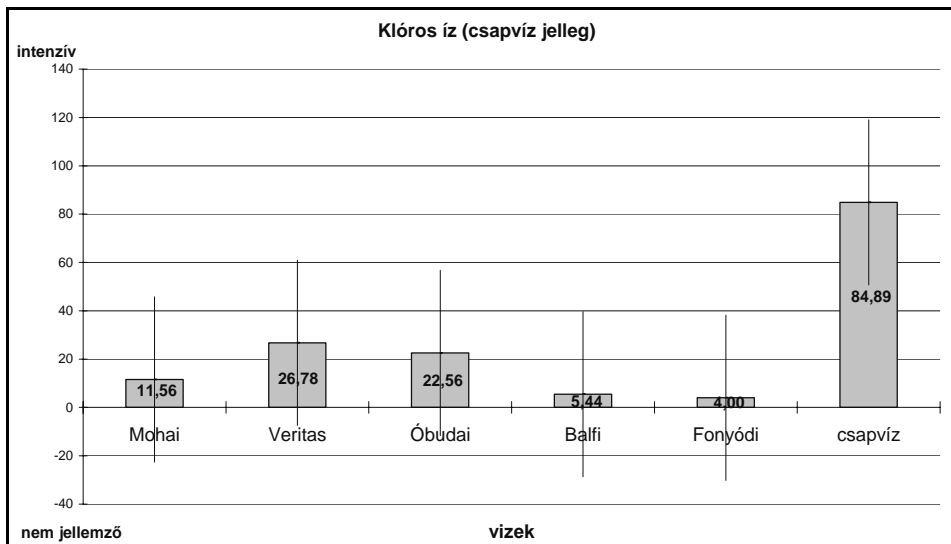
	Mohai	Veritas	Óbudai	Balfi	Fonyódi	csapvíz
Mohai	-	1%	1%	1%	nincs	nincs
Veritas		-	5%	nincs	1%	1%
Óbudai			-	nincs	1%	1%
Balfi				-	1%	1%
Fonyódi					-	nincs
csapvíz						-

A bírálók a csapvizet biztosan elkülönítették a közösen meghatározott értett és érzett uszodaillat, valamint klóros íz (csapvíz jelleg) alapján. Ebben a két tulajdonságban egyértelmű együtt járás volt megfigyelhető. A csapvizet az összes víztől 99%-os szignifikancia szinten elkülönítették. A palackozott vizek között nem volt szignifikáns különbség ezekben a tulajdonságokban, amelyet a 2. ábra mutat be.

Az ivóvízzel kapcsolatos leggyakoribb fogyasztói ellenérvek, a mesterséges előállításán túl a nemkívánatos érzékszervi jellemzők: az elszíneződések, klóros íz, kellemetlen íz/szaghatás, fémes jelleg (Borszéki, 1998). A vízellátó rendszer elmaradó fejlesztésének köszönhetően a hálózat különböző részein különböző vízminőségek jöhetnek létre. Ma a közműhálózatból származó víz kémiai és mikrobiológiai szempontból általában megfelel, azonban a fogyasztók által elfogyasztott ivóvíz érzékszervi jellemzői erősen befolyásolják az élelmiszer-biztonsági

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

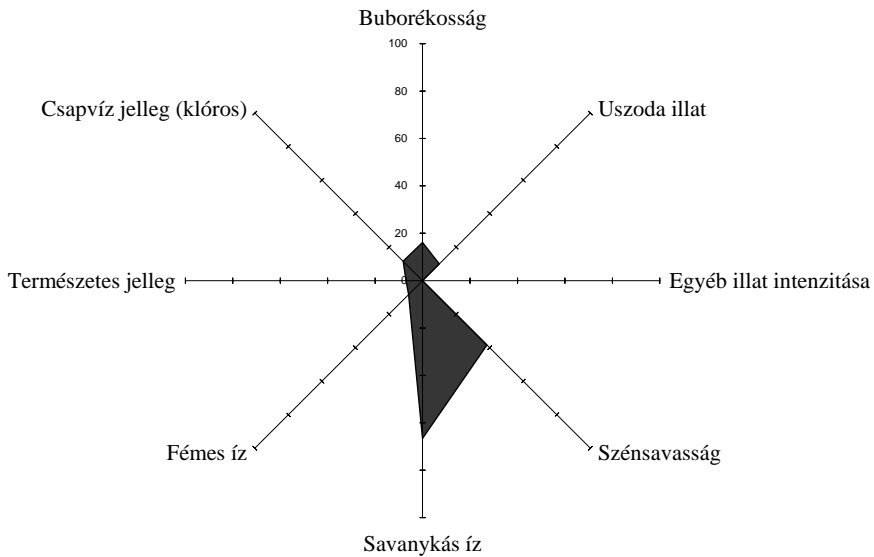
megítélését. Fontos kiemelni, hogy az ivóvíz élelmiszer-biztonsági kockázat jellemzően sokszor kisebb, mint a fogyasztó által észlelt kockázat, köszönhetően a társadalmi arénaelmélet szerint felnagyító médiának illetve az ásványvízgyártók és víztisztító berendezések gyártói által végzett lobbizás és marketing tevékenységnek (Lehota, 2001).



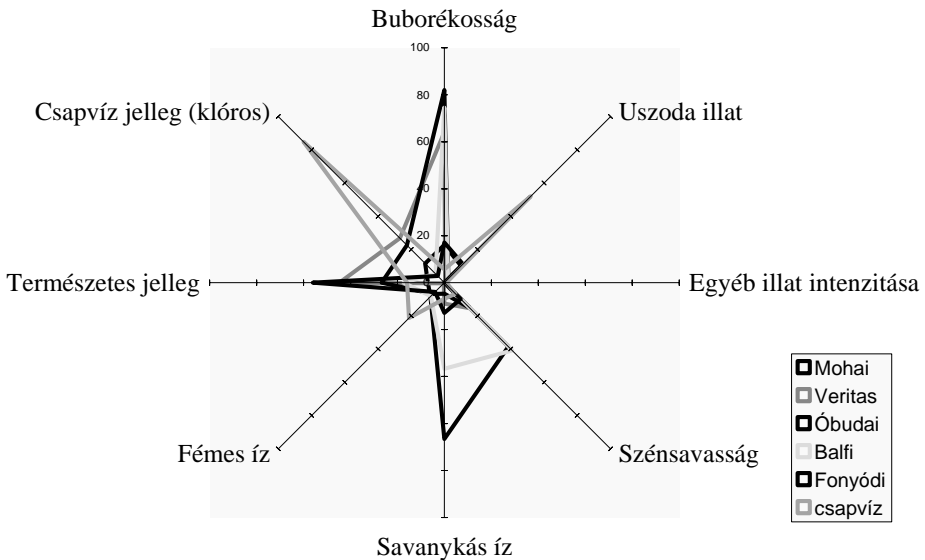
2. ábra: A vizsgált vizek klóros ízének intenzitás értékei

Savanykás íz tekintetében a Mohai és a Balfi elkülönült a többi víztől, köszönhetően magas  $\text{HCO}_3$  tartalmuknak (Mohai = 1450 mg/l, Balfi = 1098 mg/l). Az Óbudai, a Veritas, a Fonyódi és csapvíz között szignifikáns érzékszervi különbség nem volt.  $\text{HCO}_3$  tartalmuk jóval alacsonyabb (Óbudai = 445 mg/l, Fonyódi = 543 mg/l, Veritas = 311 mg/l). A Mohai profildiagramja jól mutatja a víz savanyú jellegének érzékszervi megítélését.

Attól függetlenül, hogy hozzáadott szénstóvból mentes vizeket vizsgáltunk, az egyes vizek mégis különböztek. A szakértők a vizekben található természetes szénstóvtartalommal indokolják. Szénstóvsavasságban a Mohai és a Balfi 95%-os szignifikancia szinten különbözött a Fonyóditól és a csapvíztől. A bírálók eredményei alapján a legtermészetesebb jelleggel a Fonyódi rendelkezik. Mindegyik víztől eltért. A Veritas volt a másik természetes jelleggel bíráló palackozott víz, amely azonban már csak a Mohaitól és csapvíztől tért el 95%-os szignifikancia szinten. Egyéb illat leírásában, szájérzetben, fémességben nem volt különbség a vizsgált termékek között. A termékek összesített profildiagramja mutatja a csapvíz eltérő jellegzetességeit, ugyanakkor a palackozott vizek egyes tulajdonságokban való hasonlóságát és eltéréseit is jól szemlélteti 4. ábra.



3. ábra: A Mohai profildiagramja



4. ábra: A vizsgált vizek összesített profilja

## Összefoglalás

A csendes ásványvizek érzékszervi vizsgálatnak kísérleti eredménye szerint a csapvíz uszoda illata és klóros íze miatt elkülönült a Mohai Ágnes, a Veritas, az Óbudai Gyémánt, a Balfi és a Fonyódi palackozott vizektől. Fontos kiemelni ugyanakkor, hogy a csapvíz érzékszervi minősége akár Budapest, akár Magyarország viszonylatában nagy eltéréseket mutathat. A

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

savanykás ízben a magas HCO<sub>3</sub> tartalmú Mohai és Balfi elkülönült a többi víztől, míg az alacsonyabb tartalommal rendelkező vizek között nem volt érzékszervi különbség. A legtermészetesebb jelleggel a Fonyódi rendelkezett. Szájérzetben, fémességben nem adódott matematikailag igazolható szignifikáns különbség a vizsgált termékek között. A palackozott vizekkel kapcsolatban a közeljövőben célunk az ásványvizek érzékszervi jellemzőinek és a márkahatás összefüggéseinek feltárása.

Korábbi kutatásaink eredményeit alátámasztva arra a következtetésre jutottunk, hogy amennyiben az ásványvizek több tulajdonságban is érzékelhetően eltérőek, úgy a profilanalitikus eljárás, az ásványvizek érzékszervi leírásának megfelelő módszere. A ProfiSens segítségével korrekt módon és megbízhatóan automatizálható a bírálat megtervezése, kivitelezése és értékelése. A szoftveres támogatásnak köszönhetően a módszer időigénye lecsökken, segítségével a bírálók és a szakemberek azonnal megismerhetik az eredményeket, amelyeket visszacsatolhatnak, integrálhatnak az előállítási, kutatási folyamatokba.

## Irodalomjegyzék

- Borszéki B. 1998. Ásványvizek, gyógyvizek. Budapest, MÉTE. pp. 44-69.
- ISO 11035:1994 Sensory analysis – Identification and selection of descriptors for establishing a sensory profile by a multidimensional approach.
- ISO 8589:1988 Sensory analysis – General guidance for the design of test rooms.
- Kókai Z. 2003. Almafajták érzékszervi vizsgálata. Budapest, BKAE, ÉTK, Árukezelési és Áruforgalmazási Tanszék, Érzékszervi Laboratórium, PhD értekezés. pp. 42-59.
- Kókai Z. 2006. Minőségsszabályozás az élelmiszeriparban, korszerű mérés-technikai módszerek és érzékszervi vizsgálatok. Budapest, BCE, ÉTK, Árukezelési és Áruforgalmazási Tanszék, Fizika-Automatika Tanszék. pp. 62-65.
- Kókai Z., Erdélyi M. 2007. Az érzékszervi minősítés korszerű módszerei, tanfolyami jegyzet. Budapest, Budapesti Corvinus Egyetem. pp. 3-35.
- Lehota, J. 2002. Élelmiszergazdasági marketing. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, pp. 64-67, 120-123.
- Molnár P. 1991. Élelmiszerek érzékszervi vizsgálata. Budapest, Akadémiai Kiadó. pp. 11., 15., 77-81.
- Ngai, E.W.T., Cheng, T.C.E., Lee, C.M.Y. 2003. Development of a web-based system for supporting sales in a mineral water manufacturing firm: A case study. International Journal of Production Economics. vol. 83 pp. 153-167.

## Gyümölcslevek minőségi jellemzése elektronikus nyelvvel

*Kovács Zoltán, Kántor Dávid Balázs és Dr. Fekete András*

Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar

Egyre nagyobb jelentőséget kapnak az élelmiszerek elemzésében és minősítésében az érzékszervi tulajdonságokra irányuló vizsgálatok, hiszen ezek a tulajdonságok döntő jelentőségűek az élelmiszerek megítélésében. A táplálékunk kiválasztásánál a minőséget meghatározó tényezők közül az élvezeti érték bír a legnagyobb jelentőséggel. Az érzékszervi vizsgálatokat természetesen érzékszerveinkkel végezzük. Ezzel a témakörrel foglalkozó szakemberek és kutatók egy része azon az állásponton van, hogy az emberi ízlelő szervek csak csekély mértékben vagy sok esetben egyáltalán nem helyettesíthetők mérőműszerekkel. Ugyanakkor azt is el kell fogadnunk, hogy érzékeink nagymértékben befolyásolhatók és még a legnagyobb szaktudás mellett sem szűrhető ki teljesen a szubjektivitás, egy érzékszervi bírálat során. Szükség van olyan objektív, pontos vizsgálati eljárás kialakítására, amely korrelál az emberi nyelv érzékelő képességével. Képes a savanyú, sós, édes, keserű és umami alapízek villamos jellé alakítására, a jel mérésére, feldolgozására és értékelésére.

Az 1980-as évek közepén kezdtek először alkalmazni ionszelektív érzékelőket és érzékelő sorokat. Melyek továbbfejlesztésével létrejöttek az ún. elektronikus orr rendszerek. Ezek működése a gázérezkelő szenzorok érzékelő-képességére épül, tehát illékony vegyületek vizsgálatára, illat és aroma komponensek analízisére alkalmas (Deisingh, 2004).

Ezt követve igény mutatkozott ehhez hasonló olyan koncepció fejlesztésére, amely oldott anyagok elemzésére is képes és az emberi íz érzékeléshez kapcsolható. Mivel számos alkalmazásban előnyösebb a folyadékfázis mérése, mert sok összetevőt vagy annak változását, mint például az ionok és a magas göznyomású elegyek csak a folyadékban lehet követni. Az 1990-es évektől kezdtek olyan íz-anyag érzékelőket alkalmazni, amelyek már a folyadékokban oldott anyagok mérésére is alkalmasak és ezek rendszerbe építésével, az évezred végén kezdték alkalmazni az ún. elektronikus nyelvek különböző kiviteleit. Az „Electronic Tongue” kifejezés először 1996-ban a X. Eurosensors Konferencián (Leuven, Belgium) hangzott el, a fogalom olasz és orosz kutatók együttműködésének eredménye, megjelenése a

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

kutatásokat nagyban előremozdította (Winqvist, 2004). Ezeknél a műszereknél a többváltozós statisztikai adatelemzések nélkülözhetetlenek bizonyultak, mert a kemometriai módszerekkel nagyszámú dimenziók esetén is kinyerhető a hasznos információ. Így a speciális szenzorok, melyek csak egy paraméter mérésére alkalmasak, helyettesíthetők részleges szelektivitású, egyszerre több paraméter változását követni tudó szenzor sorokkal.

Az elektronikus nyelvnek manapság már számos fajtája létezik. Egyre gyakrabban alkalmazzák a gyógyszeripar; környezetvédelem; kozmetikai, és parfüm iparág területén, (Alpha MOS, 2001), valamint az élelmiszeriparban: szeszes italok, üdítők, gyümölcslevek, aromaanyagok, fűszerek analízisére és ezek esetében a tárolás hatásának vizsgálatára, fogyasztói tűrőképességi tesztek, hamisítások kimutatására, versenytárs termékek összehasonlítására.

A gyártóknak, az élelmiszeriparban főként, a termékeik megkülönböztetéséhez egyre jobb minőségű termékeket kell előállítaniuk. Az új termékek sikeres piacra kerülésének elengedhetetlen feltétele a piacon versengő márkákkal való összehasonlítás és a fogyasztói ízlések szerinti új termékek fejlesztése. A piacon maradáshoz pedig elengedhetetlen az elvárt minőség folyamatos biztosítása. Az elektronikus nyelv a gyors fejlődésnek köszönhetően alkalmassá válhat az ilyen jellegű feladatokra. Az elmúlt években számos publikáció jelent meg, melyek az italokra és folyékony élelmiszerekre végzett alkalmazásokat mutatják be.

Winqvist (1996) és munkatársai sikerrel alkalmaztak már az ezredforduló előtt egy kísérleti voltammetriás elektronikus nyelvet. Ezzel sikeresen volt elkülöníthető 6 különböző fajtájú narancslé, kétféle narancs ital, almalé és tej minta főkomponens elemzés alkalmazásával.

Legin (2002) és munkatársai számos élelmiszer íz jellemzőit vizsgálták. Többek között méréseket végeztek 9 különböző szénsavas üdítőitalal, melyeket sikerrel különítették el márka, előállítási hely és különböző előállítási technológia alapján.

### **Célok**

Célul tűztük ki a gyártó saját termékének és az ugyanazon minőségben gyártott, kereskedelmi vállalat sajátmárkás termékének összehasonlítását narancsleveken. Feladatunk volt sajátmárkás és versenytárs narancslevek megkülönböztetése, friss narancslé összehasonlítása kereskedelmi forgalomban kapható narancslevekkel, valamint a hőkezelés hatásának nyomon követése, továbbá gyümölcsstartalom koncentrációjának meghatározása narancs- és almalében.

## Anyag és módszer

Méréseinket az Alpha-MOS (Toulouse, Franciaország) cég által 2000-ben kereskedelmi forgalomba bocsátott potenciometrikus mérési elven működő elektronikus nyelvvel végeztük. Az Alpha Astree elektronikus nyelv az emberi nyelv működésének másolata, komplex oldott szerves és szervesetlen komponensek analízisére, felismerésére, azonosítására tervezték. Egy speciális 7 szenzorból álló szenzorsor végzi a teljes íz analízist, hasonlóan az emberi nyelv íz receptoraihoz. A kereszt-szelektív szenzor sor globális folyadék és íz észlelést nyújt, képes detektálni a kölcsönhatások különböző fajtáit. A szenzorok kereszt-szelektivitását az 5 alap ízre értékelték. Így követhető a folyadék mátrix bármilyen változása. A mérés alapja a különböző bevonatú szenzorok és a referencia elektród közötti potenciálkülönbség (Sharma, 2006). A mért értékek feldolgozásához alapvetően mintafelismerő algoritmusokat alkalmazunk. A berendezés saját szoftverében lévő többváltozós statisztikai módszerek közül a minőségi különbségtételhez főkomponens elemzést (PCA - Principle Component Analysis), diszkriminancia elemzést (DFA - Discrimination Function Analysis) és osztályanalógiák közvetett modellezését (SIMCA - Soft Independent Model Class Analogy), a mennyiségi becsléshez a parciális legkisebb négyzetek módszerét (PLS - Partial Least Squares) alkalmaztuk.

Méréseink során különböző a kereskedelmi forgalomban is előforduló gyümölcsleveket, valamint frissen facsart gyümölcsleveket használtunk. A különböző gyümölcsök leveinek összehasonlításánál az italokat mindenféle előzetes minta-előkészítés nélkül elemeztük. A narancslevek vizsgálatánál a sajátmárkás termék és a versenytárs termékektől való különbözőség megállapításánál sem alkalmaztunk előzetes minta-előkészítést. A kereskedelmi forgalomban előforduló 12%-os narancs ital, az 50%-os narancs nektár és a 100%-os narancslé frissen facsart gyümölcslevekkel való összehasonlításához friss levét készítettünk, a modell többi tagját előkészítés nélkül mértük. A hőkezelés hatásának nyomon követésére végzett kísérletünkhöz szintén frissen facsart narancslét alkalmaztunk, 40, 60 és 80 °C-os hőkezeléssel (5 perc időtartam) kaptuk a mintákat. A mennyiségi meghatározáshoz a 100%-os narancs, illetve alma leveket hígítottuk desztillált vízzel, így kaptuk a 75, 85 és 95%-os mintákat.

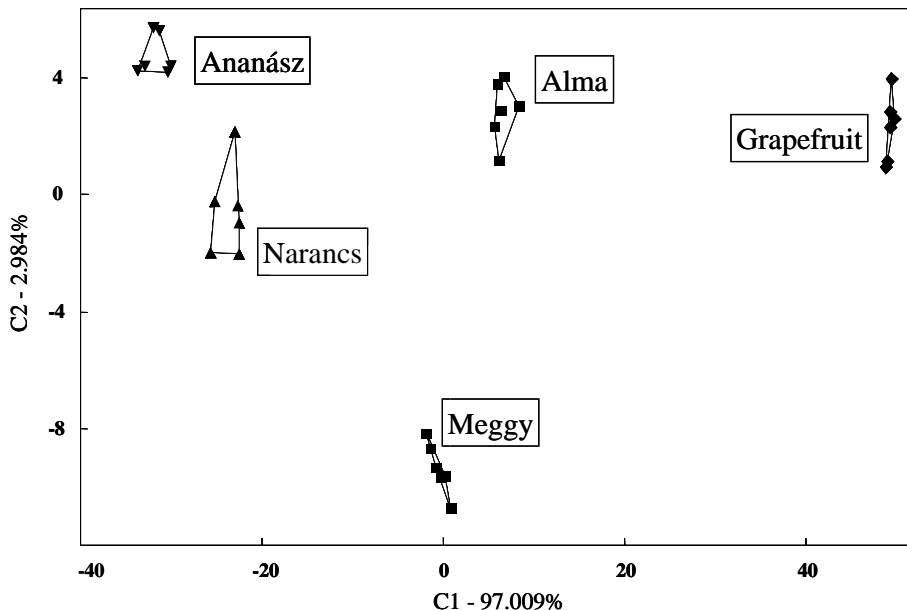
## Eredmények

Az eredményeink értékelését mintafelismerő algoritmusokkal, többváltozós statisztikai módszerekkel végeztük. Ezeknek közös jellemzője, hogy az egyes szenzorokról érkező intenzitás értékekből nyert hét dimenziós



## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

adatfelhőt jól átlátható és ábrázolható két- vagy háromdimenziós eredménnyé redukálják. További előnyük, hogy az adatfúzió során nem történik lényeges információvesztés.

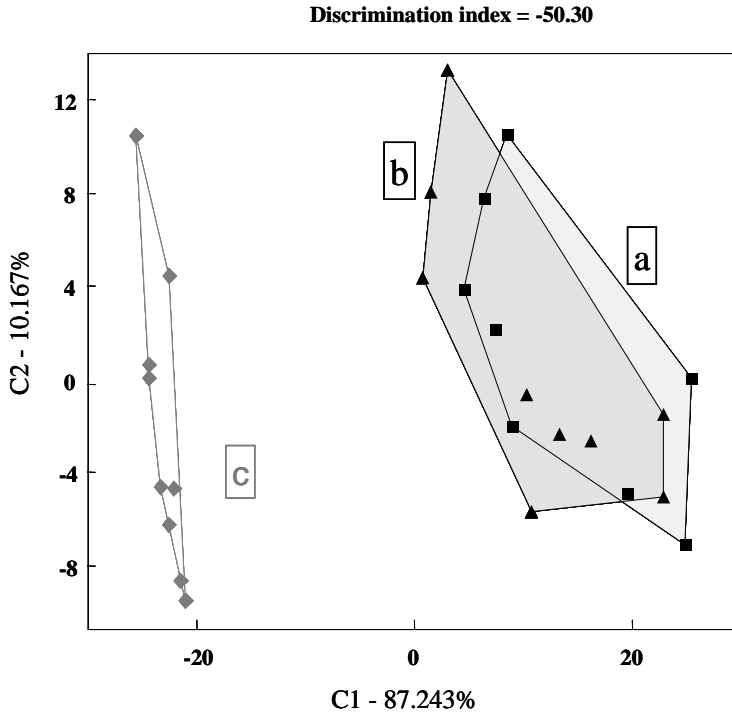


**1. ábra: Különböző gyümölcslevek elkülöníthetősége diszkriminancia elemzéssel**

A különböző gyümölcsökből készült gyümölcslevek mérésének értékelését diszkriminancia elemzéssel végeztük (1. ábra). Az ábrán látható sokszögek csúcsai az egyes mintákhoz tartozó mérési ismétlések. Az első diszkrimináns változó tartalmazza az információ 97%-át, mely alapján az egyes minták csoportjai szignifikáns különbözőséget mutatnak. A narancs italhoz a legközelebbi íz-tulajdonságokat az ananász, meggy és az alma ital mutatja, a leginkább eltérő pedig a grapefruit minta volt. A C2-vel jelölt második változó mentén a meggy ital különült el a legjobban a többi mintától.

A különböző narancslevek összehasonlítását főkomponens elemzéssel végeztük (2. ábra). Az első főkomponens tartalmazza az adatok varianciájának közel 90%-át, mely mentén a versenytárs termék elkülönült a másik kettő terméktől, a saját márkás termék pedig nagy átfedést mutatott a gyártó saját termékével. A második főkomponens mentén is szinte teljes az átfedés az „a” és „b” csoportok között. A PCA jelzőszáma a diszkriminációs index az Astree szoftverben. Ennek értéke annál magasabb, minél jobban elkülöníthetők a mérési csoportok. Maximális értéke 100, ha két csoport

között nincs szignifikáns különbség negatív lesz ez a jelzőszám. Esetünkben ez az érték -50,30, mely szerint a két csoport között nincs szignifikáns eltérés, kijelenthető tehát, hogy a gyártó szolgáltatja a saját termékével megegyező minőséget.



**2. ábra: Narancslevek összehasonlítása főkomponens elemzéssel**  
(a: sajátmárkás termék, b: a gyártó saját terméke, c: versenytárs termék)

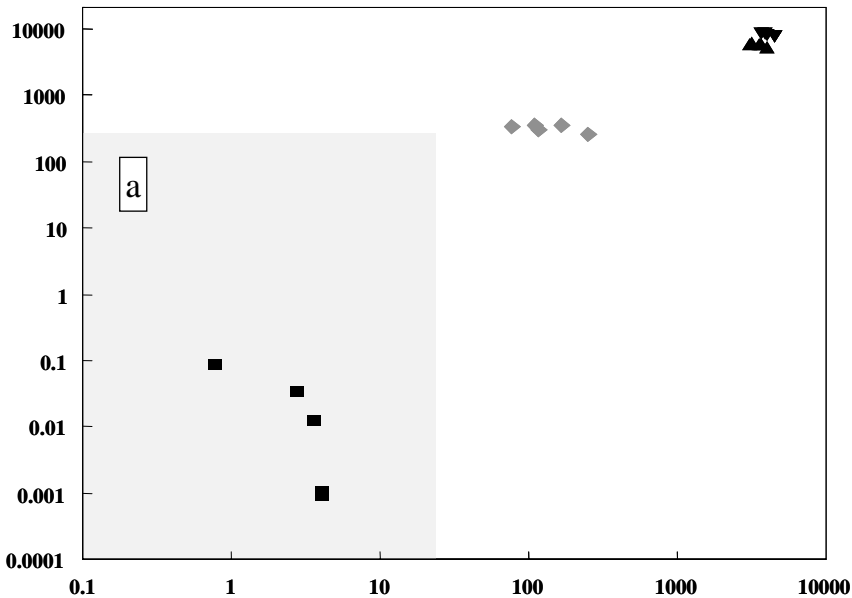
Ezt a megállapítást a szenzorjelekre végzett diszkriminancia elemzés is megerősítette. A versenytárs termék az x tengely pozitív felén, teljesen elkülönülve helyezkedik el az egymással nagy átfedést mutató másik két mintacsoporttól, az információ több mint 99%-át magában foglaló első diszkriminációs változó mentén.

Az osztályanalógiák közvetett modellezésével (SIMCA) egy olyan referencia intervallumot kaptunk, mellyel egy igen-nem válasz kapható a saját termék és a versenytárs termékek különbözőségének vizsgálatára. Ezzel a módszerrel könnyen nyerhető objektív eredmény annak megállapítására, hogy a sajátmárkás termékünk valamely versenytárs termékhez képest milyen íz-tulajdonságokkal rendelkezik, melyik az a márka, melyhez közelebb áll az íze és melyiktől teljesen különböző. A különböző márkájú narancslevek SIMCA elemzése alapján (3. ábra)

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

kijelenthetjük, hogy a saját termék a versenytárs termékektől határozottan eltérő íz-tulajdonságokkal rendelkezik. Ezt az állítást a validációs együttható, magas értéke is alátámasztja, melynek értéke akkor 100, ha szignifikáns különbség van a kiválasztott minta és a többi minta között. A zölddel jelölt versenytárs íze áll a saját termék ízéhez legközelebb, a fekete és a kék színnel jelöltek távol esnek.

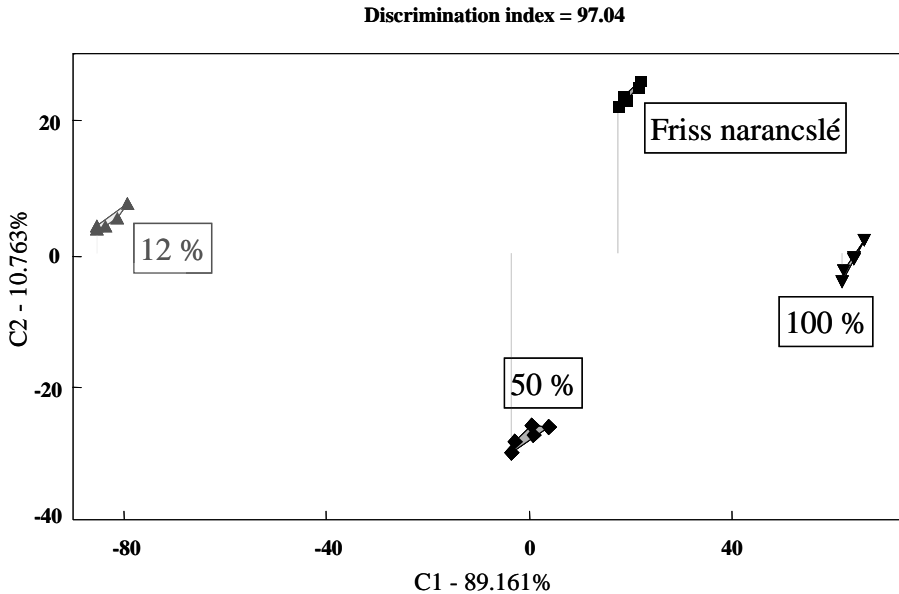
Validation Score = 100



**3. ábra: Narancslé versenytárs termékekkel való összehasonlítása SIMCA elemzéssel (a: saját termék és a versenytársak)**

Méréseink során feltérképeztük a kereskedelmi forgalomban kapható narancslevek és friss narancslé egymáshoz viszonyított íz tulajdonságait. Ennek főkomponens térképét mutatja a 4. ábra. Az egyes mintacsoportok egymástól jól elkülönültek, tehát különbséget tettünk a friss narancslé és a kereskedelmi forgalomban is előforduló gyümölcslevek között, ezt mutatja a magas diszkriminációs index is. A kereskedelmi levek a C1-es komponens mentén a koncentrációjuknak megfelelő sorrendben helyezkednek el. Ezzel szemben a friss narancslé az 50 és 100%-os minták közé esett. A C2-vel jelölt második főkomponens ebben az esetben tartalmazza a hasznos információ több mint 10%-át, mely mentén a friss narancslé eltér a kereskedelmi levektől. A PCA eredménye alapján megállapíthatjuk, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható narancslevek a friss narancslétől eltérő

íz anyagokat is tartalmaztak, amely megmagyarázza a friss lé csoportjának helyzetét a főkomponens ábrán.

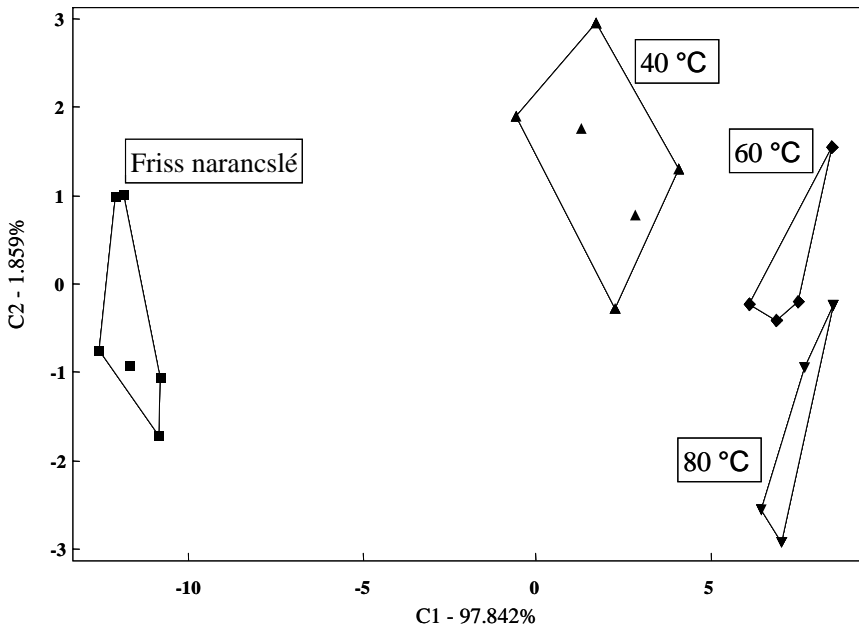


**4. ábra: Friss narancslé és kereskedelmi forgalmú narancslevek elkülöníthetősége főkomponens elemzéssel**

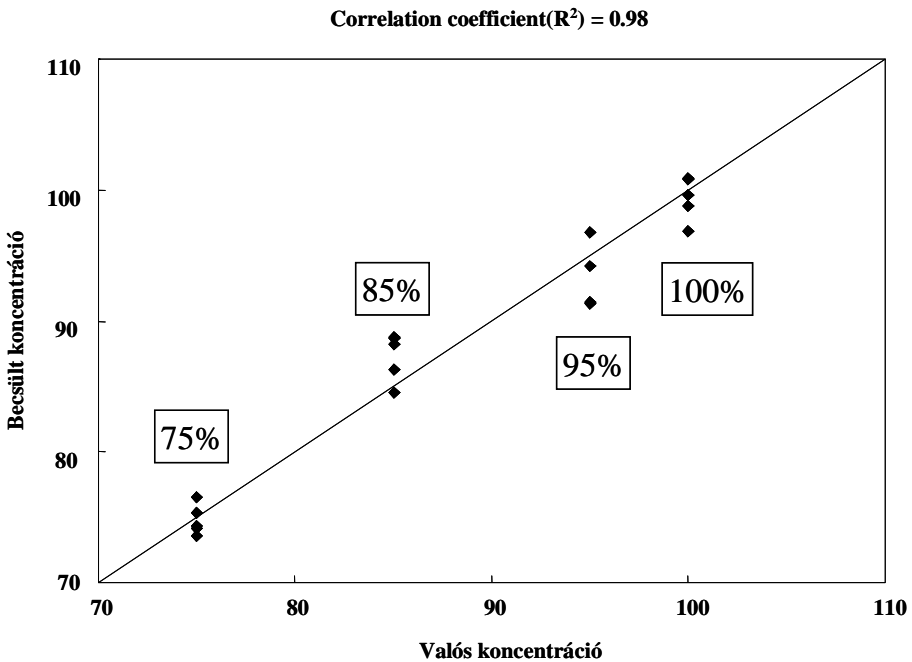
A hőkezelés vizsgálatára végzett diszkriminancia elemzés ábráján (5. ábra) a friss narancslé csoportja távol esik a többi mintától, az első diszkrimináns változó mentén ellentétes koordináta félen helyezkedik el a hőkezelt narancslevektől. A kezelt minták egymástól való elkülönülése a második változó mentén látványosabb, a legalacsonyabb hőkezelést kapott narancslé legfelül, a legmagasabb hőmérsékleten végzett hőkezelésű minta csoportja legalul, a köztes hőmérsékleti kezeléshez tartozó minta pedig a kettő között található.

A parciális legkisebb négyzetek módszere statisztikával a hét dimenzió kombinációjából mennyiségi becslésre alkalmas modell építhető. A desztillált vizes hígítással előállított különböző koncentrációjú narancslevek mennyiségi modelljét szemlélteti a 6. ábra. Az illesztés jóságát mutató korrelációs együttható magas értéke alapján kijelenthetjük, hogy a PLS módszerrel jól becsülhető a narancslevek koncentrációja az elektronikus nyelv mérési adatai alapján. A becslésül adott pontok szórása a 95 és 100%-os koncentrációjú minták esetében azonban átfedést mutatnak, mely szerint ennek a két koncentrációnak az elkülönítése nem tökéletes. A 85%-os mintához tartozó becslési pontok, azonban már teljes elkülönülést mutatnak mindkét nagyobb koncentrációhoz képest, ezek megkülönböztethetősége egyértelmű.

„Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

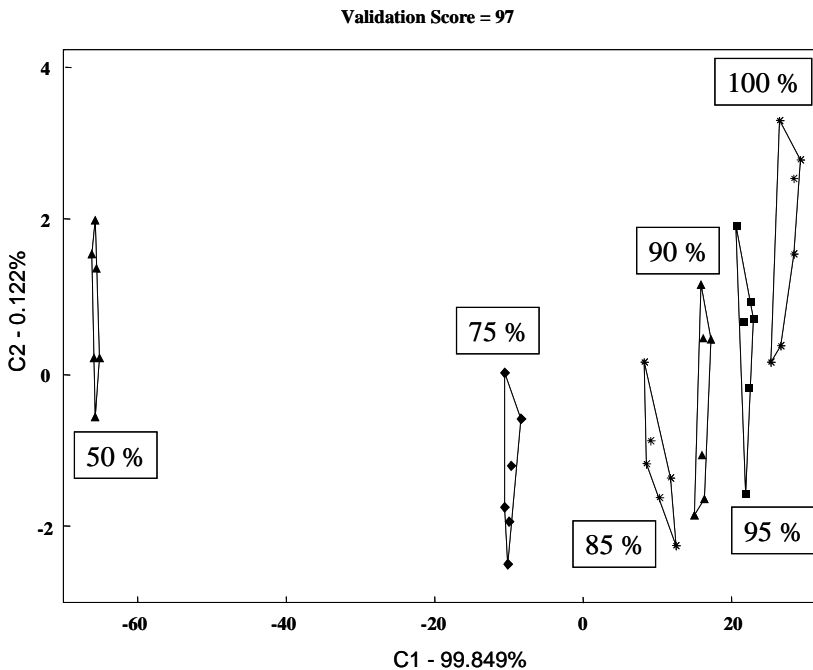


5. ábra Narancslevek hőkezelésének vizsgálata diszkriminancia elemzéssel



6. ábra: Narancslé koncentrációjának becslése parciális legkisebb négyzetek módszerrel

Almalevek koncentrációjának mérhetőségét is vizsgáltuk. A desztillált vízzel hígított és 100%-os almalé minták mérési adatainak diszkriminancia elemzését szemlélteti a 7. ábra. Az egyes minták a koncentrációjuknak megfelelő sorrendben balról jobbra növekvően helyezkednek el az első diszkrimináns változó mentén. Megfigyelhető továbbá, hogy a mintacsoportok közti különbségek arányosak az almalevek közti koncentrációkülönbségekkel, így az 50 és 75%-os minták között a legnagyobb a távolság, a 85, 90, 95 és 100%-os minták pedig azonos távolságra helyezkednek el egymástól. Minden minta szignifikánsan elkülönült, melyet a validációs érték is bizonyít.



**7. ábra: Különböző koncentrációjú almalevek diszkriminancia elemzése**

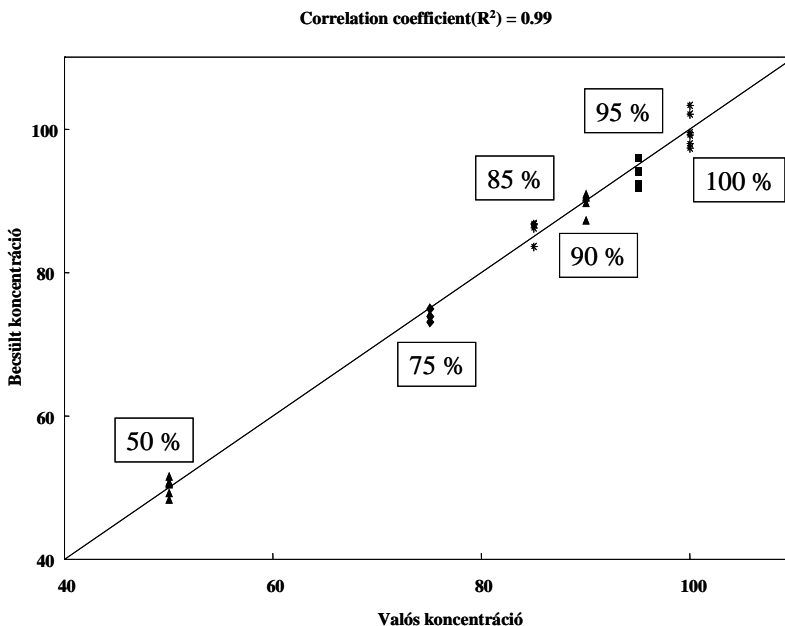
Az almalevek koncentrációjának becslésére PLS statisztikát használtunk (8. ábra). A korrelációs együttható értéke 0,99. Kijelenthető tehát, hogy az almalevek koncentrációja kiválóan becsülhető PLS módszerrel az elektronikus nyelvvel végzett mérési eredmények alapján.

## Következtetések

Kutatásaink alapján kijelenthető, hogy az Astree elektronikus nyelv elektrokémiai szenzorainak kombinációja és a megfelelő többváltozós statisztikai eljárás lehetővé tesz egy gyors, objektív, rugalmas és költségkímélő mérési módszert. Alkalmas a gyümölcslevek íz alapján történő megkülönböztetésére, valamint az összetevők stabilitásának és változásának megállapítására. Az eredmények alapján nagy biztonsággal

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

képes elkülöníteni az 5%-os koncentráció különbségű almaleveket és a 10%-os koncentráció különbségű narancsleveket.



8. ábra: Almalé koncentrációjának becslése parciális legkisebb négyzetek módszerrel

## Javaslat

Korábbi kísérleti eredményeinkre való tekintettel javasoljuk az elektronikus nyelv alkalmazását nemcsak gyümölcslevek, hanem egyéb italok (pl. bor, sör, üdítőital, ásványvíz és különböző folyékony élelmiszerek) íz szerinti megkülönböztetésére és ízhibák felderítésére.

## Irodalom

- Alpha MOS (2001) Alpha Astree electronic tongue user manual
- Anil K. Deisingh, A. K. - Stone, D. C. – Thompson, M. (2004): Applications of electronic noses and tongues in food analysis. *International Journal of Food Science and Technology* 2004, 39, 587–604
- Rudnitskaya, A. L. A. – Seleznev, B. – Vlasov, Y. (2002): Recognition of liquid and flesh food using an 'electronic tongue'. *International Journal of Food Science and Technology* 2002, 37, 375–385
- Sharma, P. K. – Chaudhari, P. D. - Chaudhari, A. P. – Barhate, N. S. – Mistry, J. C. (2006): Electronic Tongue: A Review, Web (2008) <http://www.pharmainfo.net/reviews/electronic-tonguea-review>
- Winquist, F. - Krantz-Rülcker, C. – Lundström. I. (2004): Electronic Tongues. *Mrs Bulletin/october* 2004, 1-6
- Winquist, F. – Wide P. – Lundsrom I. (1997): An electronic tongue based on voltammetry. *Analytica Chimica Acta* 1997, 21-31

## Tömegspektrometriás technikák újszerű alkalmazási lehetőségei az élelmiszeranalitikában

*Dr. Arbankó László*

Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar, Központi Laboratórium

A tömegspektrometriás technikák régóta fontos részét képezik az élelmiszeranalitikai vizsgálatokat végzők eszköztárának. A gázkromatográfiával kapcsolt, elektron- és kémiai ionizációs (GC-MS) módszerek mellett az utóbbi évtizedben, egyre nagyobb szerephez jutottak a folyadékkromatográfiás kapcsolást lehetővé tévő ESI (electrospray ionizációs) tömegspektrometriás rendszerek. Ugyanúgy egy ettől eltérő területen a szerves tömegspektrometriában ma már sok helyen rutinszerűen alkalmazzák az induktív csatolású plazma (ICP) ionforrással szerelt tömegspektrométereket.

Előadásomban néhány e készülékkel laboratóriumunkban végzett újszerű élelmiszeranalitikai alkalmazást mutatok be.

Egyik példában az élelmiszerekben esetlegesen előforduló növényvédőszer maradványainak vizsgálatára általunk alkalmazott ún. szkríning módszerét ismertetem. Ezek az olykor több száz peszticidet egy mérés keretében monitorozni képes módszerek lehetővé teszik, hogy gyors és átfogó elsődleges felmérést végezhessünk például egy romlandó termék piacra kerülését megelőzően.

Másik példaként a tömegspektrometriás módszereknek egy szintén újszerű eredetazonosítási lehetőségekkel is bíró applikációs területét, az ún. elemujjlenyomat technikákat mutatom be. E módszerek lényege, hogy lehetőleg minél több és minél nagyobb elkülönítő képességgel bíró alkotót kell vizsgálnunk. Ha ezek külön-külön nem is nyújtanak annyi információt amely alapján például egy „hamisított” termék megkülönböztetővé válik egy „eredetitől”, ugyanakkor az eredmények összessége –mintegy a mintára jellemző ujjlenyomat – már kellő mennyiségű információt szolgáltat ehhez. Így az ujjlenyomatok alapján a minták megkülönböztethetővé válnak egymástól.



**Tiltott azoszínezékek- Szudán I., Szudán II., Szudán III., Szudán IV., Szudán Orange G és Para Red -vizsgálati módszerének kidolgozása chili, fűszerpaprika, curry, kurkuma és az ezeket tartalmazó készítményekből**

*Dr. Ábrahámné Szabó Ágnes, Dr. Szentgyörgyi Mária és Dr. Búza László*

MGSZHK Élelmiszer- és Takarmánybiztonsági Igazgatóság

A Szudán I, II, III, IV és a Szudán Orange G, a Para Red elnevezés ipari festéket jelöl, amelyek szintetikus színezékek; vegyiparban használják olajok, viaszok, műanyagok színezésére. Szerves oldószerekben jól oldódnak, vízben általában oldhatatlanok. Az Európai Unióban jelenleg csupán azok a színezékek használhatók élelmiszerek színezésére, amelyek szerepelnek az erre a célra összeállított ún. pozitív listán. A Szudán festékek nem tartoznak az engedélyezett élelmiszer színezékek közé, tekintettel arra, hogy karcinogének, és genotoxikus hatásuk is lehet.

### **Jogszabályi háttér**

2003 júniusában, azt követően, hogy chilipaprika és chilipaprikából készült termékekben Szudán I. festéket mutattak ki, az Európai Közösségek Bizottsága határozatot (2003/460/EK) fogadott el a sürgősségi intézkedésekre vonatkozóan, melyek célja további élelmiszer termékek szennyeződésének a megakadályozása volt, a nyersanyagok ellenőrzése révén. (RASFF (The Rapid Alert System for Food and Feed) 2003-2004: 390 bejelentés)

Az ezután szerzett tapasztalatok alapján 2004 januárjában módosították az eredeti határozatot (a 2004/92/EK számú határozattal), és a kötelező vizsgálatot kiterjesztették a Szudán II., III., IV. festékekre is. A határozat alapján a tagállamok ellenőrzéseket hajtottak végre és a Szudán I., Szudán II., Szudán III., Szudán IV. kimutatására. Ezeket az anyagokat a chilipaprika és chilipaprikából készült termékek mellett kurkumában és pálmaolajban is kimutatták. Ezért a Bizottság a 2005/402/EK határozattal fenntartja a 2004/92/EK számú határozattal megállapított intézkedéseket, és kiterjeszti azokat a kurkumára és a pálmaolajra is. (RASFF 2005: 213 bejelentés)

A RASFF 2005 éves összefoglaló jelentéséből kiderül, hogy a Szudán festékekhez hasonló tiltott festékeket fedeztek fel chilipaprika és

chilipaprikából készült termékekben. Ezek közül a legfontosabb a Para Red, amellyel kapcsolatban 42 bejelentés érkezett 2005-ben. A Para Red-et tartalmazó pozitív bejelentések 85%-a Németországból és az Egyesült Királyságból érkezett. A leggyakoribb eredetként Indiát említik, de sok más esetben a pontos eredet – nyomonkövethetőség hiányában- nem állapítható meg. 2006-tól csökkent ugyan a RASFF bejelentések száma, de mind 2007-ben, mind 2008-ban folytatódtak a bejelentések a tiltott festékekre vonatkozólag. A bejelentésekben leggyakrabban a Szudán I. és a Szudán IV. szerepel, de már 2005-ben megjelent a Para Red és későbbiekben a Szudán Orange G is .A Bizottság 2005/402/EK határozata nem került módosításra és visszavonásra sem.

A Bizottsági Határozatok értelmében kötelezően előírt vizsgálatok elvégzéséhez szükségessé vált olyan analitikai módszer kidolgozása, amely során a Szudán I, II, III, IV mellett a Szudán Orange G és a Para Red meghatározása is lehetővé válik.

Adaptáltuk a European Commission, RASFF news, News Notification: 03/99, Corrected Method for detection of Sudan című módszert, amelyet validáltunk saját körülményeinkre, és kiegészítettünk a Para Red vizsgálatával is.

## **A vizsgálati módszer validálása**

A módszer validálását a Nemzeti Akkreditáló Testület NAR-20 útmutatója alapján készített tematika szerint hajtottuk végre. Validálás: a vizsgálati (analitikai) módszerek érvényesítése, olyan tevékenységek összessége, amelyek a módszer teljesítményjellemzőinek meghatározását célozzák, és ezáltal lehetővé teszik annak eldöntését, hogy az analitikai módszer és eszközszerkezete alkalmas-e az adott feladat elvégzésére.

A validálás során elvégzett tevékenységekről dokumentációt készítünk, amely a következőket tartalmazza:

1. Az analízissel szemben támasztott követelményeket (Validálási Protokoll)
2. Az analitikai rendszer alkalmasságát bizonyító mérési eredményeket
3. Az analitikai módszer részletes leírását
4. Az analitikai módszer főbb teljesítményjellemzőinek mért értékeit
5. A mérési eredmény megadását és az eredmény megbízhatósági adatait
6. A mérőrendszer és az alkalmazott módszer használhatóságának értékelését

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

### 1. Az analízissel szemben támasztott követelmények (Validálási Protokoll)

Ebben a részben meghatározzuk azokat a követelményeket, amelyek teljesítését a mérési eredményekkel bizonyítanunk kell.

#### 1.1. Az analízis célja

Chili, fűszerpaprika, curry, kurkuma és az ezeket tartalmazó készítményekből Szudán I., Szudán II., Szudán III., Szudán IV., Szudán Orange G és Para Red meghatározása

#### 1.2. A meghatározandó alkotók mennyiségi követelményei

A kimutatási határtól lineáris tartományban felső határ nélkül, mert a kromatografálásor a minta a szükséges mértékig hígítható, hogy a mérésre kijelölt tartományba kerüljön.

#### 1.3. A rendszerrel szemben támasztott követelmények

5 egymás után injektált minta eredményének tapasztalati szórása: legyen  $<5\%$  ( $RSD < 5\%$ ),  $R_s(\text{felbontás}) \geq 1,3$

#### 1.4. A szelektivitás mértéke

Szudán I., Szudán II., Szudán III., Szudán IV., Szudán Orange G és Para Red csúcsok felbontása ( $R_s$ ) legyen  $\geq 1,3$

#### 1.5. A mennyiségi mérés alsó határa

A HPLC elválasztás mennyiségi méréshatára:  $\leq 0,5 \mu\text{g/ml}$

#### 1.6. Munkatartomány

A HPLC mérésnél:  $0,5 \mu\text{g/ml} - 20 \mu\text{g/ml}$  (Lineáris tartomány)

#### 1.7. A mérés pontosságára utaló kritériumok:

Visszanyerés:  $120 < R > 70\%$ ; HPLC mérés elválasztásra:  $R_s(\text{felbontás}) \geq 1,3$

#### 1.8. A mérés ismételhetősége

$RSD < 15\%$

#### 1.9. Az eredmények megadása

$$\frac{\bar{C}_i}{R} \pm \frac{t \times SD}{\sqrt{n}}$$

$C_i$  = a mért színezék koncentrációk átlaga

$R$  = visszanyerés

$t$  = Student féle eloszlás kritikus értéke

$SD$  = tapasztalati szórás

$n$  = a mérések száma

## 2. Az analitikai rendszer alkalmasságát bizonyító mérési eredmények

A rendszeralkalmassági teszt végrehajtása során bizonyítjuk, hogy az analitikai mérőrendszer képes a minta minőségi és mennyiségi jellemzőinek megbízható, jól ismételhető mérésére. Az ismételhetőség mérőszámát ismert összetételű standard 5 párhuzamos mérése során kapott adatokból a becsült tapasztalati szórás (standard deviation=SD) és a százalékos szórás (relatív standard deviation) segítségével jellemezzük.

	Szudán Orange G µg/ml	Para Red µg/ml	Szudán I. µg/ml	Szudán II. µg/ml	Szudán III. µg/ml	Szudán IV. µg/ml
1	19,409	20,019	20,067	19,906	20,097	19,932
2	19,445	20,030	20,026	20,023	20,083	20,042
3	19,549	20,100	20,026	20,033	20,010	20,018
4	19,381	20,077	20,028	20,000	20,123	20,042
5	19,684	20,084	20,054	19,999	20,239	20,055
átlag	19,494	20,062	20,040	19,992	20,111	20,018
SD	0,124	0,035	0,019	0,050	0,083	0,050
RSD%	0,636	0,177	0,095	0,252	0,414	0,249

Az adatok alapján látható, hogy a rendszeralkalmassági teszt ismételhetőségének relatív tapasztalati szórása kisebb, mint 1%, tehát teljesíti a protokollban előírt értéket.

## 3. Az analitikai módszer részletes leírása

### 3.1. Alkalmazási terület

A módszer leírja tiltott azoszínezékek- Szudán I., Szudán II., Szudán III., Szudán IV., Szudán Orange G és Para Red - meghatározását chili, fűszerpaprika, curry, kurkuma és az ezeket tartalmazó készítményekből

### 3.2. A módszer elve

A színezékeket acetonitrillel extraháljuk, majd szűrjük és a kivonatot fordított fázisú HPLC eljárással kromatografáljuk. A mennyiségi meghatározáshoz és az azonosításhoz diódasoros UV-VIS detektort használunk.

### 3.3. Vegyszerek

Acetonitril, HPLC tisztaságú; Víz, HPLC tisztaságú; Jégecet; Kloroform, HPLC tisztaságú; Szudán I.; Szudán II.; Szudán III.; Szudán IV.; Szudán Orange G.; Para Red

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

### 3.4. Eszközök, készülékek

Mérőlombik, Erlenmeyer lombik, Pipetták, Mérőhenger, Szűrőpapír, Ultrahangos fürdő, Laboratóriumi daráló, Homogenizátor, Rázógép, Membránszűrő (0,45 µm), Kromatográfiai kolonna, HPLC készülék gradiens elúcióra képes nagynyomású pumpával és diódasoros UV/VIS detektorral

### 3.5. A minta előkészítése

1g-20g mintát (attól függően, hogy fűszerekkel vagy a fűszereket tartalmazó mintával dolgozunk) 1 mg-os pontossággal csavaros Erlenmeyer lombikba bemérünk. Hozzáadunk 100 ml acetonitrilt, homogenizáljuk és 1 órán át rázógépen rázatjuk. Ezután először szűrőpapíron szűrjük, és az így előkészített mintaoldatokat szükséges mértékben hígítjuk majd 0,45 µm-es membránszűrőn való átszűrés után injektálható a HPLC készülékbe.

### 3.6. Standard törzsoldatok készítése

50,0 mg színezéket bemérünk és 100 ml-es mérőlombikba átvisszük a következő oldószerekkel:

Színezék	Oldószer
Sudan Orange G	acetonitril
Para Red	acetonitril: kloroform= 1:1
Sudan I.	acetonitril
Sudan II.	acetonitril
Sudan III.	acetonitril: kloroform= 1:1
Sudan IV.	acetonitril: kloroform= 1:1

### 3.7. Standard mérőoldatok készítése

Az elkészített törzsoldatokat felhasználva hígított keverék mérőoldatokat készítünk a szükségletnek megfelelő koncentrációkban, 0,1 µg/ml - 20 µg/ml tartományban.

### 3.8. A HPLC mérés körülményei

Kolonna: GraceSmart RP 18 150 mm x Ø 4,6 mm; 5µm

Eluens: A: 165 ml ecetsav + 1000ml desztillált víz; B: acetonitril

Gradiens elúciós program:

idő	%B	%A
0.00	70.0	30.0
4.80	95.0	5.0
7.20	100.0	0.0
10.00	70.0	30.0

Eluens áramlási sebessége: 1,5 cm<sup>3</sup>/min

Detektálás: spektrum felvétele 300-600 nm között

Mennyiségi meghatározás:

Sudan Orange G. 388 nm

Para Red, Sudan I., Sudan II. 480 nm

Sudan III., Sudan IV. 520 nm

Injektálás: 5-50 µl (szükség szerint)

### 3.9. Eredmények értékelése

A minőségi értékelésre a standardhoz viszonyított retenciós idők azonossága szolgál alapul. A mennyiségi meghatározáshoz a mérendő komponens koncentráció tartományának megfelelő lineáris standard kalibrációs függvényt használunk. A kiértékelés a megfelelő csúcsterületek összehasonlításával történik.

### 3.10. Az eredmények számítása

A színezék mennyiségét, C (mg/kg), a következő összefüggéssel számítjuk ki:

$$C = c \cdot v \cdot d / m$$

c = a kalibrációs görbéről leolvasott mintaoldat koncentrációja µg/ml-ben

v = a minta térfogata ml-ben

d = a minta hígítási faktora

m = a minta tömege g-ban

### 3.11. A mérési eredmény megadása

Méréseink eredményét megbízhatósági határokkal adjuk meg. Kiszámú párhuzamos mérés esetén a 95%-os statisztikus biztonsághoz tartozó és adott mérésszám (n) mellett érvényes Student féle eloszlás kritikus

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

értékének ( $t$ ), a SD-nak és a visszanyerésnek ( $R$ ) felhasználásával a mérési eredmény:

$$\frac{\bar{C}_i}{R} \pm \frac{t \times SD}{\sqrt{n}}$$

- $C_i$  = a mért színezék koncentrációk átlaga  
 $R$  = a validálás során kapott visszanyerés értéke  
 $SD$  = a validálás során kapott tapasztalati szórás értéke  
 $n$  = a tényleges mérés párhuzamosainak száma  
 $t$  = Student féle együttható kritikus értéke

Az eredmény akkor fogadható el, ha a párhuzamos meghatározás mérési eredményeiből számolt tapasztalati szórás értéke <15rel %

### 3.12. A mérés ismételhetsége

Ugyanazon személyek által párhuzamos méréseinek eredményeiből kiszámítjuk az SD és RSD értékeket. A mérési eredményt elfogadjuk, ha az RSD<15%

### 3.13. Forrásmunka

European Comission, RASFF news, News Notification: 03/99, Corrected Method for detection of Sudan

## 4. Az analitikai módszer főbb teljesítményjellemzőinek vizsgálata

### 4.1. A kalibrációs görbe linearitásának vizsgálata

A mért jel és a koncentráció összefüggése azt jelenti, hogy a mérőgörbe adott megbízhatósággal egyenesnek tekinthető. Az egyenes egyenletét az eredményekből a legkisebb négyzetek módszerével számítjuk, illetve a kromatográfiás szoftverek kiszámolják. A közelítés megbízhatóságát a korrelációs együtthatóval jellemezhetjük. A korrelációs együttható értéke +1 és -1 között változhat; ha értéke 0, a két változó nem függ egymástól lineárisan.

A „ $t$ ” statisztikai próbát használhatjuk annak eldöntésére, hogy valamely kiszámított „ $r$ ” érték szignifikánsan eltér-e a nullától. Kiszámítjuk a „ $t$ ” értékét a következő összefüggéssel:

$$t = r \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}}$$

Megnézzük, hogy a szükséges statisztikai biztonsághoz és  $n-2$  szabadsági fokhoz tartozó kritikus „t” értéknél kisebb vagy nagyobb. Ha nagyobb, az  $r=0$  hipotézist elvetjük.

$$t_{\text{kritikus}(0,05;8)} = 2,306 \text{ (táblázatból)}$$

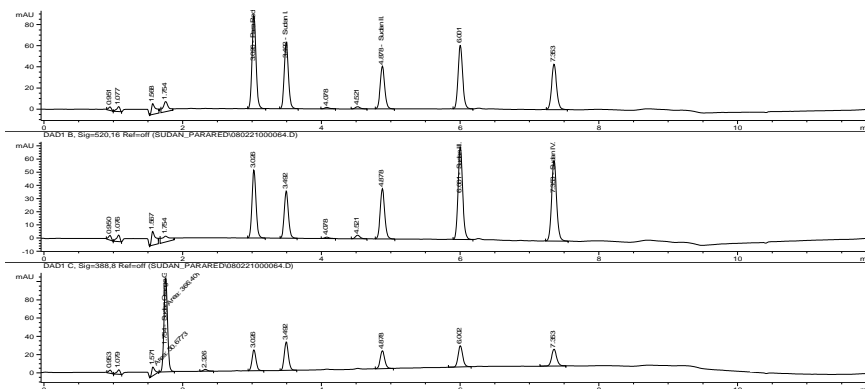
### 0,1µg/ml-1µg/ml

Standard	Kalibrációs görbe egyenlete	Korrelációs koefficiens	„t” számított
Sudan Orange G	$y=75,424x-0,880$	0,99933	38,61
Para Red	$y=73,342x-0,446$	0,99988	91,28
Sudan I.	$y=54,499x-0,233$	0,99983	76,68
Sudan II.	$y=38,869x-0,323$	0,99951	45,15
Sudan III.	$y=63,563x-0,981$	0,99958	48,77
Sudan IV.	$y=62,001x+3,33$	0,99478	13,77

### 1µg/ml-20µg/ml

Standard	Kalibrációs görbe egyenlete	Korrelációs koefficiens	„t” számított
Sudan Orange G	$y=19,073x-0,346$	0,99995	141,41
Para Red	$y=17,706x-0,224$	0,99999	316,22
Sudan I.	$y=13,132x-0,408$	0,99997	182,57
Sudan II.	$y=9,157x-0,794$	0,99993	119,51
Sudan III.	$y=16,225x-0,713$	0,99998	223,60
Sudan IV.	$y=15,139x+2,665$	0,99993	119,51

Mindkét koncentráció tartományban a korrelációs koefficiensek vizsgálatánál a  $t_{\text{szám}} > t_{\text{krit}}$ , tehát R értéke szignifikánsan eltér a "0"-tól; vagyis a mért jel és a koncentráció összefüggése lineáris. A 6 komponensű standard keverék kromatogramja látható 3 különböző hullámhosszon az alábbi ábrán:





## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

### 4.2. A kimutatási határ és a mennyiségi mérés alsó határának meghatározása

A kimutatási határ (KH) és a mennyiségi mérés alsó határának (MH) meghatározását 5 párhuzamos vak minta (amely minták nem tartalmaztak azoszínezéket) analízisével állapítottuk meg. A mintákkal a teljes analitikai előkészítő munkát ugyanúgy elvégeztük, mint az azoszínezéket tartalmazó mintákkal. A kromatogramokon a színezékek helyén megjelenő jeleket kiértékeljük; és az alábbi összefüggések alapján számítottuk a kimutatási határt és a mennyiségi mérés alsó határát.

$$J_{KH}=J_{VAK \text{ ÁTLAG}}+3SD_{VAK}$$

$$J_{MH}=J_{VAK \text{ ÁTLAG}}+10SD_{VAK}$$

### 4.3. A szelektivitás mértékének meghatározása

A módszer szelektivitasát különböző minta mátrixok vizsgálatával végeztük, amelyben megállapítottuk, hogy a módszer milyen mértékben képes az adott komponensek meghatározására egyéb zavaró alkotók jelenlétében, és ezt az ismételhetőség tapasztalati szórásával jellemeztük.

	Szudán Orange G µg/ml	Para Red µg/ml	Szudán I. µg/ml	Szudán II. µg/ml	Szudán III. µg/ml	Szudán IV. µg/ml
Átlag	0,05543	0,01403	0,0613	0,04525	0,05605	0,07107
SD	0,01908	0,01395	0,0325	0,03506	0,03265	0,04726
<b>KH</b>	<b>0,113</b>	<b>0,056</b>	<b>0,159</b>	<b>0,150</b>	<b>0,154</b>	<b>0,213</b>
<b>MH</b>	<b>0,246</b>	<b>0,154</b>	<b>0,387</b>	<b>0,396</b>	<b>0,383</b>	<b>0,544</b>

**A szelektivitás mértékének meghatározásához a következő mintamátrixok ismételhetőségét vizsgáltuk:**

1. Kalocsai fűszerpaprika
2. FAPAS minta
3. Szegedi fűszerpaprika
4. Fűszerkeverék
5. Kotányi chilipor
6. Kotányi currypor
7. Mikadó Hot paprika
8. Rubin paprika
9. Fűszerpaprika örlemény
10. Chilipor
11. Mexikói fűszerkeverék

Példaként a 2. és 3. minta vizsgálati eredményeit mutatjuk be, amelyeknél standard hozzáadásos vizsgálatokat is végeztünk 2 koncentráció szinten.

**Hozzáadás: 50 µg/minta standard mix**

	Para Red µg/ml	Para Red µg/minta	Szudán I. µg/ml	Szudán I. µg/minta	Szudán II. µg/ml	Szudán II. µg/minta	Szudán III. µg/ml	Szudán III. µg/minta	Szudán IV. µg/minta	Szudán IV. µg/minta
3_1	0,966	48,313	0,880	44,000	1,098	54,900	1,143	57,125	0,913	45,650
3_2	0,975	48,750	0,897	44,825	1,071	53,563	1,123	56,150	0,915	45,763
3_3	0,958	47,875	0,878	43,913	1,064	53,175	1,078	53,900	0,889	44,425
3_4	1,040	51,988	0,932	46,613	1,415	70,763	1,104	55,175	0,973	48,638
3_5	1,034	51,713	0,913	45,663	1,203	60,125	1,101	55,025	0,950	47,475
átlag	0,995	49,728	0,900	45,003	1,170	58,505	1,110	55,475	0,928	46,390
SD	0,039	1,965	0,023	1,146	0,148	7,394	0,024	1,220	0,033	1,661
RSD %	3,951	3,951	2,546	2,546	12,639	12,639	2,199	2,199	3,580	3,580
Visszanyerés		<b>99,46</b>		<b>90,01</b>		<b>117,01</b>		<b>110,95</b>		<b>92,78</b>

**Hozzáadás: 100 µg/minta standard mix**

	Para Red µg/ml	Para Red µg/minta	Szudán I. µg/ml	Szudán I. µg/minta	Szudán II. µg/ml	Szudán II. µg/minta	Szudán III. µg/ml	Szudán III. µg/minta	Szudán IV. µg/ml	Szudán IV. µg/minta
3_1	1,950	97,500	1,795	89,750	2,148	107,413	2,145	107,263	1,853	92,638
3_2	1,967	98,338	1,781	89,050	2,155	107,763	2,136	106,775	1,846	92,300
3_3	1,972	98,588	1,795	89,738	2,148	107,400	2,165	108,250	1,873	93,650
3_4	2,113	105,650	1,945	97,250	2,395	119,750	2,140	106,975	1,886	94,300
3_5	2,081	104,050	1,845	92,250	2,089	104,450	2,132	106,600	2,059	102,950
átlag	2,017	100,825	1,832	91,608	2,187	109,355	2,143	107,173	1,903	95,168
SD	0,075	3,739	0,068	3,382	0,119	5,963	0,013	0,651	0,088	4,423
RSD%	3,709	3,709	3,691	3,691	5,453	5,453	0,607	0,607	4,647	4,647
Visszanyerés		<b>100,83</b>		<b>91,61</b>		<b>109,36</b>		<b>107,17</b>		<b>95,17</b>

„Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”

**Hozzáadás: 50 µg/minta standard mix**

	Szudán Orange G µg/ml	Szudán Orange G µg/minta	Para Red µg/ml	Para Red µg/minta	Szudán I. µg/ml	Szudán I. µg/minta	Szudán II. µg/ml	Szudán II. µg/minta	Szudán III. µg/ml	Szudán III. µg/minta	Szudán IV. µg/ml	Szudán IV. µg/minta
2_1	0,892	44,600	1,023	51,150	1,331	66,538	1,014	50,675	0,953	47,625	1,651	82,538
2_2	0,924	46,188	1,047	52,350	1,371	68,525	1,042	52,088	0,988	49,388	1,661	83,038
2_3	0,904	45,188	1,035	51,725	1,342	67,075	1,028	51,375	0,971	48,550	1,635	81,738
2_4	0,916	45,788	1,064	53,200	1,395	69,750	1,042	52,088	1,008	50,413	1,718	85,875
2_5	0,878	43,900	1,022	51,075	1,327	66,325	1,007	50,350	0,964	48,200	1,655	82,738
átlag	0,903	45,133	1,038	51,900	1,353	67,643	1,026	51,315	0,977	48,835	1,664	83,185
SD	0,018	0,915	0,018	0,890	0,029	1,458	0,016	0,797	0,022	1,089	0,032	1,579
RSD %	2,027	2,027	1,714	1,714	2,155	2,155	1,552	1,552	2,230	2,230	1,898	1,898
Visszanyerés		<b>90,27</b>		<b>103,80</b>		<b>97,94</b>		<b>102,63</b>		<b>97,67</b>		<b>104,09</b>

**Hozzáadás: 100 µg/minta standard mix**

	Szudán Orange G µg/ml	Szudán Orange G µg/minta	Para Red µg/ml	Para Red µg/minta	Szudán I. µg/ml	Szudán I. µg/minta	Szudán II. µg/ml	Szudán II. µg/minta	Szudán III. µg/ml	Szudán III. µg/minta	Szudán IV. µg/ml	Szudán IV. µg/minta
2_1	1,79	89,36	2,07	103,73	2,35	117,26	2,02	100,76	1,94	96,95	2,60	130,03
2_2	1,75	87,71	2,05	102,43	2,34	117,04	1,95	97,41	1,91	95,31	2,59	129,58
2_3	1,78	88,78	2,09	104,58	2,39	119,35	2,01	100,68	1,95	97,36	2,63	131,41
2_4	1,79	89,60	2,09	104,55	2,37	118,65	1,96	97,83	1,94	96,96	2,62	130,85
2_5	1,84	92,20	2,11	105,25	2,39	119,60	2,00	100,14	1,97	98,60	2,66	132,85
átlag	1,79	89,53	2,08	104,11	2,37	118,38	1,99	99,36	1,94	97,04	2,62	130,94
SD	0,03	1,66	0,02	1,08	0,02	1,18	0,03	1,62	0,02	1,18	0,03	1,28
RSD %	1,86	1,86	1,04	1,04	1,00	1,00	1,63	1,63	1,21	1,21	0,98	0,98
Visszanyerés		<b>89,53</b>		<b>104,11</b>		<b>97,50</b>		<b>99,36</b>		<b>97,04</b>		<b>97,79</b>

Az eredményekből látható, hogy a különböző mátrixok esetén az ismételtetés tapasztalati szórása kisebb, mint a protokollban előírt 15 %. A visszanyerések adatait vizsgálva látható, hogy azok az előírt határértékeket nem haladják meg; 80-120% között mozognak.

**A módszer szelektivitását az egyes mátrixok esetén a kromatogramon a Szudán I, II, III, IV, Szudán Orange G, Pare Red csúcsok felbontás (Rs) értékeinek meghatározásával is jellemeztük.**

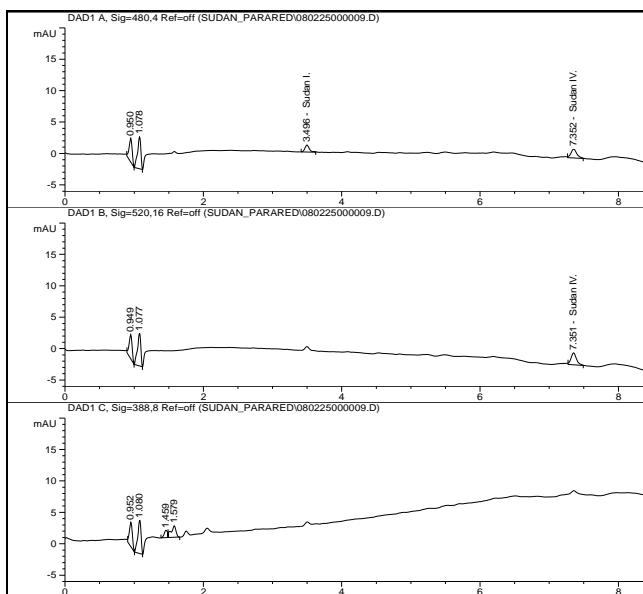
	Szudán Orange Rs	Para Red Rs	Szudán I. Rs	Szudán II. Rs	Szudán III. Rs	Szudán IV. Rs
2_1	1,5	10,4	3,6	2,6	7,2	9,6
2_2	1,5	10,4	3,6	2,6	7,3	9,6
2_3	1,5	10,4	2,6	2,6	7,2	9,6
2_4	1,5	10,4	3,6	2,7	7,3	9,6
2_5	1,5	10,4	3,6	2,6	7,2	9,5

	Para Red Rs	Szudán I. Rs	Szudán II. Rs	Szudán III. Rs	Szudán IV. Rs
3_1	7,3	4,1	1,4	1,3	7,0
3_2	2,2	4,1	1,4	1,3	6,9
3_3	2,4	1,5	1,5	1,3	12,0
3_4	2,5	1,7	1,1	1,2	12,0
3_5	10,4	3,6	2,6	7,2	9,5

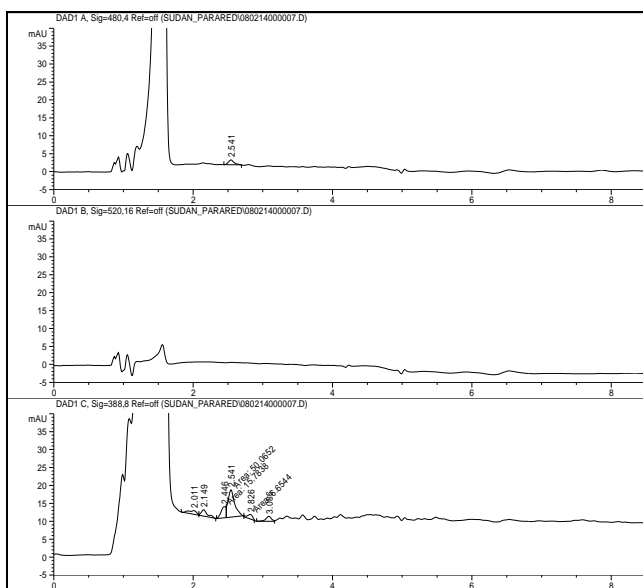
A táblázatokban látható, hogy a mátrixoknál a felbontóképesség (Rs) eléri vagy nagyobb, mint 1,3; így teljesíti a protokollban előírt elválasztást. A felbontóképesség értékeit vizsgálva egyik mátrix esetén sem tapasztaltunk a kromatogramon a Szudán I, II, III, IV, Szudán Orange G, Pare Red csúcsait zavaró, rosszul elváló csúcs megjelenését.

A Szudán I és Szudán IV azoszínezéket tartalmazó FAPAS minta kromatogramja:

## „Élelmiszeranalitikai vizsgálatok”



Tiltott azoszínezéket nem tartalmazó minta kromatogramja:



### 5. A mérési eredmény megadását és az eredmény megbízhatósági adatai

Méréseink eredményét megbízhatósági határokkal adjuk meg. Kiszámú párhuzamos mérés esetén a 95%-os statisztikus biztonsághoz tartozó és adott mérésszám (n) mellett érvényes Student féle eloszlás kritikus

értékének ( $t$ ), a SD-nak és a visszanyerésnek ( $R$ ) felhasználásával a mérési eredmény:

$$\frac{\bar{C}_i}{R} \pm \frac{t \times SD}{\sqrt{n}}$$

$C_i$  = a mért színezék koncentrációk átlaga

$R$  = a validálás során kapott visszanyerés értéke

$SD$  = a validálás során kapott tapasztalati szórás értéke

$n$  = a tényleges mérés párhuzamosainak száma

$t$  = Student féle együttható kritikus értéke

Az eredmény akkor fogadható el, ha a párhuzamos meghatározás mérési eredményeiből számolt tapasztalati szórás értéke <15 rel%

## **6. A mérőrendszer és az alkalmazott módszer használhatóságának értékelése**

A mérőrendszer az elvégzett teszt alapján megfelelő az adott analitikai cél eléréséhez.

Az alkalmazott módszernél a mennyiségi mérés alsó határa megfelelőnek bizonyult az élelmiszerekben a színezék szennyezettség biztonságos kimutatásához.

Az ismételhetőségek és a visszanyerések adatai kielégítőek.

A különböző mátrixokban a zavaró csúcsok megfelelően elválaszthatók a mérendő komponensektől.

A csúcsok tisztasága a méréssel egyidejűleg felvett spektrum segítségével ellenőrizhető.

Összefoglalóan megállapítható, hogy a Szudán I, II, III, IV, a Szudán Orange G, a Pare Red vizsgálati módszere, eszköze megfelel az analízissel szemben támasztott követelményeknek, és alkalmas az adott feladat elvégzésére.