



Nemzeti Adó-
és Vámhivatal

Botanikai eredet meghatározás

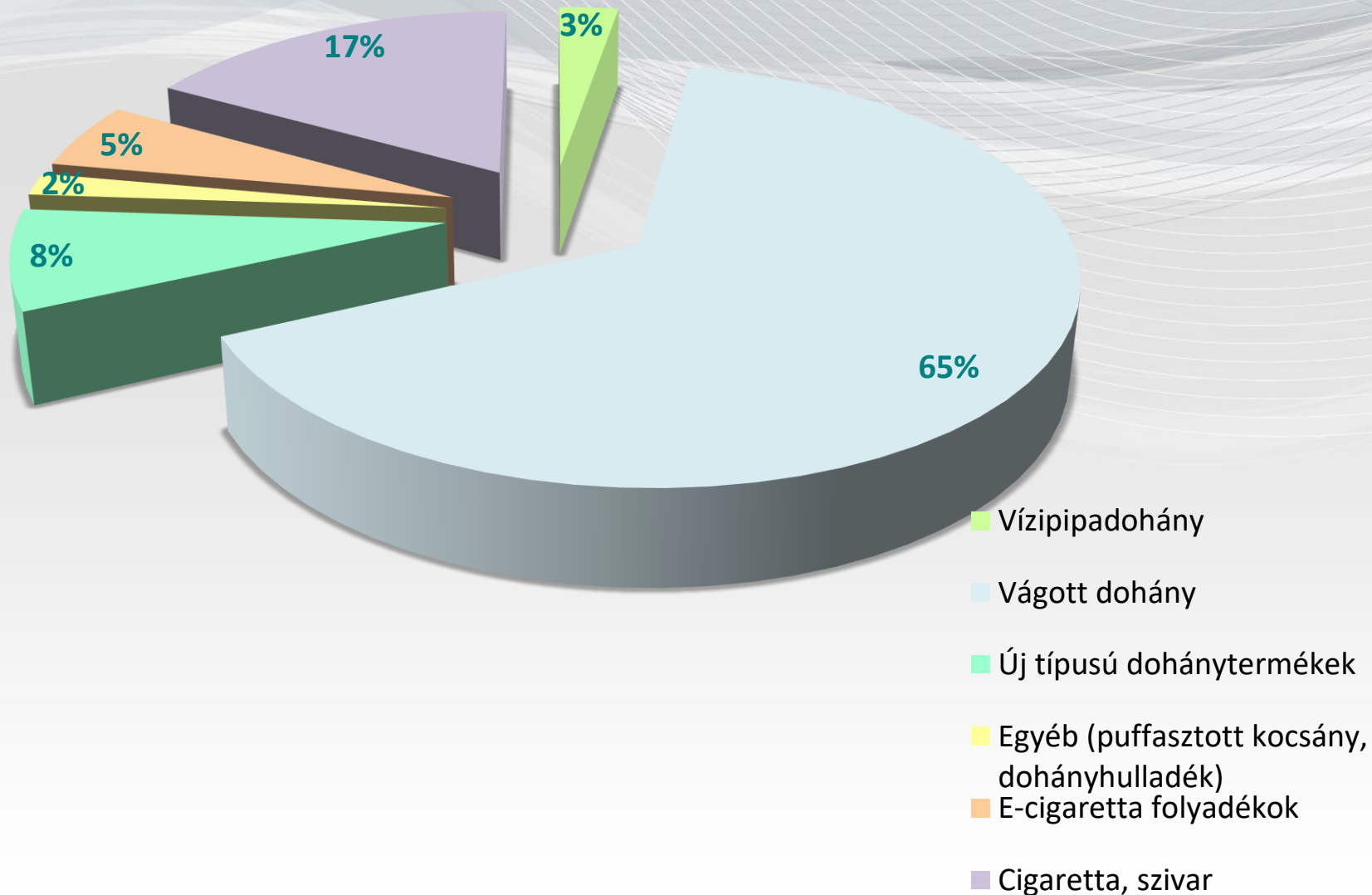
NAV Szakértői Intézete

Botanikai eredet meghatározás, borok, párlatok, méz, gyümölcslevek eredetének vizsgálata, dohány vizsgálatok



- Dohányvizsgálatok
- Stabil izotóp arányok és megoszlásuk
- IRMS
- NMR
- Botanikai eredet vizsgálata
 - Borok, Párlatok
 - Adatbázisok
- Termékhamisítás

2018-ban vizsgált dohány minták



Kutatási céljaink:

A Nemzeti Adó- és Vámhivatal által lefoglalt vágott dohánygyártmányok, leveles dohányok, cigaretták, vízpipadohányok és egyéb dohánytermékek származásának és származási kapcsolatainak megismerése analitikai módszerekkel.



Analitikai vizsgálatok



Tarifa, jövedék

Érzékszervi
vizsgálat

Vágatszélesség
(Mikoszóóp)

Részecskeméret-
eloszlás
(Szitaanalízis)

Elszívási
próba

Glikol
(HPLC, GC)

DNS –
kísérleti
jelleggel
(AFLP)



Eredet-meghatározás

Illó
komponensek
(HS-GC-MS)

Nikotin
(GC)

Cukor
(HPLC)

Keményítő
(HPLC)

Nitrogén
(Kjeldahl)

Hamu
(Gravimetria)

Nikotin tartalom meghatározása

(NAV SZI-D/2-2017 számon akkreditált módszer)



Kolonna: 30 m hosszú, 0,32 mm belső átmérőjű és 0,25 µm filmvastagságú Agilent HP-5

Vivőgáz: hidrogén

Detektor hőmérséklete: 325 °C

Injektor hőmérséklete: 250 °C

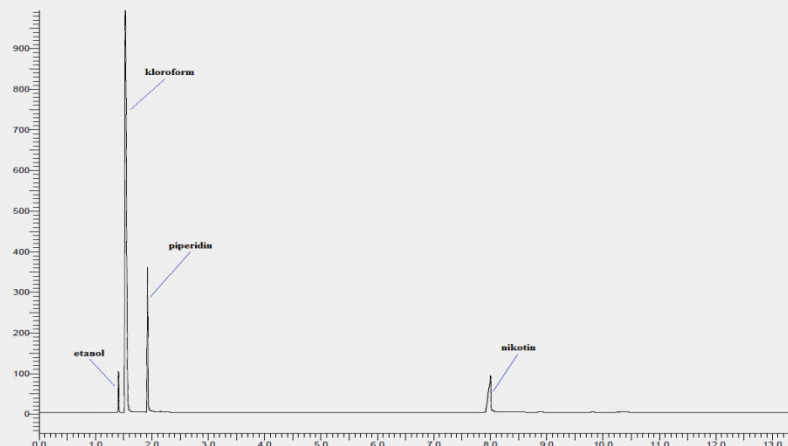
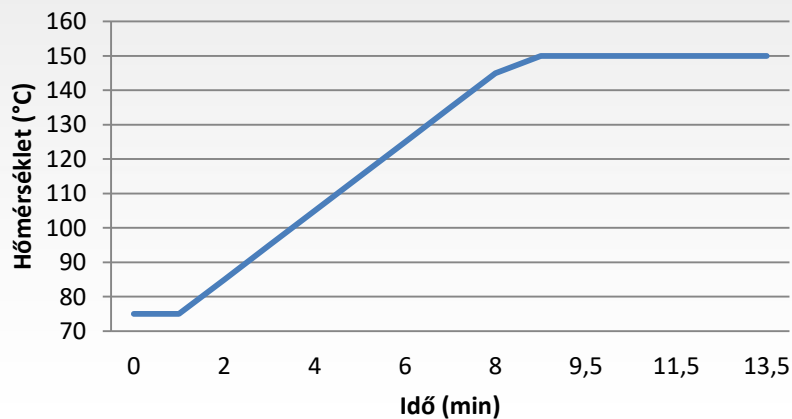
Injektált térfogat: 1 µl

Split arány: 35:1

Vivőgáz áramlás: 2 ml/perc



A GC-FID vizsgálat hőmérsékletprogramja



Cukortartalom meghatározása



A folyadékkromatográfiai analízis körülményei:

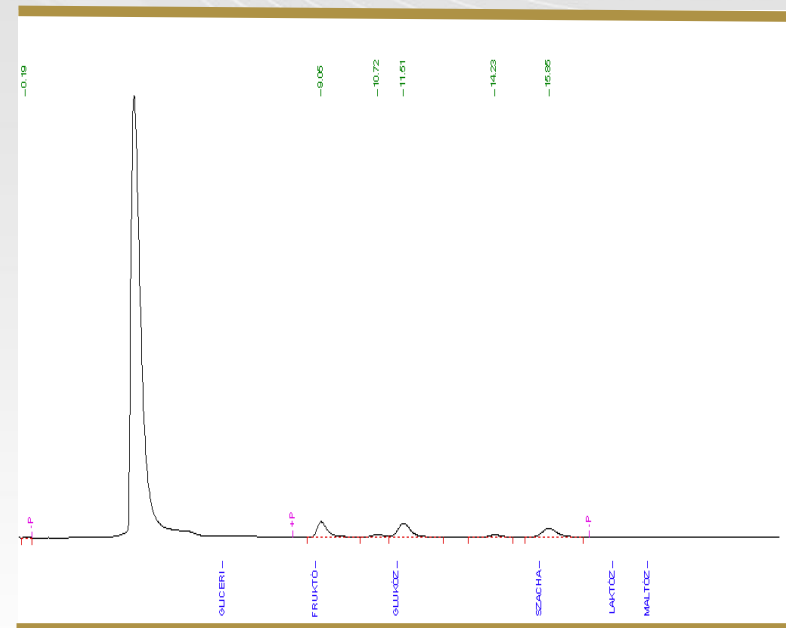
eluens: kétszer desztillált víz és acetonitril 25:75 arányú elegye

Detektor: RI

áramlási sebesség: 0,8 ml/perc

injektálási térfogat: 10 μ l

oszlophőmérséklet: 30 °C



Keményítő-tartalom meghatározása



Vízben való oldás → keményítő és annak bomlástermékei szőlőcukorra alakítása 2 lépésben:

1. hőstabil alfa-amilázt használva 90 °C-on részben átalakítjuk oldható oligomerekké.
2. Az oldható oligomereket 60 °C-on amiloglükozidáz használatával szőlőcukorra alakítjuk.

A cukrokat HPLC-vel elválasztjuk.

Hamutartalom meghatározása



- Izzítótégelyeket 550 °C-on 4 órán át izzítjuk → exszikkátorban lehűtjük
- Mintabemérés analitikai mérlegen
- Bunsen égő lángjával elszenesítjük
- 550 °C-os izzítókemencében tömegállandóságig izzítjuk

Nitrogén tartalom meghatározása



Kjeldahl-módszer

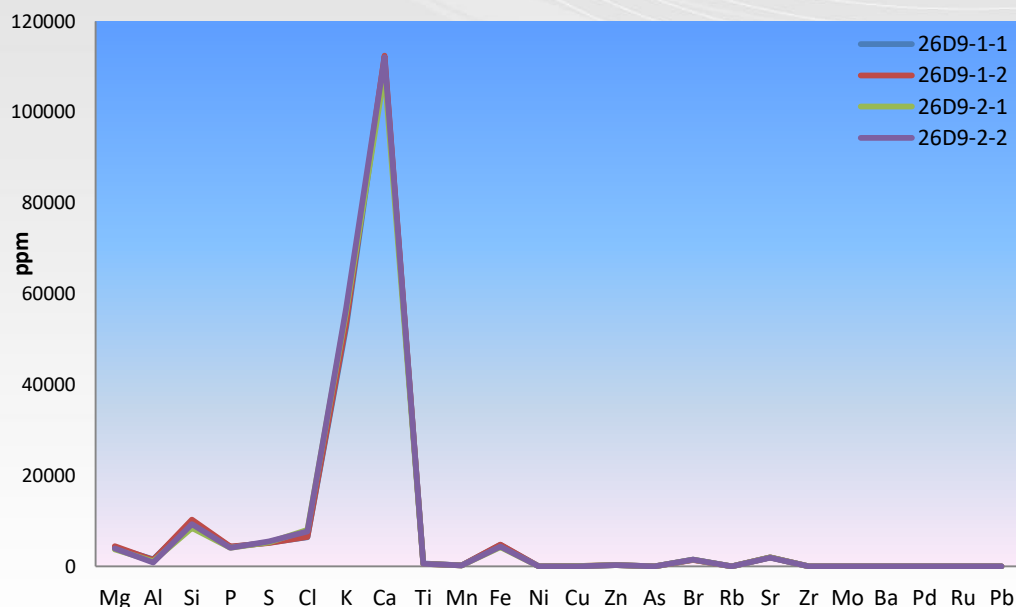
Kénsavas roncsolás →
Szerves nitrogén katalizátorok
jelenlétében ammóniumionokká
alakítása →
lúgosítás →
felszabaduló ammónia
átdesztillálása bórsavoldatba →
a bórsavval megkötött ammónia
meghatározása kénsavas
titrálással → képződött
ammónia mennyiségéből a
nitrogéntartalom
meghatározása



Elemösszetétel meghatározása



A vizsgálandó mintát egy röntgensugár-áteresztő ablakkal ellátott mintacellában röntgensugár csőből származó gerjesztő sugárnyaládba helyezük, majd mérjük az egyes elemek karakterisztikus röntgensugárzásának intenzitását.



Illókomponens tartalom meghatározása

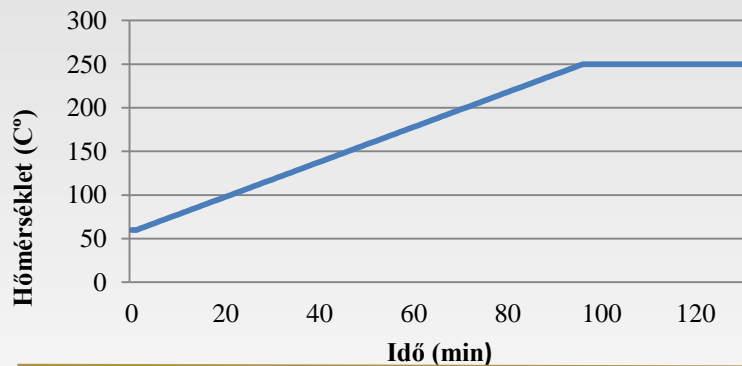
Mintaelőkészítés: v ízben áztatás, majd pentános kirázás

Kolonna: 60 m hosszú, 0,32 mm belső átmérőjű és 0,25 μm filmvastagságú Agilent DB-WAX-os oszlop

Vivőgáz: hélium



A GC-MS vizsgálat hőmérsékletprogramja



Ionforrás hőmérséklete: 230 °C

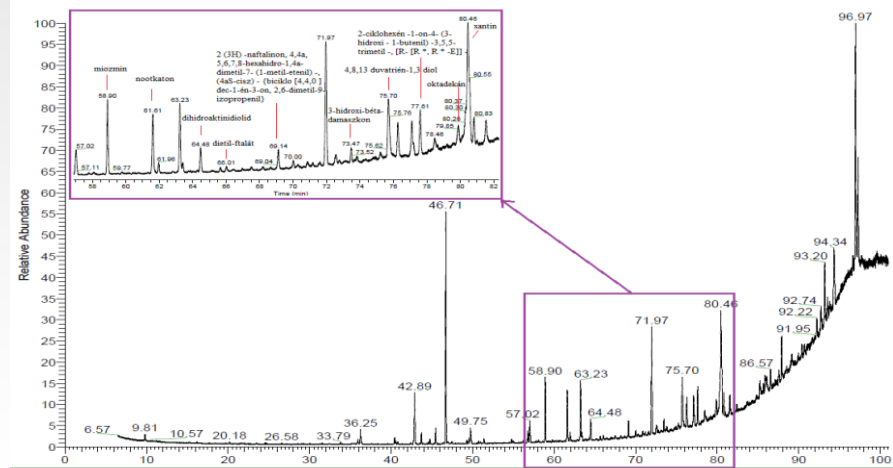
Injektor hőmérséklete: 250 °C

Tömegtartomány: 35-350 m/z

Injektált térfogat: 1,2 μl

Split áramlás: 50 ml/perc

Vivőgáz áramlás: 2 ml/perc



Elszívási próba

(NAV SZI-D/5-2017 számon akkreditált módszer)

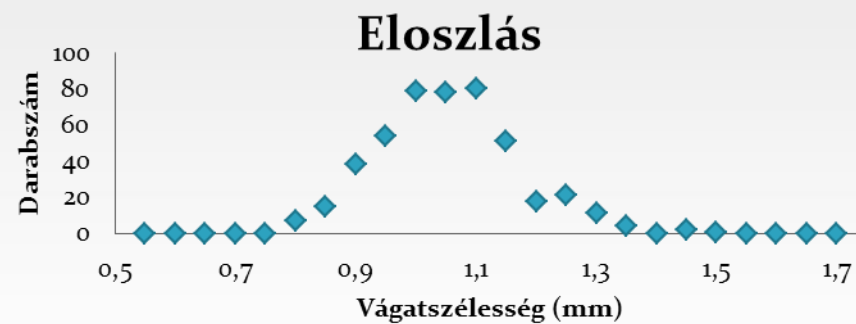
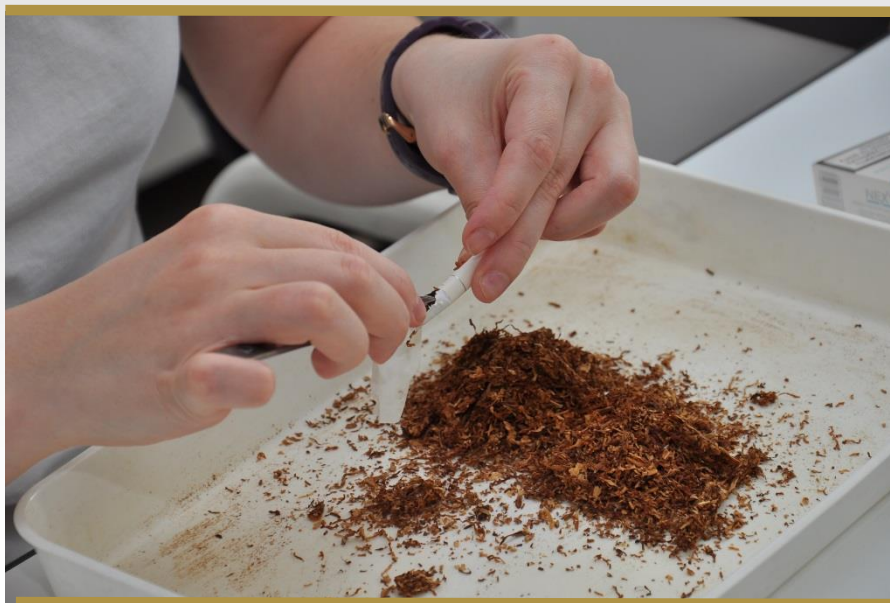


Vágatszélesség meghatározása

(NAV SZI-D/1-2017 számon akkreditált módszer)



- ISO 20193 szabvány alapján kidolgozott saját módszer
- 2 x 20 szál
- 5 ponton mért szélesség
- 1,5 mm alatti szélességű szálak aránya (> 25% <)



Részecskeméret-eloszlás meghatározása

(NAV SZI-D/4-2017 számon akkreditált módszer)



- Kondicionálás: 48 h, hőmérséklet: 22 ± 1 °C, nedvességtartalom: 60 ± 3 %
- Vizsgálószita sorozat : kör alakú sziták az ISO 3310-1 szabványban leírtak szerint:
 - 0,4 mm
 - 3,15 mm
 - 6,3 mm



Adatbázishoz vizsgált minták



27 db Virginia

(H9, H11, H20, H21, ITB 690, NC 100)

12 db Burley

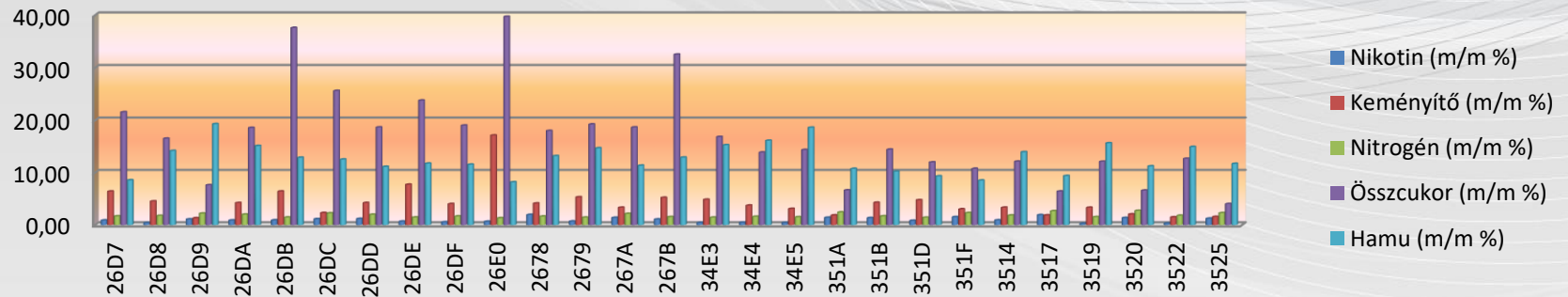
(P5, P7, P12, PJ13, PE90)



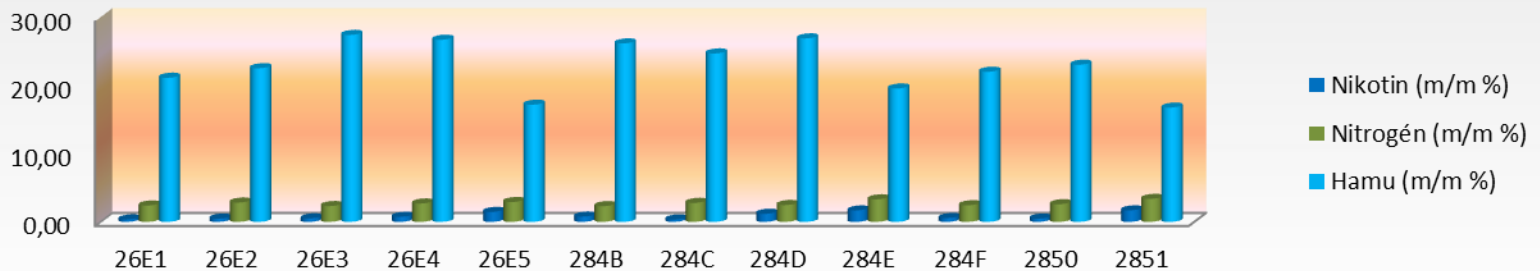
Eredmények I.



Virginia dohányok beltartalmi értékei



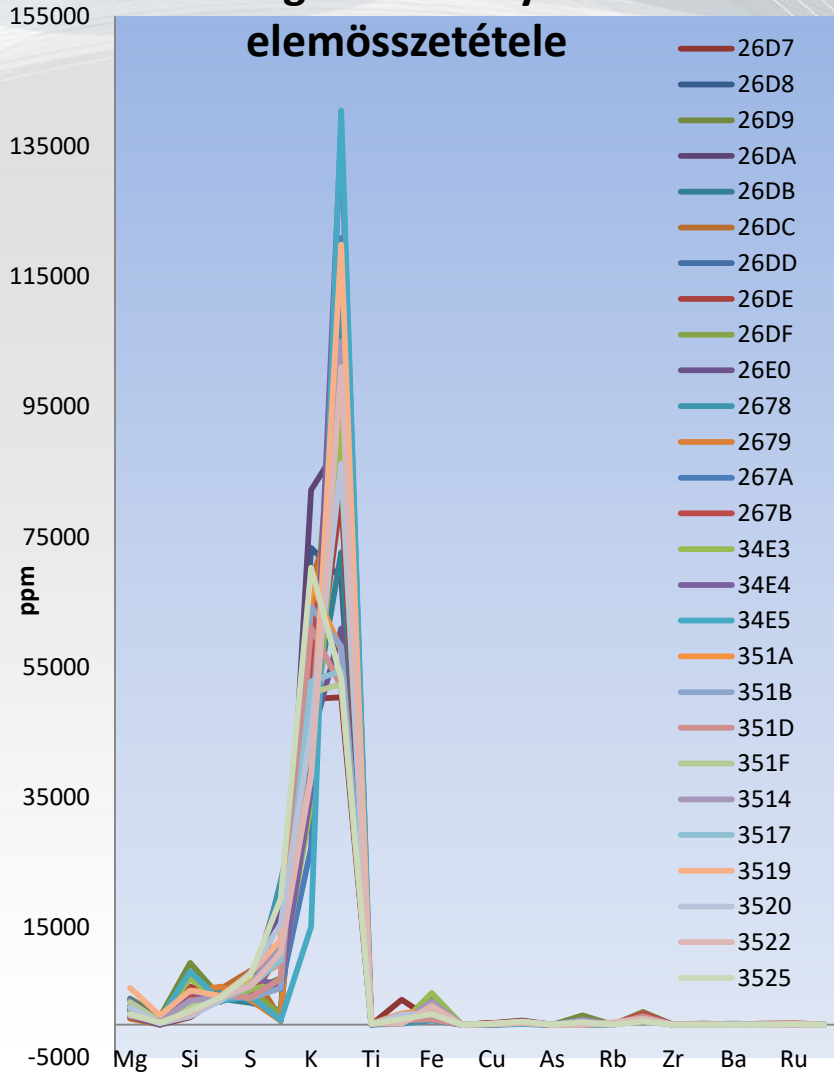
Burley dohányok beltartalmi értékei



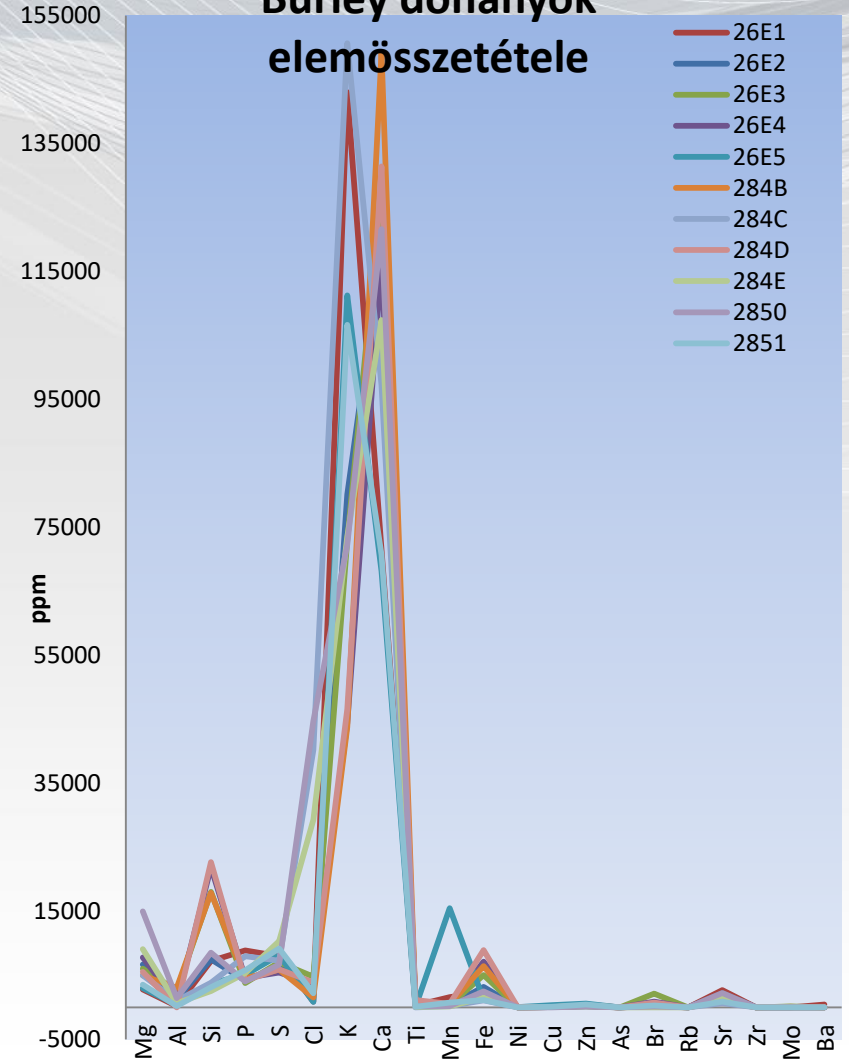
Eredmények II.



Virginia dohányok elemösszetétele



Burley dohányok elemösszetétele



Illegális gyárak Magyarországon I.



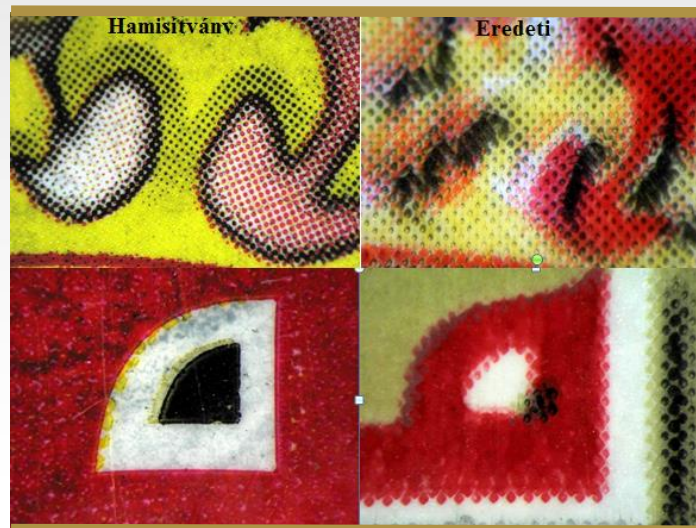
Vízpipadohány-gyár

Az ügyben bizonyítottuk, hogy az illegálisan üzemeltetett gyárban ismert márkájú hamisított vízpipadohányt gyártottak, melynek sem a csomagolása, sem a beltartalmi értékei nem feleltek meg az eredetinek, azonban megfelelt a különböző helyszíneken talált alapanyagoknak.



Elvégzett vizsgálatok:

- Érzékszervi vizsgálat
- Elszívási próba
- Nikotintartalom meghatározás
- Aromaprofil
- Cukor, glicerin és glikoltartalom meghatározása



Illegális gyárak Magyarországon II.



Cigarettagyár

Szigethalom – Tököl

- 120 millió szál cigaretta
- Moldáv piacra gyártott, zárjegyes és zárjegy nélküliek is
- **Feladat:** A 2 helyszínen előtalált cigaretták, valamint az 1. helyszínen dobozokban és a gyártósor mellett talált ömlesztett dohány egy tételből származónak tekinthető-e.



Konklúzió:

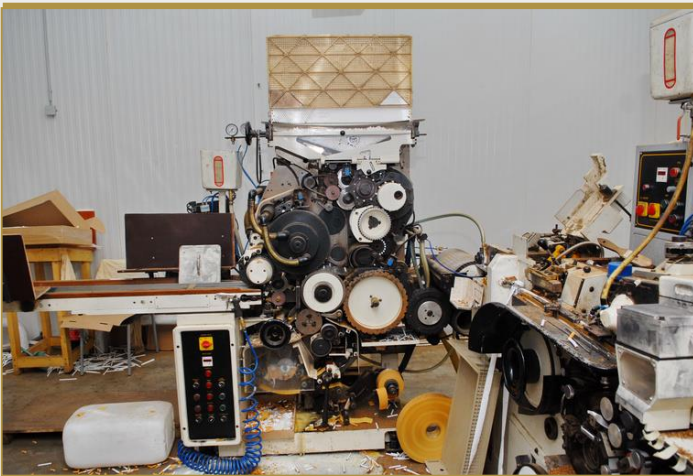
XRF vizsgálatokkal bizonyítható a közös eredet.

Illegális gyárak Magyarországon III.

Cigarettagyár

Vecsés

- 2,3 millió szál cigaretta
- 22 tonna dohány
- Gyártósor → percenként 2000 szál cigaretta
- **Feladat:** A cigaretta készülhetett-e a helyszínen előtalált és a gyártósoron lévő dohánnyal?



Konklúzió:

XRF vizsgálatokkal nem bizonyítható a teljes bizonyossággal a közös eredet, ugyanis a cigaretta különböző típusú dohányok keverékéből állt, azonban vágatszélesség méréssel és érzékszervi vizsgálattal megállapítható a tételazonosság.

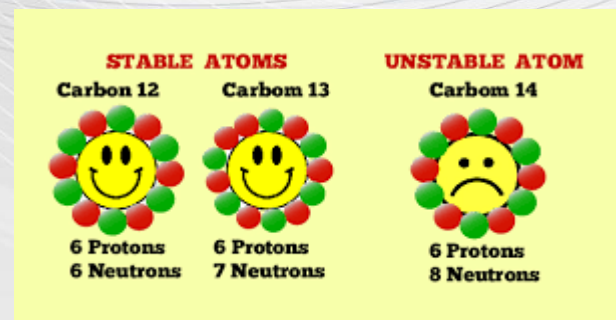
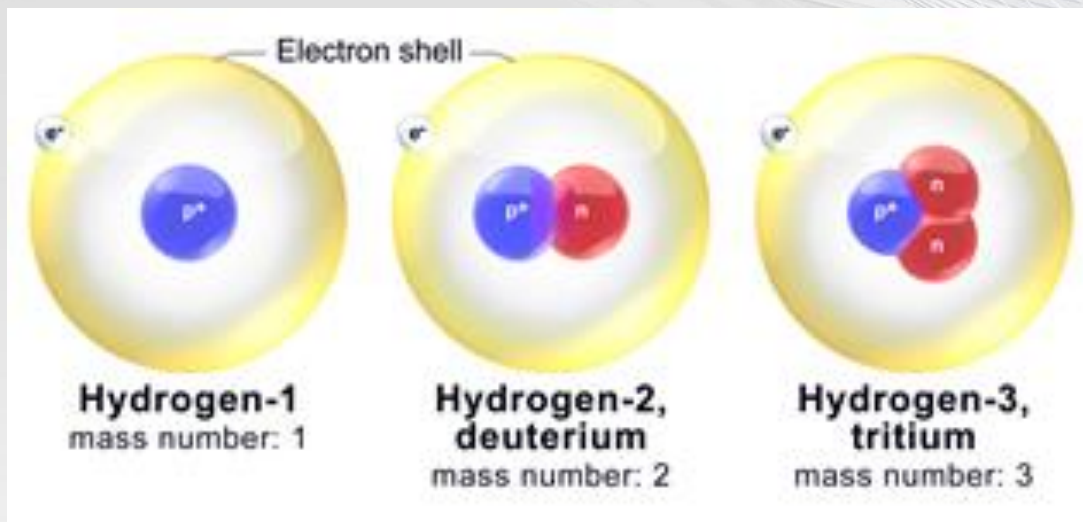
Eredetvizsgálati technikák

- Stabil izotóparányok
- IRMS, NMR (SNIF-NMR)

Szakértői Intézet laboratóriumi felszereltsége



Stabil izotópok



<http://chemistry.tutorvista.com/inorganic-chemistry/stable-isotopes.html>

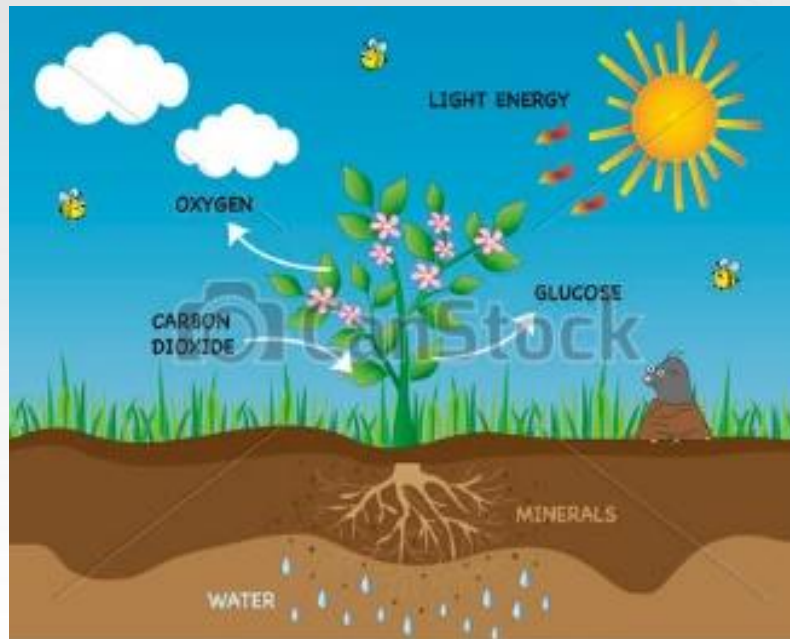
www.wikipedia

- Izotópok
 - Stabil izotópok
- A stabil izotópok az atomoknak a nem-rádioaktív formája

Stabil izotóparányok megkülönböztetésének elve



- A fotoszintézis során a szén-dioxid asszimilációja a növényekben két fő anyagcsere útján történik, a C_3 -metabolizmuson (Calvin-ciklus) és a C_4 -metabolizmuson (Hatch és Slack) keresztül. E két fotoszintetikus mechanizmus különböző típusú izotóp-eloszlást jelent.
- A C_4 -növényekből származó termékek nagyobb mennyiségű 13-as szénizotópot tartalmaznak, mint a C_3 -növények termékei.



<http://www.oiv.int/public/medias/2496/oiv-ma-as312-06.pdf>

© Can Stock Photo - csp18976537

A növények C₃, C₄ és CAM fotoszintézise



- A növények a szén-dioxidot három különböző módon fixálhatják:

C₃ típusú fotoszintézis: leggyakoribb, mérsékelt és hidegégövi növényekre jellemző

C₄ típusú fotoszintézis: trópusi származású növényekre jellemző

CAM típusú fotoszintézis: ritka, száraz környezethez adaptálódott növényekre jellemző

A szén-dioxid fixálásának különböző útjai eredményezik, hogy **egyes növénycsoportokra jellemző stabilizotóp-arányokat** állapíthatunk meg.

C₃, C₄ és CAM fotoszintézise a növényeknek

C ₃ PHOTOSYNTHESIS	C ₄ PHOTOSYNTHESIS	CAM PHOTOSYNTHESIS
<p>ADVANTAGES:</p> <ul style="list-style-type: none"> • energy efficient <p>DISADVANTAGES:</p> <ul style="list-style-type: none"> • water lost to evaporation in hot climates 	<p>ADVANTAGES:</p> <ul style="list-style-type: none"> • water loss is minimized in warm climates <p>DISADVANTAGES:</p> <ul style="list-style-type: none"> • requires more energy 	<p>ADVANTAGES:</p> <ul style="list-style-type: none"> • water loss is minimized in hot climates <p>DISADVANTAGES:</p> <ul style="list-style-type: none"> • requires more energy • slow growth
<p>Common ivy</p>	<p>Corn</p>	<p>Saguaro cactus</p>

Source: <http://faculty lounge.whfreeman.com>

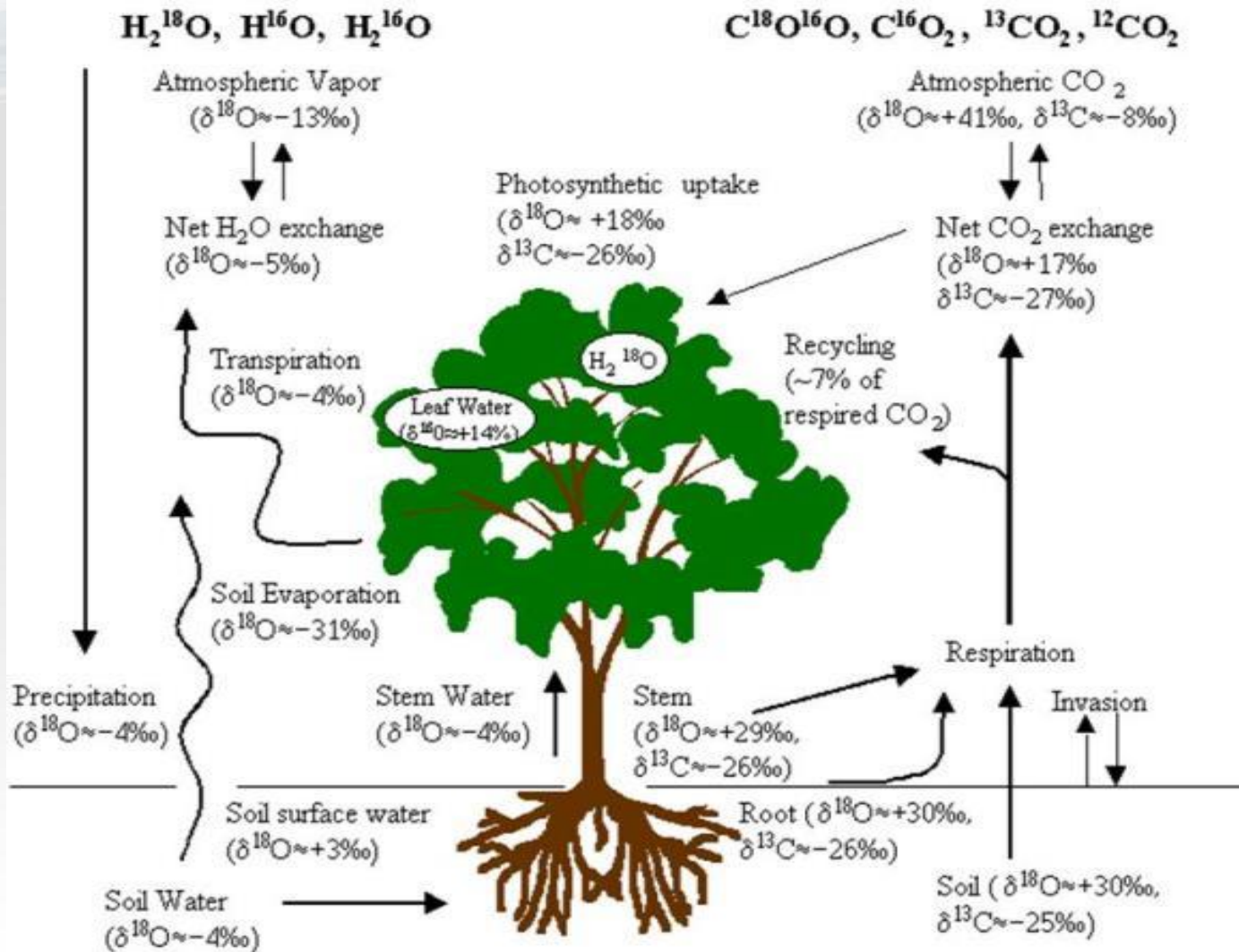
$\delta^{13}\text{C}$ (v-PDB)

A legtöbb növény
-30 ‰ to -23 ‰

Kukorica, nádcukor, köles,
cirok ~ -10 ‰

Agáve, ananász, vanília
-18 ‰ to -12 ‰

Stabilizotóp arány megoszlás



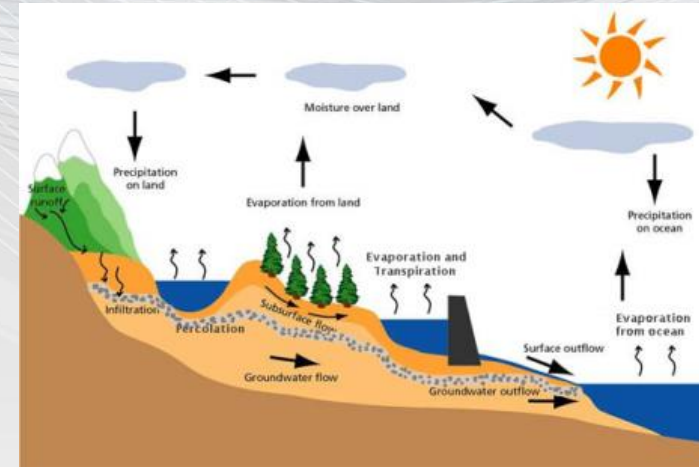
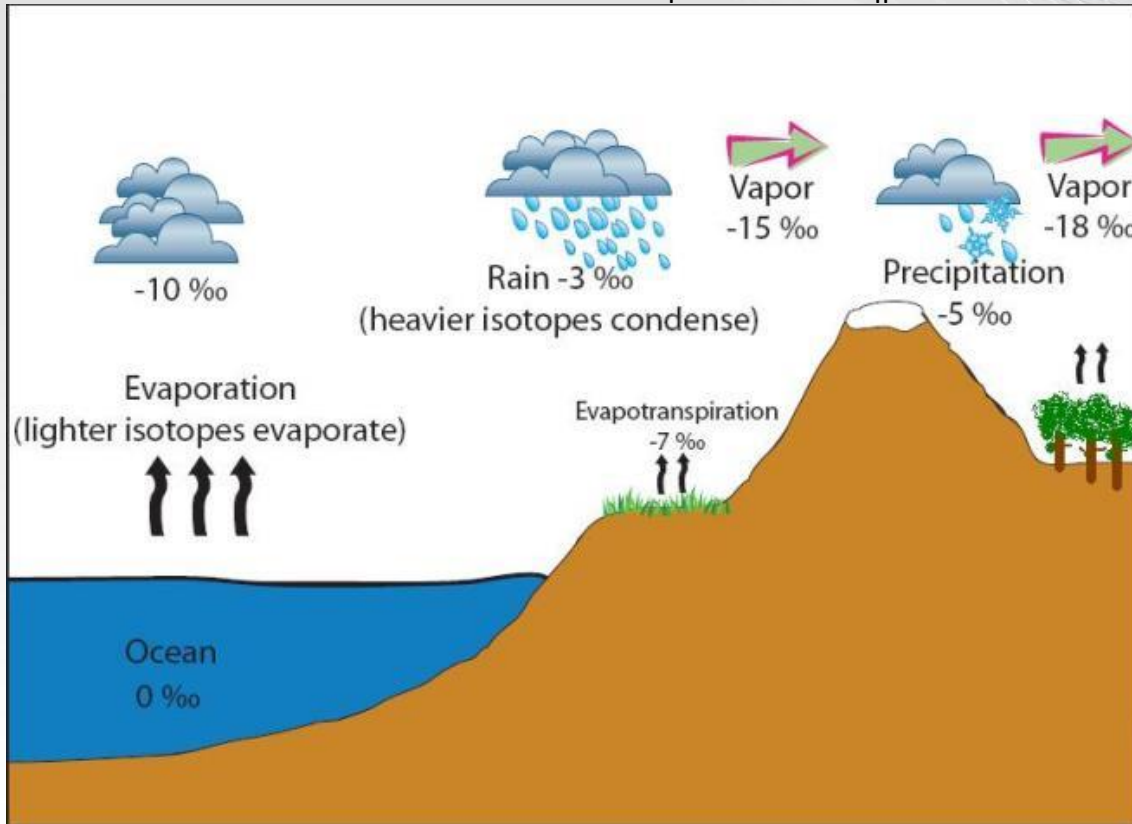
Földrajzi hely függése a stabilizotóp arányoktól

Technika:

- IRMS
- NMR: SNIF-NMR

Paraméter:

$\delta^{13}\text{C}$,
 $(\text{D}/\text{H})_{\text{I}}$, $(\text{D}/\text{H})_{\text{II}}$



<https://www.novascientia.net/articles/302/Water-Works:-The-natural-water-purification-system>

https://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/enviro_n_samplng/sta_bleisotopes.html

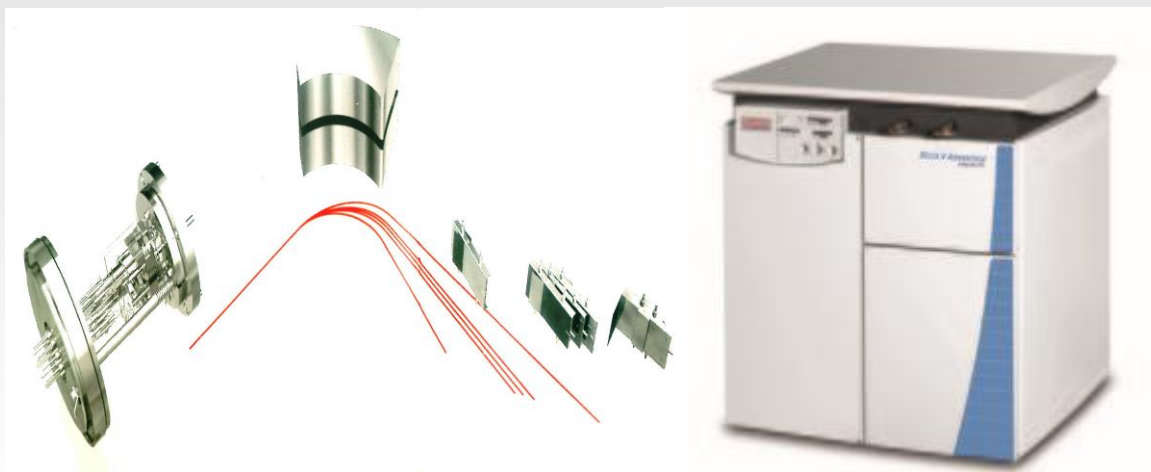
Stabil izotóparány vizsgálati technikák



- **Stabil izotóparány tömegspektrometria (IRMS)**

Egy speciális tömegspektrometria, amelyben egy adott mintában tömegspektrometriás módszereket alkalmaznak az izotóparányok meghatározására. Conflow rendszer.

Ennek a technikának különböző alkalmazásai vannak: geológiai, egészségügyi (H2 kilégzés - helicobacter), élelmiszerek (eredetmeghatározás), környezetvédelemben, kriminalisztika. Perifériák: GC, EA, GB



Faraday cellák



Stabil izotóparány vizsgálati technikák



Perifériák: Égetéses gázkromatográf (GCC) oxidáció: 940°C

mintabeviteli lehetőség: folyadék (pl. alkoholtermék)

Elemanalítátor (EA) oxidáció: 1020°C, pyrolízis: 1450°C

mintabeviteli lehetőség: szilárd/folyadék (pl. cukrok, etanol)

GasBench (GB): egyensúly 32°C

mintabeviteli lehetőség: folyadék/szilárd (pl. borok, karbonátok)



EA-IRMS – combustion/EA-IRMS - combustion



Magas hőmérsékleten oxidáció, majd NO_x gázok redukciója

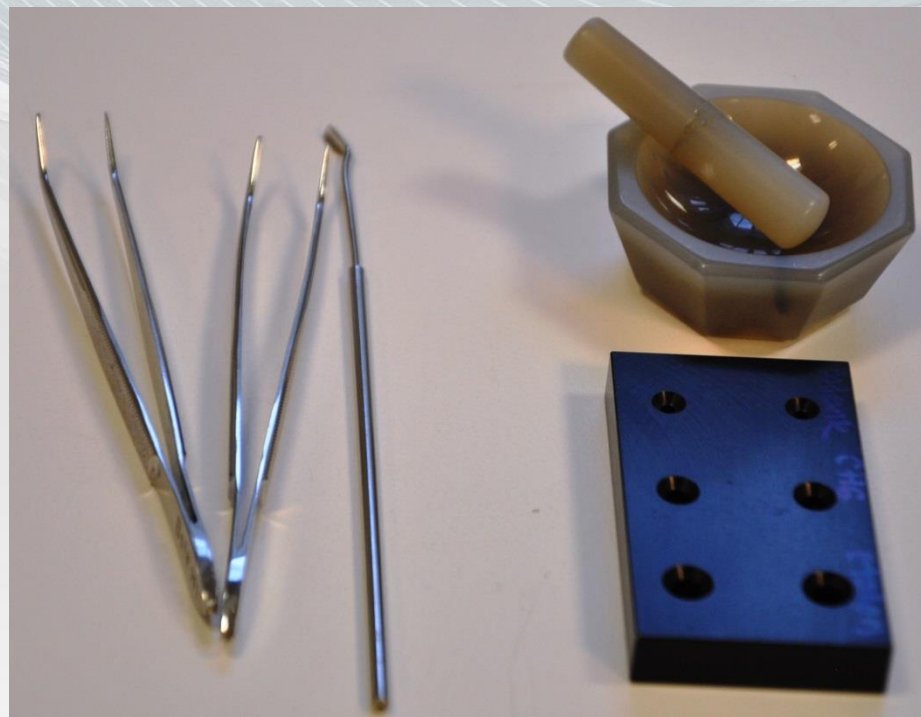


Oxidáció: O₂, Cr₂O₃, Co₃O₄+Ag (S, halogén megkötése) 900-1050°C
Redukció: réz, 650°C

Minta-előkészítés szilárd minták



Ón és ezüst kapszulák



Spatula, csipesz, mozsár

~60 μg szilárd minta



Minta előkészítés - mérleg



IRMS főbb felhasználási területei



www.napidoktor.hu

- Méz hamisítás:
Méz: C₃ fotoszintézis út
Kukorica, nádcukor: C₄ fotoszintézis út
Mézben található fehérje (AOAC 998.12)
(a kimutatás > 7% hozzáadott cukor esetén)

(Oliver Kracht, Andreas Hilker, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany)



- A természetes vanília megkülönböztetése a mesterségestől $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$ izotóparányok segítségével.

A kávénak jellemző hidrogén és oxigén ujjlenyomat izotópja van, ezáltal nyomon követhető a földrajzi eredete



Christopher Brodie, Maryam Weigt, Oliver Kracht Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany



www.gyógynövényisziget.hu

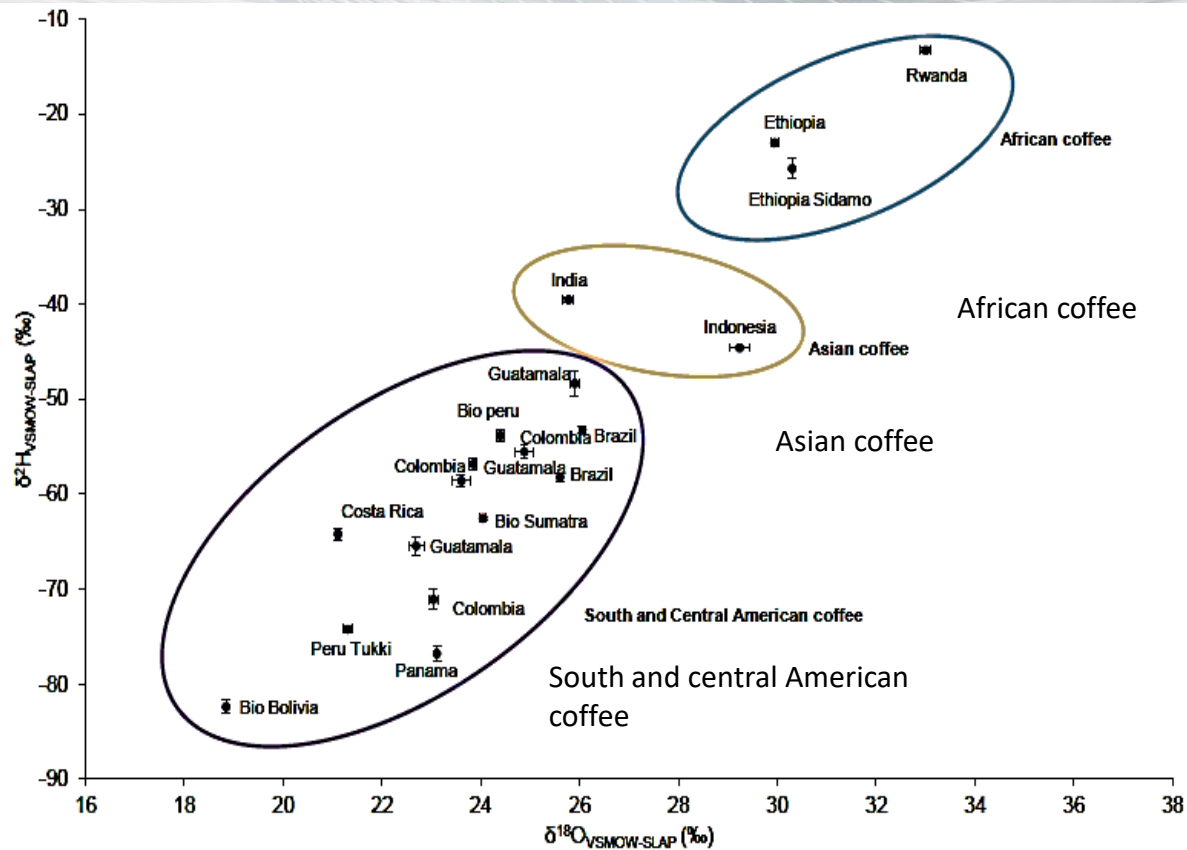
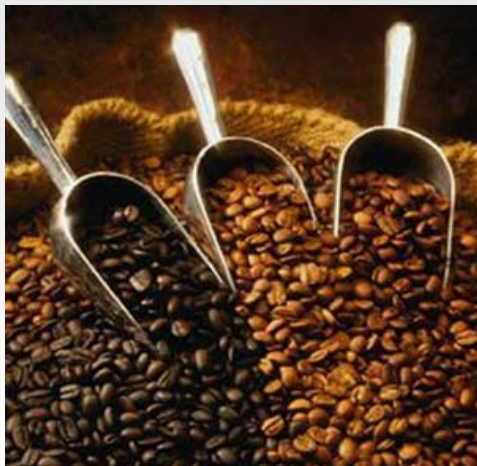


Figure 1. Hydrogen and oxygen isotope fingerprints of green coffee beans from Africa (blue), Asia (yellow) and central and South America (purple).

www.thermofisher.com

Stabil izotópok és a kriminalisztika



„The Case of "Saltair Sally"”

In October 2000, while walking along the shores of the "Great Salt Lake" near Salt Lake City, two hunters made a gruesome discovery. In a plastic bag, they found a white sock, a shirt, a few bones and a human skull to which long blond hair was attached. Despite their best efforts the police was unable to identify the victim. They nicknamed her "Saltair Sally" after a resort near where the remains were found.”



<https://mcgill.ca/oss/article/technology/case-saltair-sally>

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ érték eltér a szárazföld belsejében és a tengerparton – a tengerparton az esővel ^{18}O csapódik ki először. Az ^{18}O mennyisége csökken a szárazföld belseje felé.
hajvizsgálat

Élelmiszerek eredetének és származásának megállapítására alkalmas stabilizótopok



Izotóp	Milyen biogeokémiai interpretációra alkalmas?	Példa	Termék
Szén	Botanikai eredet (C3, C4 és CAM fotoszintézis)	Hamisítás (pl. édesítés olcsóbb cukorral)	Méz, likőr, bor, olíva olaj, vaj, aromák
Nitrogén	Talaj folyamatok, növény műtrágyázás	Téves címkézés (szerves és nem-szerves közti különbségek)	Zöldség-gyümölcs, (állati)hús
Kén	Helyi talajösszetétel, a tengerpart közelsége	A termék származása	Zöldség-gyümölcs, (állati)hús, méz
Oxigén	Függ a helyi csapadéktól és így a földrajzi helytől	Az élelmiszer vizezése, a termék származási helye	Kávé, bor, likőr, víz, cukor, hús, aromák
Hidrogén	Függ a helyi csapadéktól és így a földrajzi helytől	Az élelmiszerek öntözése, a termék származása	Kávé, bor, likőr, víz, cukor, hús, aromák

Stabil izotóparány vizsgálati technikák



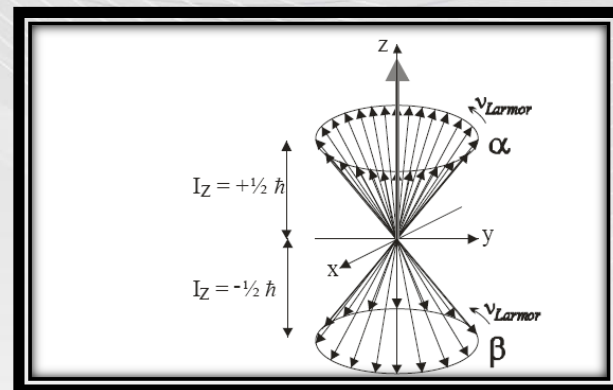
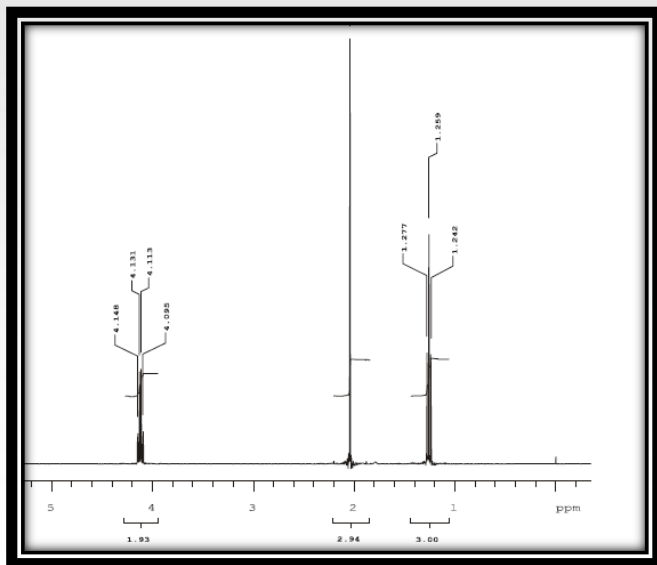
NMR spektroszkópia

Klasszikus NMR spektroszkópia: szerkezetmeghatározás alapja az atommagok mágneses tulajdonságain alapul

➤ Kémiai eltolódás:

Proton NMR spektrum

Szén-13 NMR



➤ Szerkezetmeghatározás

1-D, 2-D, 3-D korrelációs
spektroszkópia

Stabil izotóparány vizsgálati technikák



NMR spektrométer

- Mágnes (60 MHz - 1 GHz)
- Konzol
- Számítógép
- Mérőfej



www.bruker.com



• <https://www.uwo.edu/chemistry/instrumentation/nmr/>

Asztali készülék

60 MHz (Oxford)



1-D és 2-D NMR spektrumok az ^1H , ^{19}F , ^{13}C és ^{31}P .

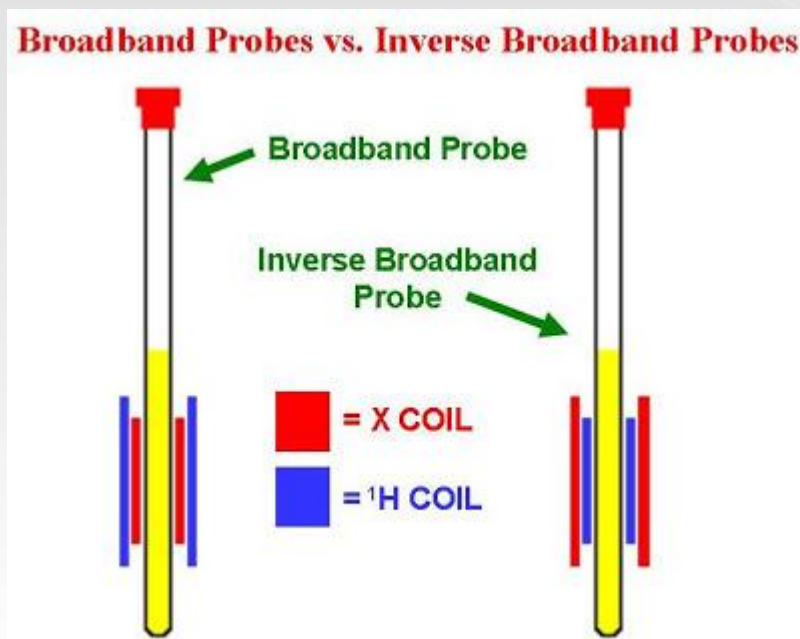
Stabil izotóparány vizsgálati technikák



Laboratóriumi készülék

- 300 MHz-1GHz Mágnes
- Cryo mágnes

+ Mintaváltó



[www. http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.hu/2008/03/what-is-difference-between-broadband.html](http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.hu/2008/03/what-is-difference-between-broadband.html)



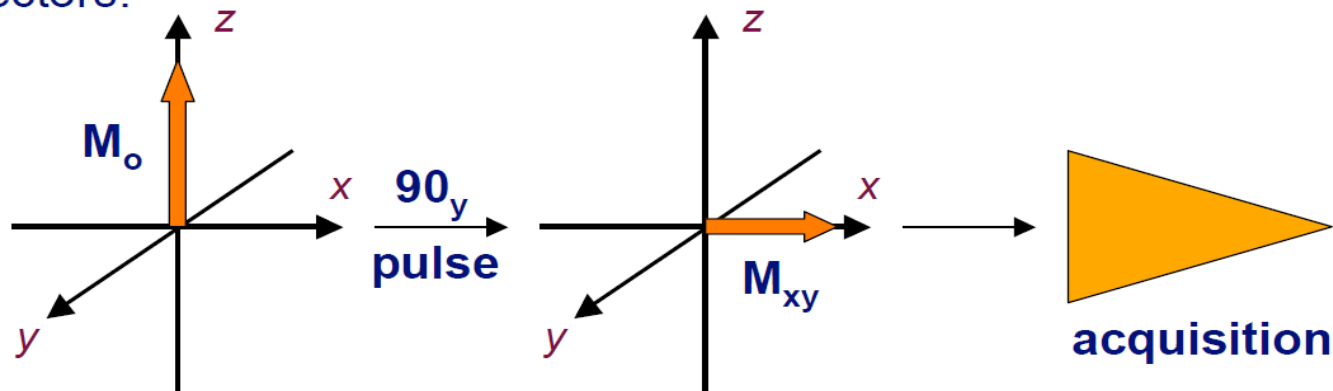
Stabil izotóparány vizsgálati technikák



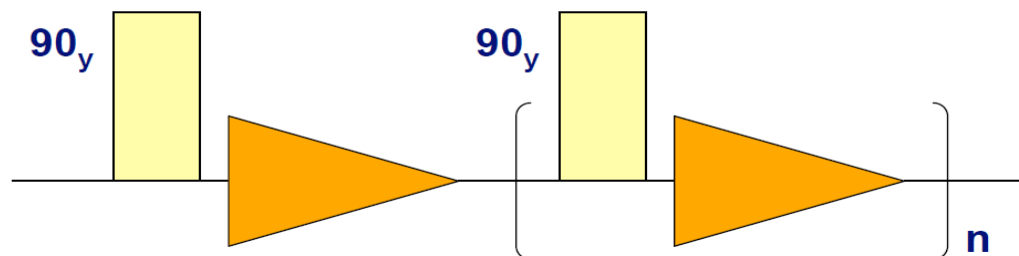
NMR spektroszkópia

- 1D-NMR/1D-NMR

Vectors:



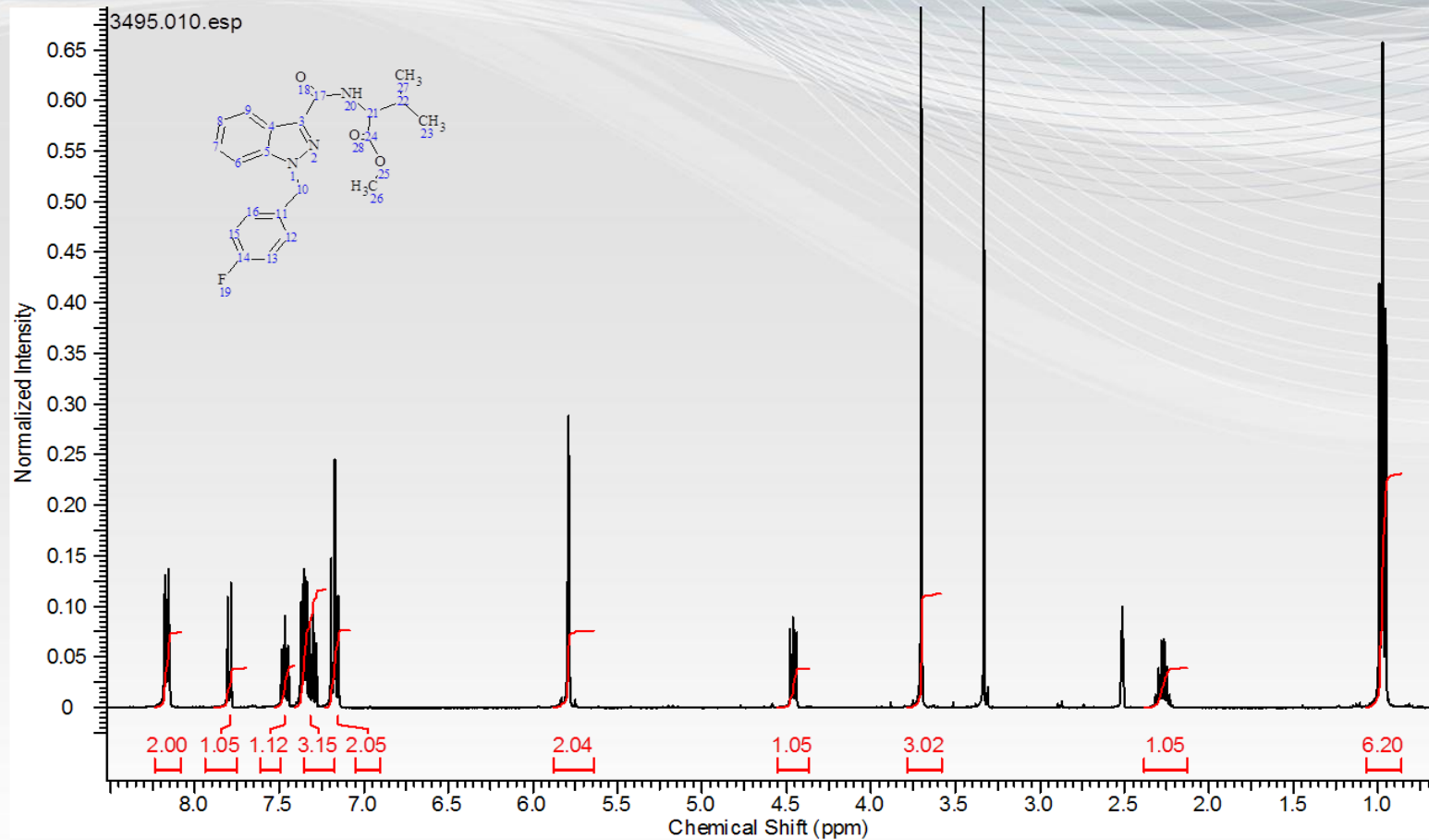
Shorthand:



Stabil izotóparány vizsgálati technikák



$^1\text{H-NMR}/^1\text{H-NMR}$



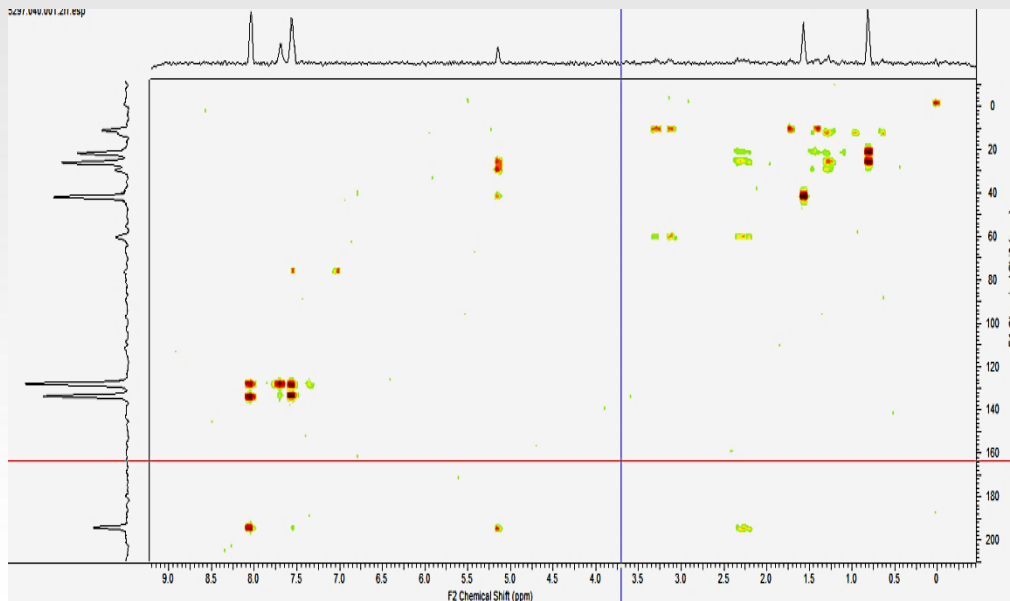
Stabil izotóparány vizsgálati technikák



Korrelációs spektroszkópia

A kétdimenziós nukleáris mágneses rezonancia (NMR) spektroszkópiának vagy a 2D-NMR-nek többféle típusa létezik. Ezeket az NMR-kísérleteket rövidítésekkel jelölik.

- J-coupling
- Nuclear Overhauser effect spectroscopy (NOE effects)
- Heteronukleáris korrelációs kísérletek



HSQC (H-C J^1)
HMBC (H-C $J^{2,3}$)

Stabil izotóparány vizsgálati technikák



SNIF-NMR

A SNIF-NMR (helyspecifikus természetes izotóp frakcionálás nukleáris mágneses rezonancia) egy speciális NMR rendszer, az alkoholtermékek hidrogén izotóp arányának meghatározására, amelynek segítségével meghatározható az alkoholtartalom eredete, azaz hogy milyen típusú botanikai eredetű.

Az SNIF-NMR spektroszkópiát először G.J. Martin használta élelmiszerek elemzésére az 1980-as évek végén.

Az vizsgálat során meghatározzuk az etanol C1 és C2 szénatomján lévő deutérium-proton arányának, amely adott esetben a szőlőfajta meghatározására is használható. Ez azonban általában nem szükséges, mivel a legfontosabb kérdés, hogy kiderüljön, hogy a borhoz erjesztés előtt történt-e cukor hozzáadás. A C1 / C2-deutérium arány jelentős eltérése azt mutatja, hogy a bort hamisították.



Stabil izotóparány vizsgálati technikák



SNIF-NMR

➤ Etanol kinyerése – Cadiot desztilláció

A desztillátum alkoholtartalmának meghatározása (%w/w) minimum 0.1% pontossággal.



Stabil izotóparány vizsgálati technikák



SNIF-NMR Spektroszkópia

- A mérés:
 - Lock
 - Shimm a mágneses mező homogenizálásához

ETHANOL

SAMPLE NUMBER:08080040
Spectrometer Filename: Nb Spectra : 10

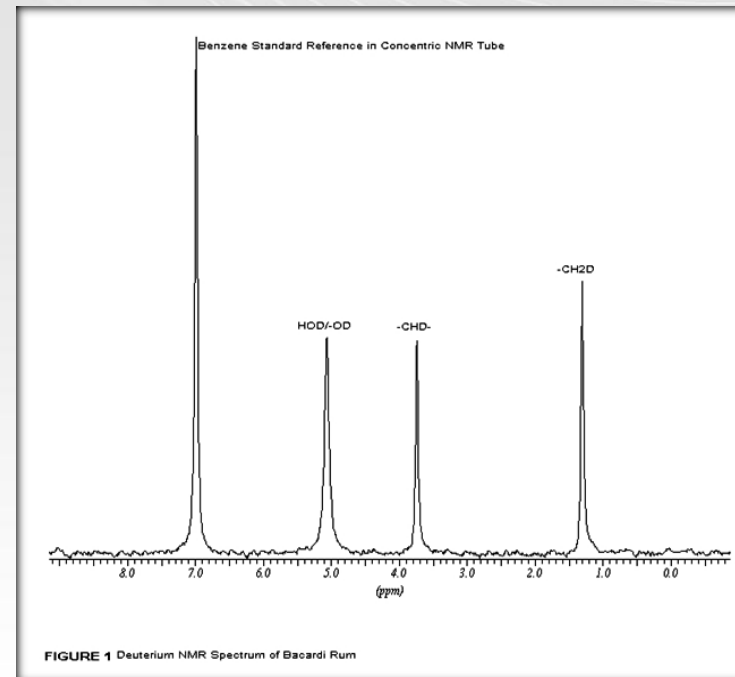
Preparation Parameters:
Product Weight : 2.54750g Purity: 0.9378
Reference Weight: 1.31980g Reference name:0123ABH(84.50ppm)

Treatment:
Type of processing :EthanolReprocessing

Results:

(D/H) i Intensity in ppm		(D/H) i Area in ppm	
Spectrum	(D/H)1 (D/H)2	(D/H)1 (D/H)2	(D/H)1 (D/H)2
1	94.00 123.79	95.57 123.81	
2	93.80 123.53	94.31 122.64	
3	93.76 123.80	94.35 123.11	
4	93.63 124.81	94.23 124.14	
5	93.19 123.23	93.63 121.39	
6	93.81 123.95	94.80 123.10	
7	93.32 123.21	94.63 123.42	
8	93.41 123.71	94.17 123.31	
9	93.37 123.31	93.48 121.09	
10	94.01 123.69	95.64 123.37	
Mean	93.63 123.70	94.48 122.94	
SD	0.29 0.47	0.71 0.99	

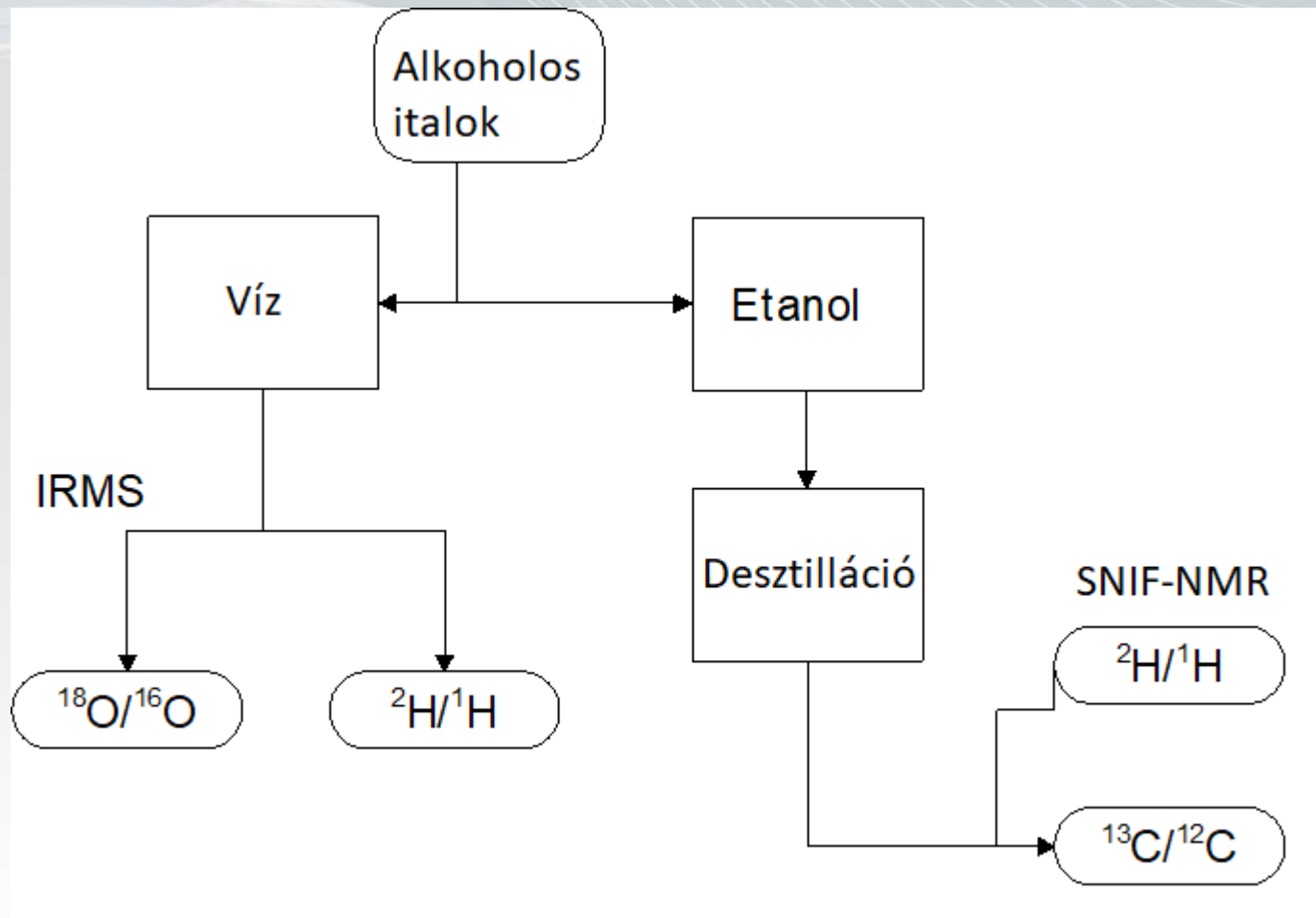
Ratio R (Intensity)
Mean : 2.642 (0.010)
Width half peak TMU : 2.423
Width half peak CH3 : 2.465



Stabil izotóparány vizsgálati technikák



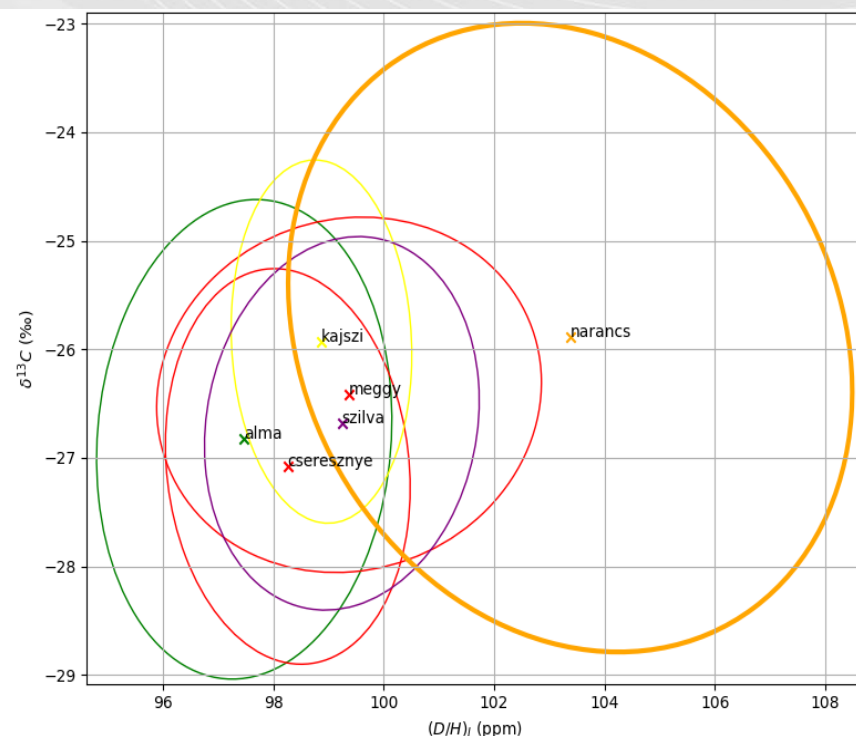
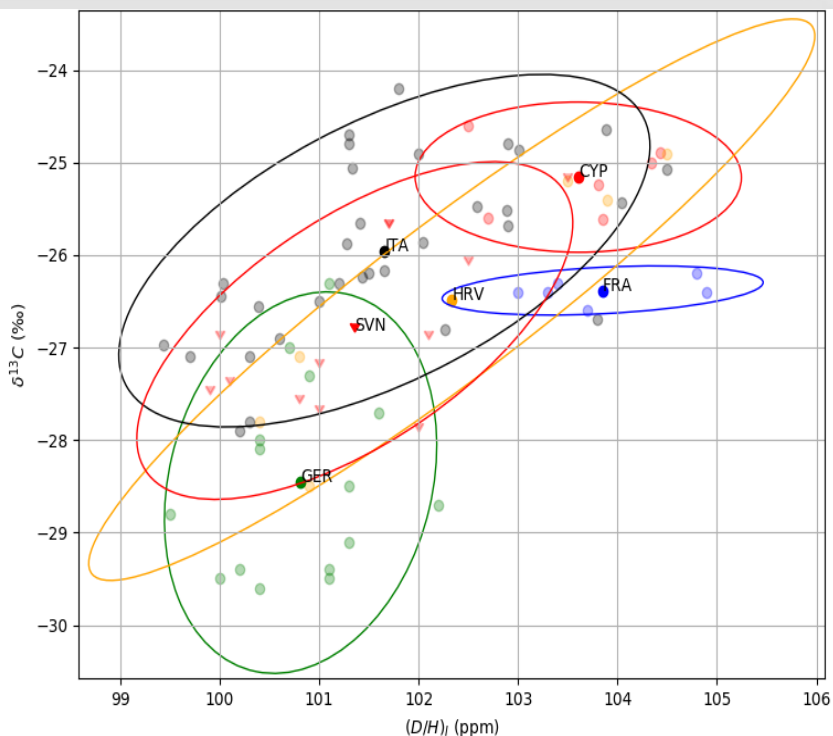
Az alkoholdermékek izotópvizsgálatának folyamata:



Stabil izotóparány vizsgálati technikák



- A ^{13}C tartalom és az SNIF-NMR-ből nyert együttes információk lehetővé teszik:
 - A földrajzi hely meghatározását
 - Az egyes gyümölcsök megkülönböztetését (részben)
 - A borokhoz, gyümölcslevekhez hozzáadott cukor vagy alkohol C3 vagy C4 típusú botanikai eredetének meghatározását

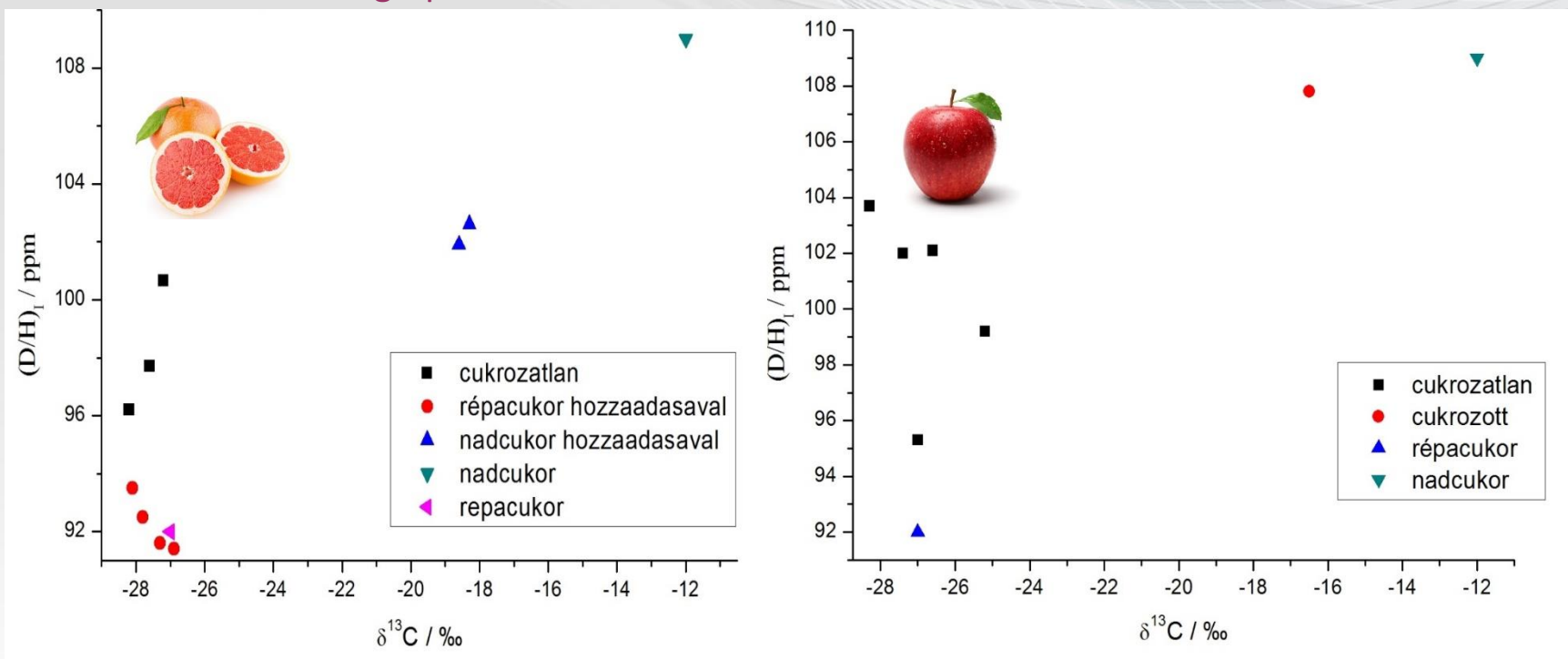


Stabil izotóparány vizsgálati technikák



Gyümölcslevekhez erjedés előtt hozzáadott cukor kimutatása

Stabilizotóp-arányok ábrázolása hozzáadott cukrot tartalmazó és nem tartalmazó, Ciprusról származó **grapefruit** levekben valamint Szlovéniából származó **almalevek**ben

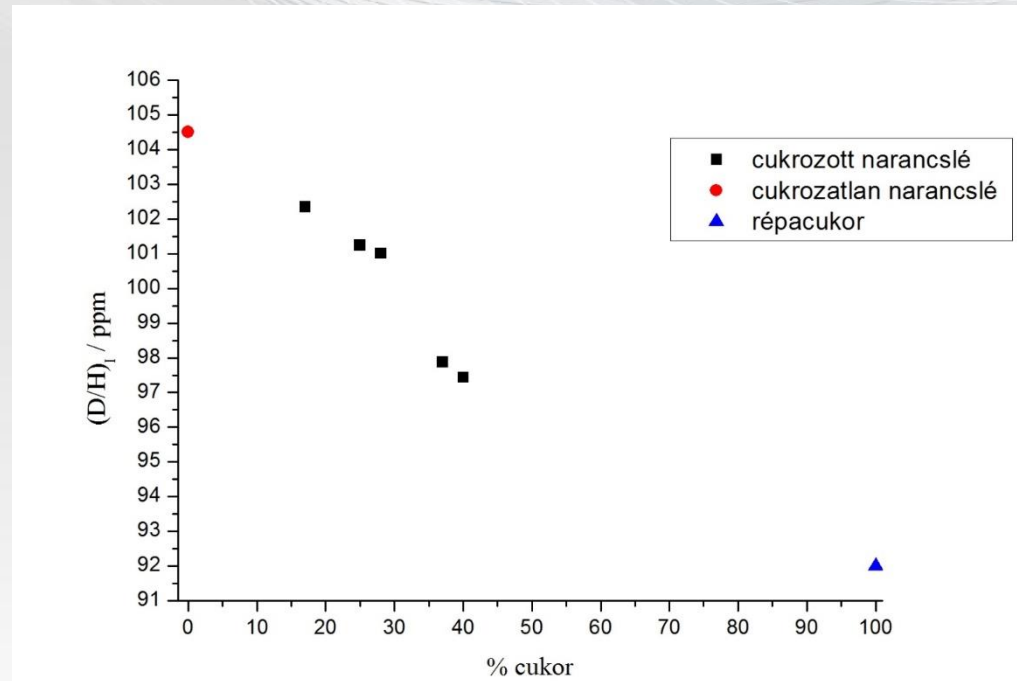


Stabil izotóparány vizsgálati technikák



Gyümölcslevekhez erjedés előtt hozzáadott cukor kimutatása

A narancslevekben mért $(D/H)_1$ értékek változása a hozzáadott cukor százalékos mennyiségének függvényében



Adatbázisok



- A mérési eredmények kiértékelése » összehasonlításuk referencia értékekkel:
 - Irodalmi értékekhez (időigényes, nincs elég adat)
 - Kereskedelmi forgalomban található adatbázisokhoz (drága, gyakran kell újítani, nem elég specifikus pl. Magyarországra)
 - Saját adatbázis



Adatbázisok



Miért fontos a saját adatbázis?

- Magyarországi gyümölcs (pálinka), illetve szőlő (bor) adatbázis - amely tartalmazza az analitikai vizsgálatok eredményeit –nem található ilyen kereskedelmi forgalomban
- NAV Szakértői Intézete évek óta (2011) végzi saját autentikus pálinkák, borok készítését, adatbázis felépítését
 - így megfigyelhető, hogy történnek-e évenkénti változások, ingadozások
 - pontosabb értékelés: adott évjáráthoz hasonlítható a beérkező minta

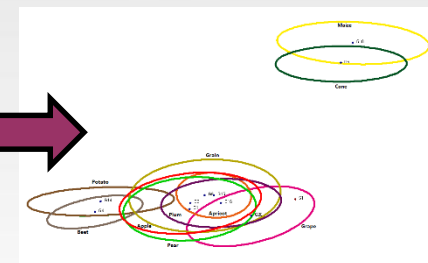
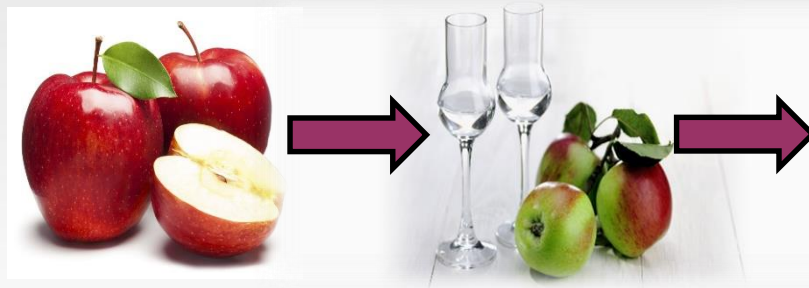


Adatbázisok

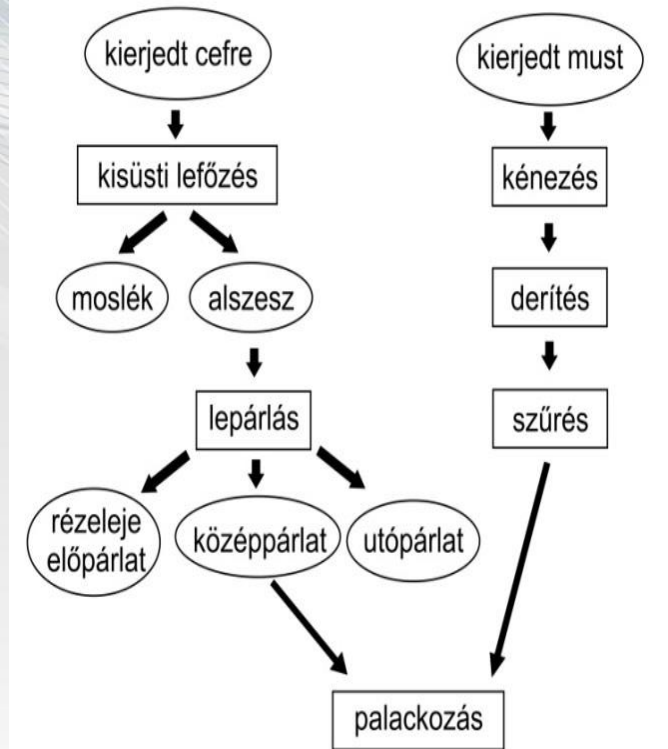
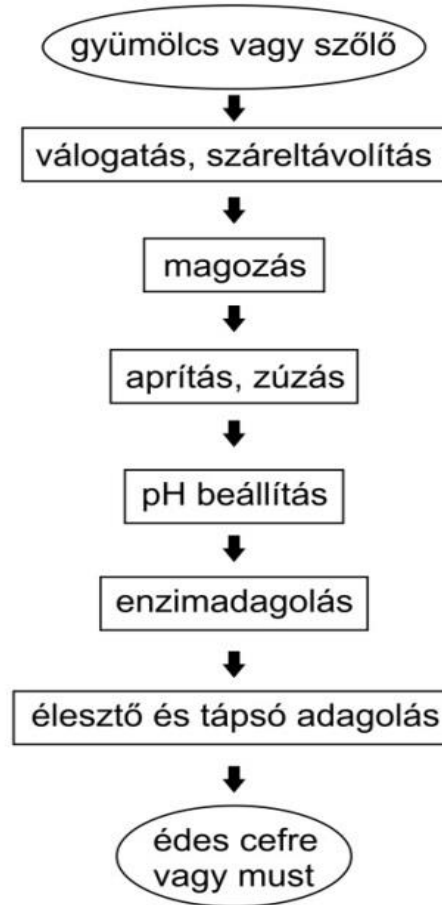


Saját adatbázis készítésének lépései:
különböző termőhelyekről fajtaazonos gyümölcsök beszerzése
→ feldolgozása
→ erjesztése → lepárlása → analitikai vizsgálatai →
eredmények statisztikai feldolgozása

Eredmények feldolgozása: licenc (Eurofins) által védett kiértékelő program segítségével történik



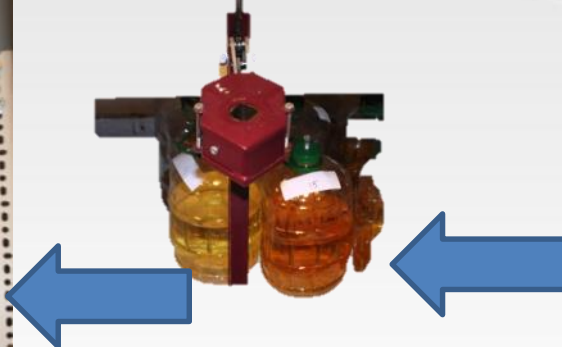
Saját adatbázis



Saját adatbázis



www.mindmegette.hu



Hamisítások kiszűrése



Alkoholtermékek ellenőrzése a címkén leírtaknak megfelelően

- Az üvegbe töltött ital ténylegesen az-e, amit a címke jelöl? (Pl. vodkás üvegben pálinka)
- A pálinkák alkoholtartalmának eredetvizsgálata (SNIF-NMR rendszer, IRMS készülék), az esetlegesen hozzáadott nem gyümölcs eredetű cukorból származó alkoholtartalom meghatározása
- A csatolt nyilatkozatban vagy a címkén jelölt gyümölcsből származó alkoholtartalom igazolása

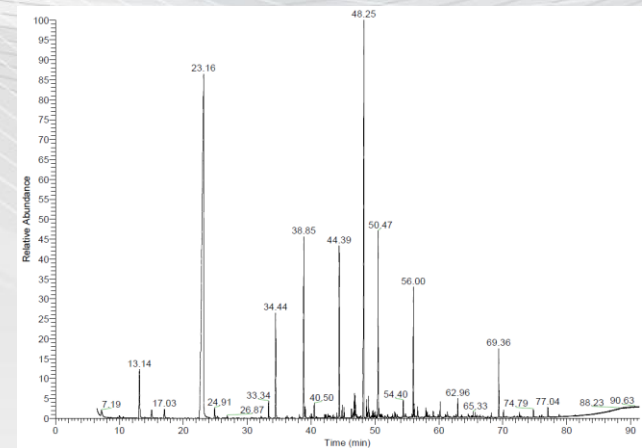


Hamisítások kiszűrése



Illóanyag és metanol tartalom vizsgálat (GC-FID készülékkel)

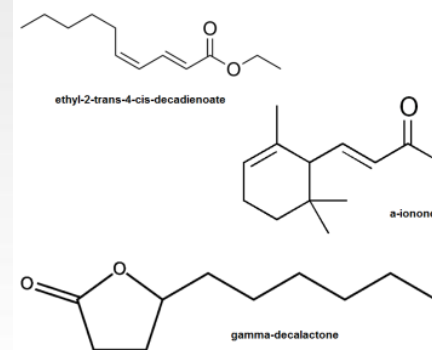
- A pálinkák illóanyag és metanol tartalma főként az előállítási technológiáról adnak információt
- A metanol tartalom függ a felhasznált gyümölcs pektintartalmától



Hamisítások kiszűrése

GC-MS készülékkel aromakomponensek és növényi hatóanyagok vizsgálata:

- Aromakomponensek és növényi hatóanyagok extrahálása alkoholos italokból
- Azonosítás retenciós idő és tömegspektrum alapján
- Fajtaspecifikus vegyületek vagy növényi hatóanyagok keresése
- Az egyes gyümölcsök aromaösszetételükben tartalmazzak fajtaspecifikus vegyületeket, amelyek csak adott gyümölcsre jellemzőek

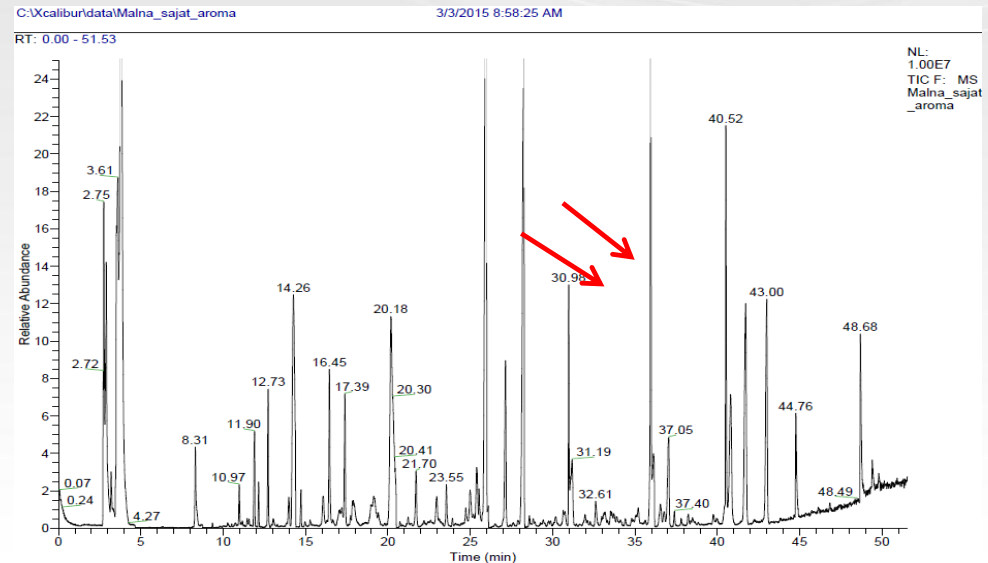


Hamisítások kiszűrése



Gyümölcsparlatok azonosítása aromakomponenseik alapján

Intézetünkbe érkezett „málnapálinka” minta, amely nem a címkén megjelölt málna aromakomponenseit tartalmazta, ellenben tartalmazta a barackra jellemző aromakomponenseket



Alkoholtermékek összetett vizsgálata



- Analitikai vizsgálati eredmények együttes értékelése szükséges: pl. stabilizotóp arányok, kozmakomponensek, aromakomponensek
- „Ujjlenyomat” vizsgálat
- Érzékszervi vizsgálat
- Adatbázis

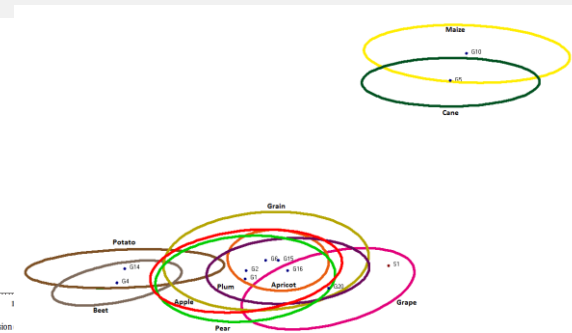
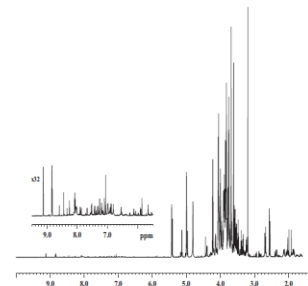
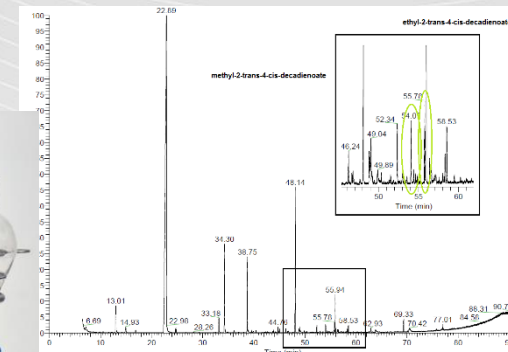


Fig. 1. One-dimensional ¹H NMR spectrum of a lentil sample, obtained with selective suppression

Hamisítások kiszűrése



Gyógynövénytartalom vizsgálata növényi hatóanyagok alapján

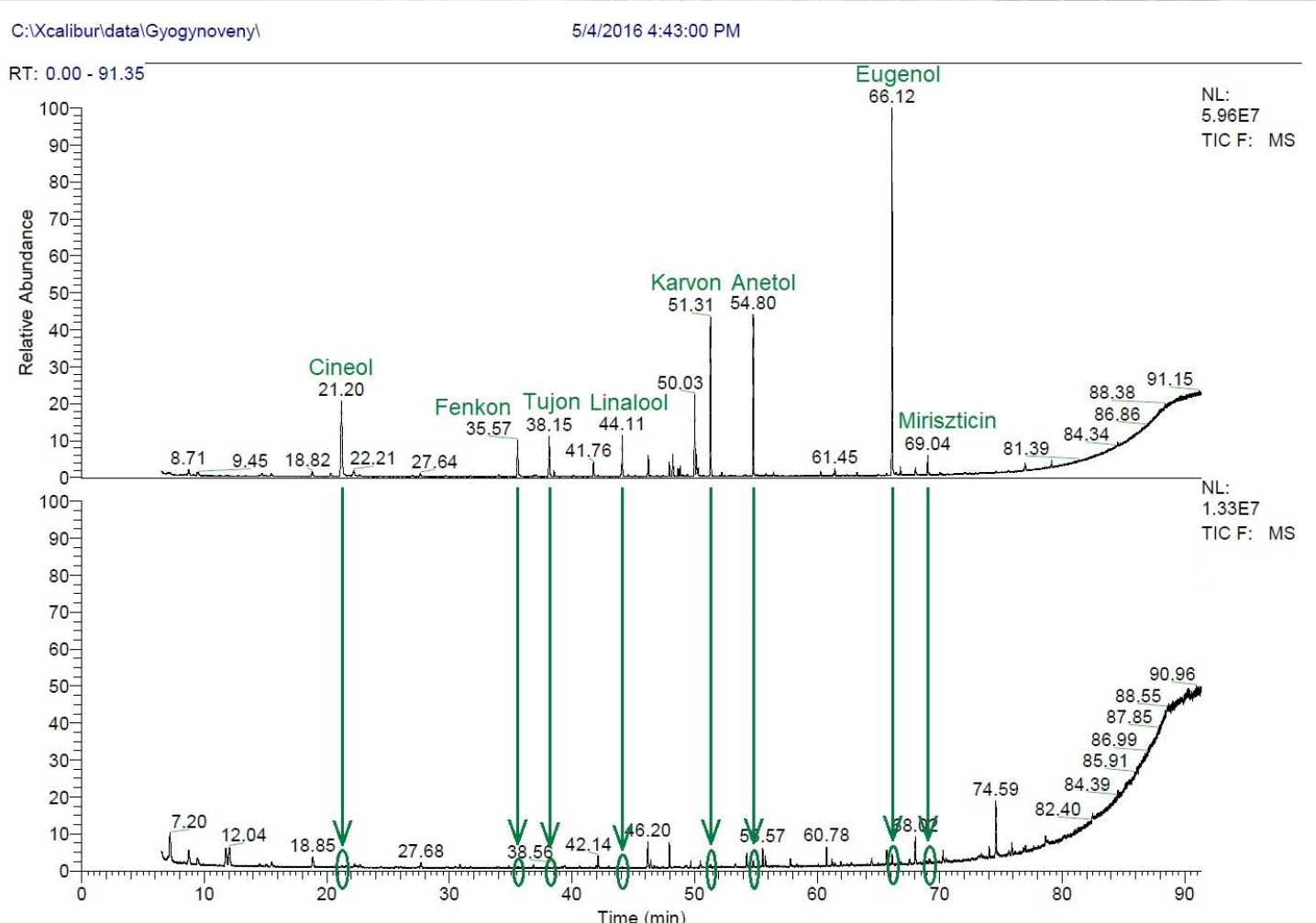
- A gyógynövények különféle növényi hatóanyagokat tartalmaznak, melyek egy része GC-MS módszerrel azonosítható
- Egy-egy gyógynövény általában több hatóanyagot is tartalmaz
- A növényi hatóanyagok kevésbé fajtaspecifikus vegyületek, mint a gyümölcsök esetében az aromakomponensek



Hamisítások kiszűrése



- Gyógynövénytartalom vizsgálata növényi hatóanyagok alapján



NMR „ujjlenyomat” vizsgálati technika



NMR fingerprinting as a tool to evaluate post-harvest time-related changes of peaches, tomatoes and plums

[Claudio Santucci^a Leonardo Tenori^b Claudio Luchinat^a Food Research International, Volume 75](#), September 2015, Pages 106-114

Magyar borok eredetvédelme

Bor Eredetvédelmi Adatbázis

Magyar Borok Eredetmintázati Térképe

https://hvg.hu/tudomany/20180322_borlabor_diagnosticum_nmr_szerencs_magyar_borok eredetmintazata eredetvedelem

Multivariate analysis of NMR fingerprint of the unsaponifiable fraction of virgin olive oils for authentication purposes

R.M. Alonso-Salces, K. Héberger, M.V. Holland, J.M. Moreno-Rojas, C. Mariani, G. Bellan, F. Reniero, C. Guillou
Food Chemistry 118 (2010) 956–965

Szűz olíva olajok földrajzi származásának jellemzése az el nem szappanosítható komponensek ^1H NMR ujjlenyomat spektrumai alapján (Spanyolország, Olaszország, Görögország, Tunézia, Szíria)

Az olíva olajok egyes típusai eredet védettek, mások földrajzi jelzetűek.
Kemometria rendkívül fontos!

Minták:

- Kereskedelmi szűz olíva olaj (99 minta) 6 országból: 19 Ooasz, 36 spanyol, 12 görög, 15 tuniszi, 8 török, 9 szír.
- Autentikus szűz olíva olajok (23 minta): 5 olasz, 4 spanyol, 5 görög, 5 tuniszi és 4 török.



<http://odishasuntimes.com/benefits-of-olive-oil/>

NMR „ujjlenyomat” vizsgálati technika



A mintaelőkészítés az EGK 2568/91 rendelet módosított változata alapján készült.

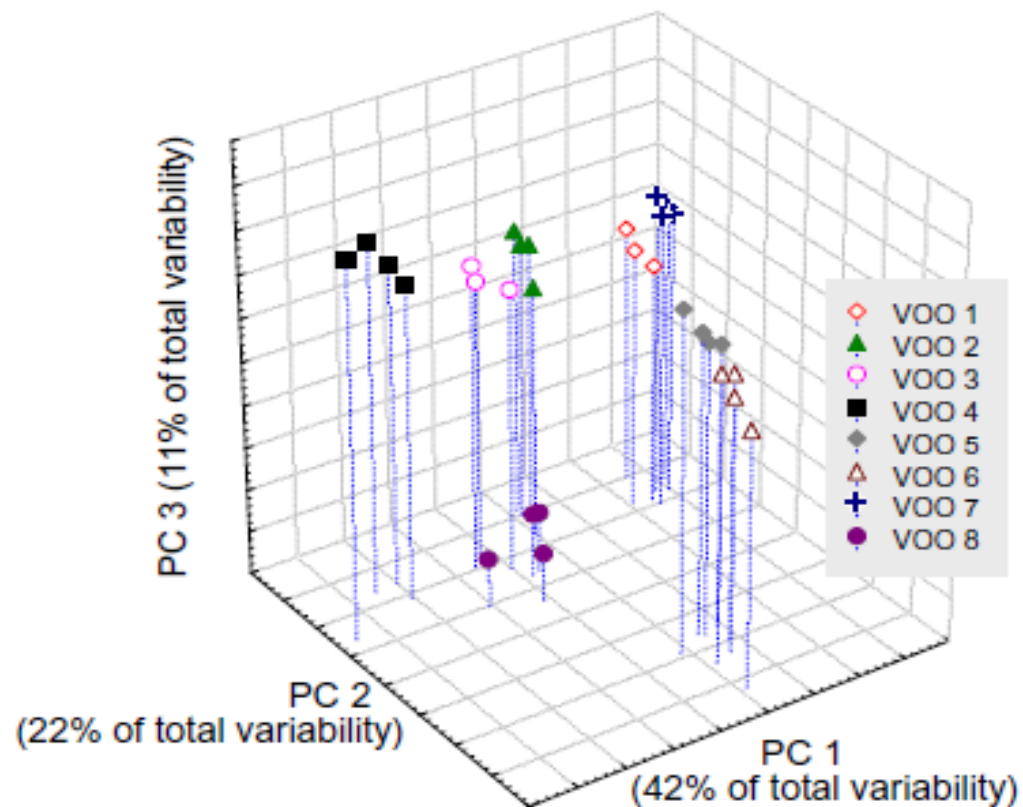
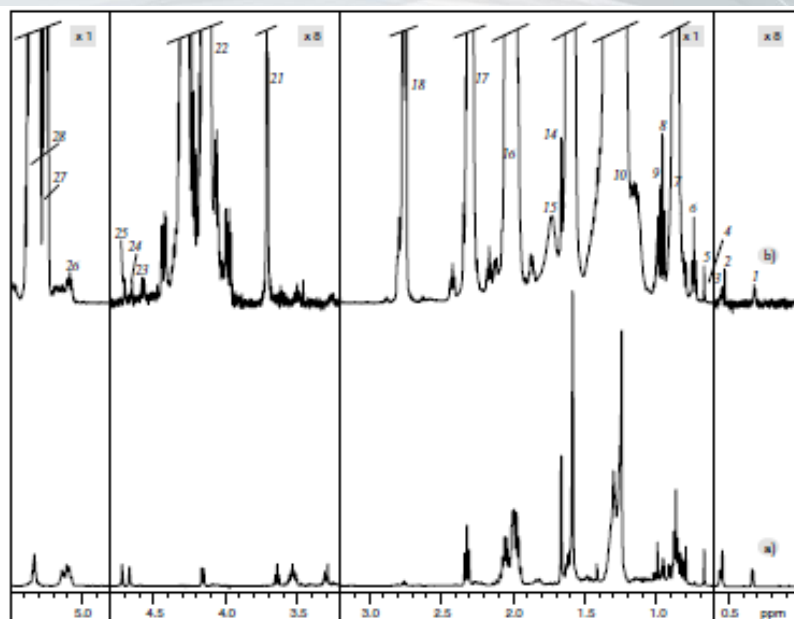


Fig. 1. Score plot of the olive oil samples used to study the repeatability of the method on the space defined two first principal components.

NMR „ujjlenyomat” vizsgálati technika



15	1.662	s
16	1.96–2.07	
17	2.26–2.32	m
18	2.72–2.82	
19	2.754	t
20	2.789	t
21	3.69–3.73	d
22	4.09–4.32	
23	4.571	d
24	4.648	s
25	4.699	s
26	5.05–5.15	m
27	5.22–5.28	m
28	5.28–5.38	m

Functional group	Attribution
$-\text{CH}_2-$ (cyclopropanic ring)	Cycloartenol
$-\text{CH}_2-$ (cyclopropanic ring)	Cycloartenol
$-\text{CH}_3$ (C18-steroid group)	β -Sitosterol
$-\text{CH}_3$ (C18-steroid group)	Stigmasterol
$-\text{CH}_3$ (^{13}C satellite of signal at 0.87 ppm)	
$-\text{CH}_3$ (acyl group)	Saturated, oleic (or ω -9) and linoleic (or ω -6)
$-\text{CH}_3$ (acyl group)	Linolenic (or ω -3)
$-\text{CH}_3$ (^{13}C satellite of signal at 0.87 ppm)	
$-(\text{CH}_2)_n-$ (acyl group)	
$-(\text{CH}_2)_n-$ (acyl group)	Saturated (palmitic and stearic)
$-(\text{CH}_2)_n-$ (acyl group)	Oleic
$-(\text{CH}_2)_n-$ (acyl group)	Linoleic and linolenic
$-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (acyl group)	
$-\text{CH}_3$	Squalene
$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (acyl group)	
$-\text{OCO}-\text{CH}_2-$ (acyl group)	
$=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (acyl group)	
$=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (acyl group)	Linoleic
$=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (acyl group)	Linolenic
$-\text{CH}_2\text{OH}$ (glyceryl group)	sn-1,2-Diglycerides
$-\text{CH}_2\text{OCOR}$ (glyceryl group)	Triglycerides
	Terpene
	Terpene
	Terpene
$>\text{CHOCOR}$ (glyceryl group)	sn 1,2-diglycerides
$>\text{CHOCOR}$ (glyceryl group)	Triglycerides
$-\text{CH}=\text{CH}-$ (acyl group)	

^a Signal multiplicity: s, singlet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet.

NMR „ujjlenyomat” vizsgálati technika



Data	Origin	N	a priori probability	PLS-DA					
				PLS-2			PLS-1		
				PLS-C	Recognition ability (%)	Prediction ability (%)	PLS-C	Recognition ability (%)	Prediction ability (%)
Bulk oil	Italy	5	22	5	100	60	4	100	60
	Spain	4	17	2	0	0	7	100	50
	Greece	5	22	3	100	80	5	100	100
	Tunisia	5	22	2	100	100	1	100	100
	Turkey	4	17	2	100	75	1	100	50
Unsaponifiable fraction	Italy	5	22	2	60	0	5	100	60
	Spain	4	17	3	100	25	4	100	75
	Greece	5	22	4	100	60	4	100	100
	Tunisia	5	22	2	100	100	5	100	100
	Turkey	4	17	4	100	75	8	100	50
Bulk oil + unsaponifiable fraction	Italy	5	22	1	80	60	7	100	60
	Spain	4	17	9	100	50	6	100	75
	Greece	5	22	4	100	80	3	100	100
	Tunisia	5	22	2	100	100	1	100	100
	Turkey	4	17	2	100	75	1	100	75

NMR „ujjlenyomat” vizsgálati technika



Classification of olive oils according to geographical origin by using ^1H NMR fingerprinting combined with multivariate analysis

F. Longobardi, A. Ventrella, C. Napoli, E. Humpfer, B. Schütz, H. Schäfer, M.G. Kontominas, A. Sacco.

Food Chemistry 130 (2012) 177–183

Autentikus extreszűz oliva olaj(Olaszország 4 és Görögország 4 különböző régiójából) vizsgálata ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ujjlenyomat technikával.

Origins, cultivars and number of Italian olive oil samples. Labels legend: it-1 (Dauno), it-2 (Terra di Bari), it-3 (Terra d'Otranto).

Cultivars	it-1 Number of samples	it-2	it-3
Arbequina		1	
Carolea		1	
Cellina di Nardo'			4
Cima di Bitonto		1	
Cima di Melfi		1	1
Cima di Mola		2	
Coratina	2	13	
Frantoio			1
Leccino	1	1	
Nociara			1
Ogliarola Barese		2	
Ogliarola Garganica	7		
Ogliarola Salentina			3
Olivastro		4	
Pendolino	1		
Peranzana	4		
Picholine			1
Racioppi		1	
Simone		2	
Termite di Bitetto		1	
Total number	15	31	11

Origins, cultivars and number of Greek olive oil samples. Labels legend: gr-1 (Kefalonia), gr-2 (Kerkyra), gr-3 (Lefkada), gr-4 (Zakynthos).

Cultivars	gr-1 Number of samples	gr-2	gr-3	gr-4
Asprolia			6	
Koroneiki	7	1	2	8
Lianolia		10		
Mouzolia	1			
Native	1			6
Thiaki	5			
Total number	14	11	8	14

NMR „ujjlenyomat” vizsgálati technika



^1H NMR mérés

- Experiment 1 (ZG1H): standard single pulse experiment
- Experiment 2 (NOESYGPPS): one-dimensional ^1H NMR pulse sequence az erős lipid jelek elnyomása érdekében. - Kis jelek felerősítése

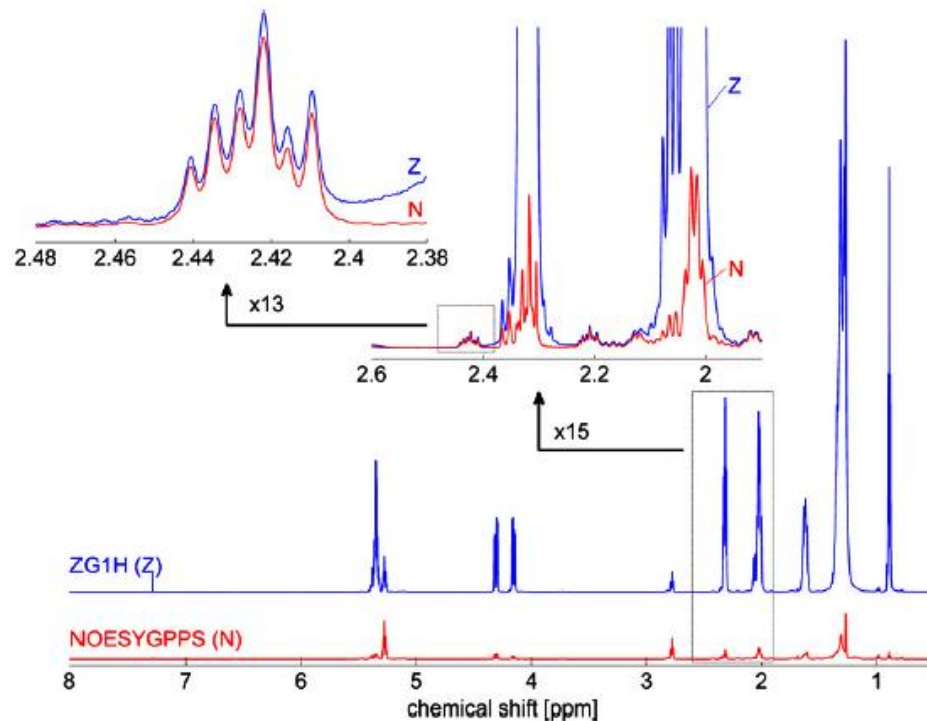


Fig. 1. Comparison of ZG1H and NOESYGPPS spectra to illustrate the effect of shape based multiple suppression by simultaneous presaturation of multiple lipid signals.

NMR „ujjlenyomat” vizsgálati technika



Statisztikai elemzés

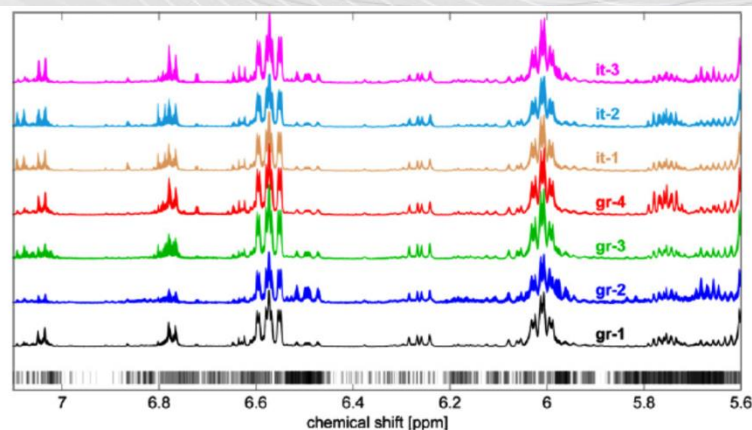
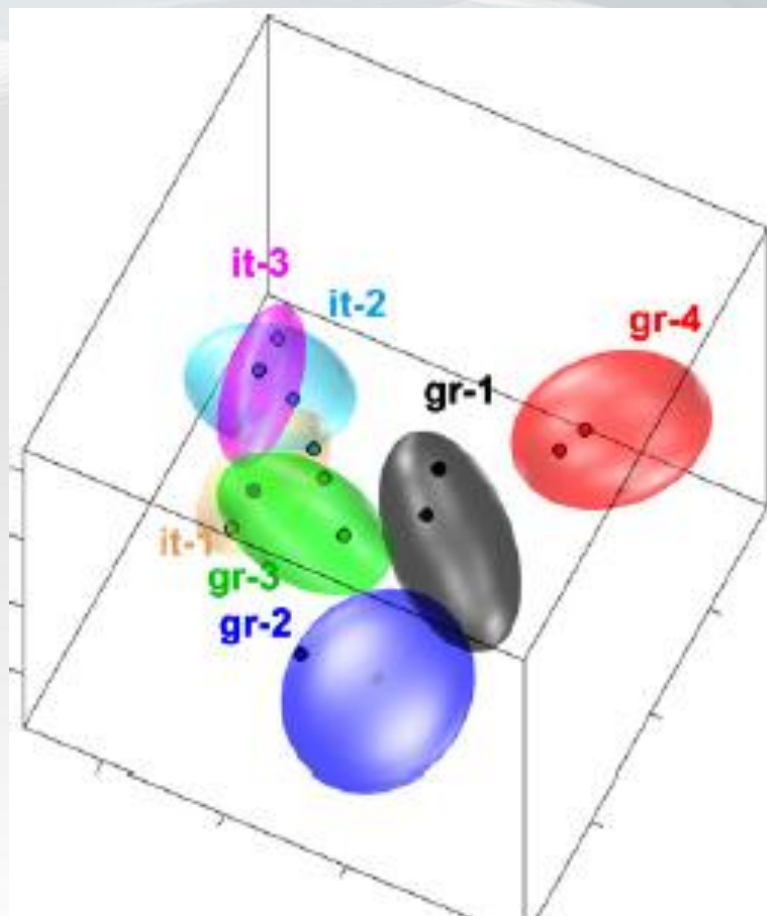


Figure shows 16% of the multiple suppression spectrum, selected quantiles 12.5–87.5%. P -values according to Kruskal–Wallis test, are symbolized as gray-scale (white: high, black: low p -value). Low p -values indicate spectral regions which carry information on origin.



Köszönöm a megtisztelő figyelmüket!

**dr. Kapillerné DR.
Dezsőfi Rita
igazgatóhelyettes**

Elérhetőség: sz@nav.gov.hu