



KONTROLA POCHODZENIA ŻYWNOŚCI NA PODSTAWIE SKŁADU IZOTOPÓW STABILNYCH WYBRANYCH PIERWIASTKÓW

Ryszard Wierchnicki

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

Abstract

THE USE OF STABLE ISOTOPE COMPOSITIONS OF SELECTED ELEMENTS IN FOOD ORIGIN CONTROL

Stable isotopes ratios have been used widely for authentication of foodstuffs, especially for detection of added water and sugar in fruit juices and wines. Hydrogen and oxygen composition are particularly interesting probes for geographical origin and authenticity identification. Carbon and nitrogen composition of fruits contains the fingerprint of their metabolism and growing condition. Exemplary data are presented which demonstrated the usefulness of the Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) methods for authenticating wines and fruits (juice and pulp).

1. WPROWADZENIE

Potrzeba potwierdzania pochodzenia oraz autentyczności produkowanej żywności jest tak stara jak pierwsze próby jej fałszowania. Najczęściej podrabiane są produkty drogie, markowe oraz o dużym rynku zbytu. Celem podrabiania żywności jest zysk poprzez dostarczenie produktu tańszego, ale gorszej jakości lub też nie posiadającego tak dobrej marki rynkowej jak produkt podrabiany. Obecnie nowym powodem do kontroli pochodzenia żywności jest masowy przepływ żywności docelowy lub tranzytem, w trakcie którego przedmiotem fałszerstwa są dokumenty przewozowe. Osiągane zyski wynikają w tym przypadku z preferencyjnej polityki cenowej (podatkowej) państw wobec swoich produktów przeznaczonych na eksport.

Dawniej do celów kontroli żywności wykorzystywano tylko próby organoleptyczne, jednak wraz z postępem metod fałszowania zaczęto stosować coraz nowsze techniki analityczne. Postęp w tych technikach jest obecnie duży, ponieważ różnice we własnościach fizyko-chemicznych porównywanych produktów są coraz subtelniejsze, przy stale rosnących wymaganiach odnośnie precyzji i szybkości identyfikacji. Odbiorcami tego typu usług są organizacje konsumenckie, producenci chroniących swoje znaki firmowe, importerzy oraz organizacje państwowe chroniące swój rynek poprzez politykę celną i cenową.

Najczęstsze metody fałszowania żywności to:

- domieszkowanie wysokiej jakości produktu (drogiego) towarem o pośledniej jakości (niskiej cenie), np. oleje roślinne;
- domieszkowanie wyrobów naturalnych – oryginalnych dodatkami uszlachetniającymi w celu poprawy ich wartości smakowych, choć podaje się, że towar jest w pełni naturalnego pochodzenia;
- produkowanie towarów udających naturalne, wytworzonych z kompozycji innych surowców, np. sztuczny miód, wino będące mieszaniną alkoholu etylowego, soku i wody;
- dodawanie w trakcie produkcji surowców niedozwolonych lub w ilościach przekraczających dopuszczane normy, np. dosładzanie win przed procesem fermentacji, dosładzanie soków;
- zastępowanie drogich i rzadkich substancji naturalnego pochodzenia produktami syntetycznymi, np. aromaty, olejki itp.

Fałszowanie kraju i miejsca pochodzenia ma na celu:

- korzystanie z ulg celnych;
- omijanie zakazów i ograniczeń importowych (może dotyczyć importu mięsa z rejonów objętych lub zagrożonych epidemią);
- korzystanie z preferencji rynkowych, np. dla żywności ekologicznej.

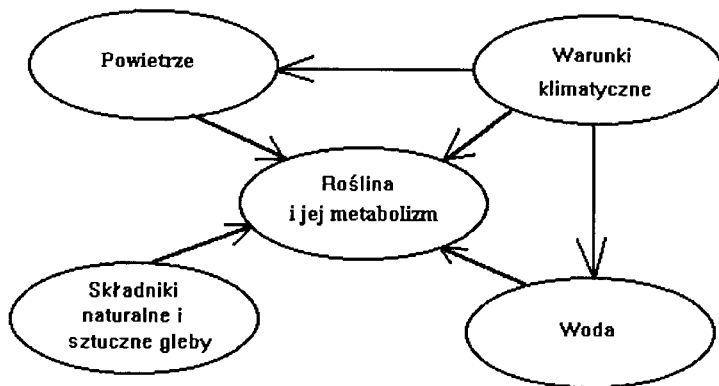
Metody kontroli żywności w coraz większym stopniu korzystają z coraz bardziej wysublimowanych technik analitycznych. W przypadku prób różnicowania żywności praktycznie nierozróżnialnej pod względem fizykochemicznym (np. ten sam gatunek rośliny), co ma głównie miejsce kiedy inny jest tylko rejon geograficzny pochodzenia, jako metody identyfikacji wykorzystuje się techniki analityczne spektrometrii masowej izotopów stabilnych (IRMS) [1-3].

2. SKŁAD IZOTOPOWY ŻYWNOŚCI I METODY JEGO POMIARU

Skład izotopowy pierwiastków zawartych w płodach rolnych jest mocno związany z warunkami wegetacji roślin. Na ostateczny skład izotopowy pierwiastków z których składa się roślina z jednej strony wpływają składniki pokarmowe, z których korzysta ona w trakcie swojego wzrostu i dojrzewania, z drugiej strony występuje jej własny „odcisk palca” związany z takim a nie innym jej metabolizmem. Zatem mamy dwa rodzaje czynników wpisujących się w ostateczny skład izotopowy płodu rolnego (rys. 1):

- czynniki zewnętrzne dostarczające roślinie budulca: woda (deszcz, śnieg, rosa), gleba i powietrze, których skład izotopowy jest zróżnicowany regionalnie oraz powiązany z warunkami naturalnymi (np. klimat) i czynnikami antropogenicznymi;

- czynnik wewnętrzny – metabolizm rośliny decydujący nie tylko co jest budowane, ale też jakie efekty izotopowe towarzyszą tym przemianom [4].



Rys. 1. Czynniki determinujące skład izotopowy rośliny (owocu).

Ostateczny skład izotopowy podstawowych pierwiastków, z których zbudowana jest roślina, czyli węgla, tlenu, wodoru, azotu i siarki jest odbiciem wielu niepowtarzalnych czynników regionalnych. Badając skład izotopowy tych pierwiastków zawartych w roślinie i produktach jej przerobu otrzymuje się pewien wzorzec umożliwiający odróżnienie tego produktu od prawie identycznego pochodzącego od innego producenta.

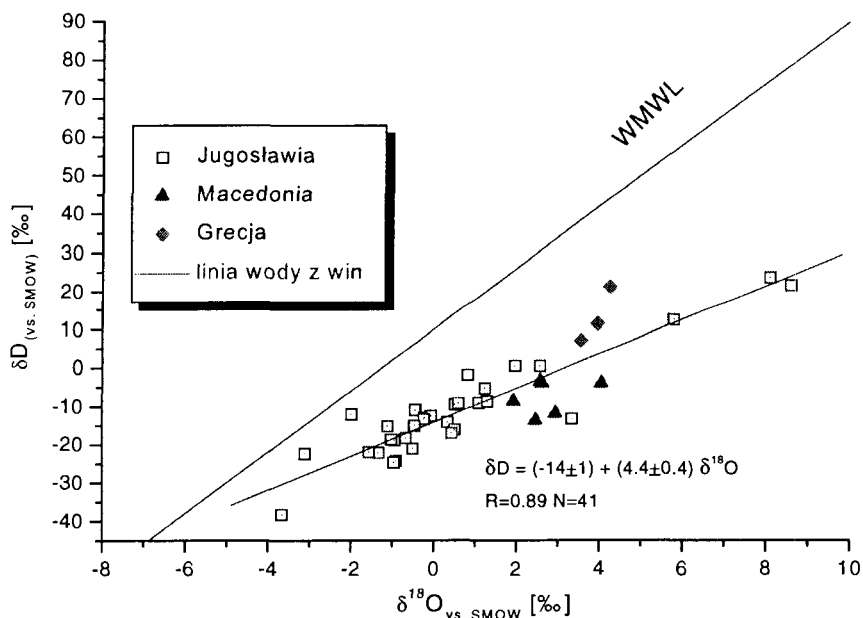
Najczęściej występującą formą produktów żywnościowych przeznaczonych do kontroli są napoje pochodzenia naturalnego, takie jak wina i soki lub też owoce bądź produkty ich przetworzenia. Podstawowym składnikiem większości produktów żywnościowych jest woda, której zawartość waha się w szerokim przedziale. Skład izotopowy wodoru i tlenu z wody zawartej w owocu jest odbiciem składu izotopowego wody która zasilala roślinę w trakcie jej procesu wzrostu, czyli jest silnie związany z miejscem i okresem wegetacji.

2.1. Pomiar tlenu $\delta^{18}\text{O}$ i wodoru δD w winach i sokach

Metoda stosowana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ) do pomiaru składu izotopowego tlenu w wodzie i w roztworach wodnych polega na ustalaniu się równowagi izotopowej w układzie badana woda-dwutlenek węgla. Dla każdej temperatury określona jest stała równowagi izotopowej tego układu. Metoda ta jest w chwili obecnej praktycznie jedyną stosowaną powszechnie do oznaczania tlenu w wodzie. Pomiar składu izotopowego tlenu zawartego w wodzie prowadzone są w urządzeniu o nazwie GasbenchII, wyprodukowanym przez firmę Finnigan MAT (Niemcy).

Dwutlenek węgla po ustaleniu się równowagi z badaną wodą transportowany jest przez gaz nośny hel, a następnie oddzielany na kolumnie chromatograficznej i poprzez kapilare wprowadzany do źródła jonów spektrometru masowego DELTA^{PLUS}. Posiadany zestaw umożliwia wykonanie prawie 100 pomiarów w ciągu doby.

Do oznaczania składu izotopowego wodoru zawartego w wodzie stosowany jest zestaw o nazwie H/Device (Finnigan MAT) podłączony bezpośrednio do wlotu spektrometru masowego. Próbkę wody o objętości 1 μ l wprowadzana jest w sposób automatyczny przez strzykawkę Autosampler do reaktora szklanego zawierającego proszek chromu metalicznego o temperaturze ok. 800°C, gdzie następuje redukcja wodoru z wody do wodoru gazowego. Gazowy wodór przechodzi następnie do wlotu spektrometru, gdzie poddawany jest pomiarowi względem gazowego (H₂) standardu roboczego. Ten system pomiarowy również umożliwia wykonanie ok. 100 pomiarów dziennie.



Rys. 2. Zależność $\delta^{18}O$ - δD dla win pochodzących z Jugosławii, Macedonii i Grecji [5].

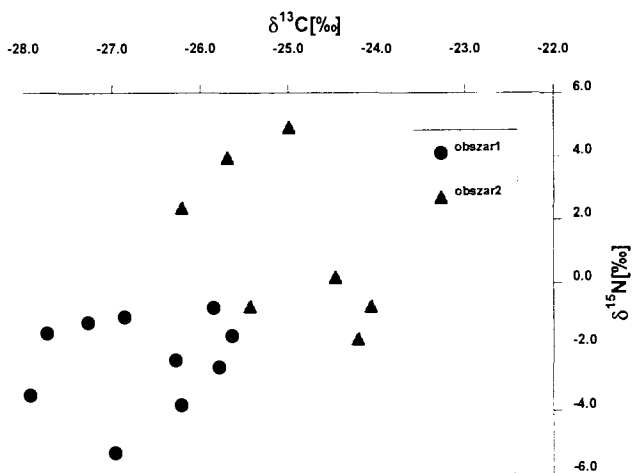
W testach prowadzonych w IChTJ w oparciu o posiadane urządzenia GasbenchII i H/Device wykonane zostały pomiary tlenu i wodoru dla ok. 50 gatunków win pochodzących z różnych krajów rejonu Morza Śródziemnego. Na rys. 2 przedstawiono zróżnicowanie wyników dla win pochodzących z Jugosławii, Macedonii i Grecji.

2.2. Pomiar $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{13}\text{C}$ w suchej masie owocu

Pomiary składu izotopowego węgla i azotu zawartego w żywności prowadzone są poprzez wydzielenie z substancji organicznej azotu w formie gazowej N_2 i węgla w postaci CO_2 . Obecnie tę kiedyś trudną i długotrwałą preparatykę wykonuje analizator elementarny wyposażony w kolumnę chromatograficzną przeznaczoną do rozdzielania mieszaniny otrzymanych gazów.

Przedstawiona zostanie tu pokrótce analiza suchej masy jabłek.

Pierwszym krokiem jest przygotowanie suchej masy owocu. Otrzymuje się ją poprzez powolne suszenie w temperaturze ok. 80°C pulpy owocowej pozostającej po oddzieleniu soku od owocu np. za pomocą sokowirówki. Otrzymaną suchą masę poddaje się procesowi homogenizacji poprzez ucieranie w moździerz lub laboratoryjnym młynku kulowym. Z tak otrzymanej suchej masy, która ma konsystencję drobnego proszku wykonuje się naważki 2-6 mg do pomiarów przy użyciu analizatora elementarnego. Wewnątrz reaktora EA następuje spalenie próbki w porcji tlenu, a powstałe gazy – azot i dwutlenek węgla po pochłonięciu zawartej w nich wody i rozdzieleniu w kolumnie chromatograficznej transportowane są przez gaz nośny (hel) do źródła jonów spektrometru masowego.



Rys. 3. Skład izotopowy $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{13}\text{C}$ dla jabłek pochodzących z dwu różnych obszarów upraw.

Badania składu izotopowego węgla i azotu zostały wykonane na jabłkach pochodzących od różnych producentów, w trakcie pobytu autora na szkoleniu w ramach stypendium MAEA w laboratorium kontroli żywności, w centrum badawczym w Juelich (Niemcy). Przykładowe wyniki dla dwu różnych rejonów produkcji jabłek przedstawiono na rys. 3. Wyniki

pokazują zróżnicowanie i rozrzut składu izotopowego $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{13}\text{C}$ zawartego w suchej masie jabłek wyprodukowanych w dwu różnych rejonach upraw na terenie Niemiec.

3. PODSUMOWANIE

Prowadzone do tej pory w IChTJ oznaczenia składu izotopowego w winach, sokach oraz owocach potwierdziły skuteczność wdrażanych metod pomiarowych. Prowadzenia pomiarów tlenu i wodoru w oparciu o posiadane oprzyrządowanie w postaci przystawek H/Device i GasbenchII zapewnia pełną powtarzalność warunków prowadzenia pomiarów przy jednocześnie dużej wydajności pomiarowej. Technika pomiarów zawartości azotu i węgla w próbkach organicznych w oparciu o zestaw analizator elementarny-spektrometr masowy jest już w chwili obecnej pewnym standardem laboratoryjnym. Analizator elementarny po odpowiednim przekonfigurowaniu (m.in. wymiana reaktora) umożliwia wykonywanie pomiarów składu izotopowego siarki w tych samych substancjach organicznych. W takim przypadku dysponujemy jeszcze jednym parametrem, który może posłużyć do identyfikacji żywności.

Zaprezentowane metody i wyniki mają tylko charakter przykładowy, a zakres tematyki kontroli żywności metodami spektrometrii masowej izotopów stabilnych jest bardzo obszerny i stale rozwija się. Państwa Unii Europejskiej dążąc do ochrony swojego rynku żywnościowego wprowadzają stale nowe normy porządkujące metody kontroli żywności. Podjęcie tego tematu przez IChTJ ma na celu wdrażanie tych nowych metod i technik pomiarowych kontroli żywności, czyli wyjście na przeciw potrzebom polskiego rynku w czasach integracji Polski z Unią Europejską.

LITERATURA

- [1]. Koziat J., Rossmann A., Martin G.J., Johnson P.: Determination of the oxygen-18 and deuterium content of fruit and vegetable juice water. An European inter-laboratory comparison study. *Anal. Chim. Acta*, 302, 29-37 (1995).
- [2]. Angerosa F., Breas O., Contento S., Guillou C., Reniero F., Sada E.: Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 1013-1017 (1999).

- [3]. Jamin E., Gonzalez J., Remaud G., Naulet N., Martin G.G., Weber D., Rossmann A., Schmidt H.L.: Improved Detection of Sugar Addition to Apple Juices and Concentrates using Internal Standard ^{13}C IRMS. *Anal. Chim. Acta*, 347, 359-368 (1997).
- [4]. Yuniarta, Zhang B.-L., Lees M., Martin G.J.: Stable Isotope Fractionation in Fruit Juice Concentrates: Application to the Authentication of Grape and Orange Products. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 2411-2417 (1995).
- [5]. Miljevic N., Wierzchnicki R., Golobocianin D.: Spatial and temporal dependence of the oxygen isotopes in wines. *Nukleonika (w przygotowaniu)*.

IX. OCHRONA PRZED PROMIENIOWANIEM

