



Gondolatok a MÉZ hamisítása kapcsán MIT-MIKOR-MELY Szereplő- MIKÉPPEN-MIÉRT hamisít, hamisíthat?

Szofisztikált analitikai módszerek a hamisítások
megelőzésére

Búza László, M Schill Judit, Szentgyörgyi Mária,
Ábrahám Ágnes, Debreczeni Lajos, Keresztúri
József, Muránszky Géza

Előadás



- Méz definíciója
- Ki hamisíthat?
- Miért?
- Milyen paramétereket lehet vizsgálni a mézben?
- Milyen folyamatot hamisítanak?
- Hamisítási módszerek bemutatása
- Enzimes hamisítás kimutatására alkalmazott új kimutatási módszer bemutatása
- Összefoglalás

Méz



2001/110/EK tanácsi irányelv (2) 1. mellékletében foglalt rendelkezés szerint a

MÉZ: az *Apis mellifera* méhek által növényi nektárból vagy élő növényi részek nedvéből, ill. növényi nedveket szívó rovarok élő növényi részeken kiválasztott anyagából előállított természetes édes anyag, amelyet a méhek begyűjtenek, saját különleges anyagaik hozzáadásával átalakítanak, raktároznak, dehidratálnak és lépekben érlelnek.



Apis dorsata



Apis mellifera

**Mézre vonatkozó előírás: MÉ 1-3-2001/110. számú
(2001/110/EK irányelv alapján)**



„A mézhez — a fogyasztói forgalomba kerülő mézhez vagy az emberi fogyasztás céljára készült termékekben való felhasználás során — más élelmiszer-összetevő (beleértve az élelmiszer-adalékokat is), valamint a mézen kívüli egyéb anyag nem adható hozzá.”

Ki hamisíthatja?

MÉHEK



MÉHÉSZEK



MÉZFELVÁSÁRLÓK

MÉZCSOMAGOLÓK

MÉZIMPORTŐRÖK

MÉZEK NAGY ÉS
KISFORGALMAZÓI

FOGYASZTÓ



Miért



- Gazdasági érdek (olcsóbb „termék”)
- Piacnak megfelelő mennyiség és minőség garantálása
(Bizonytalansági tényezők kiváltása)

A jelenleg érvényes Élelmiszerkönyv előírásai a mézre vonatkozóan:



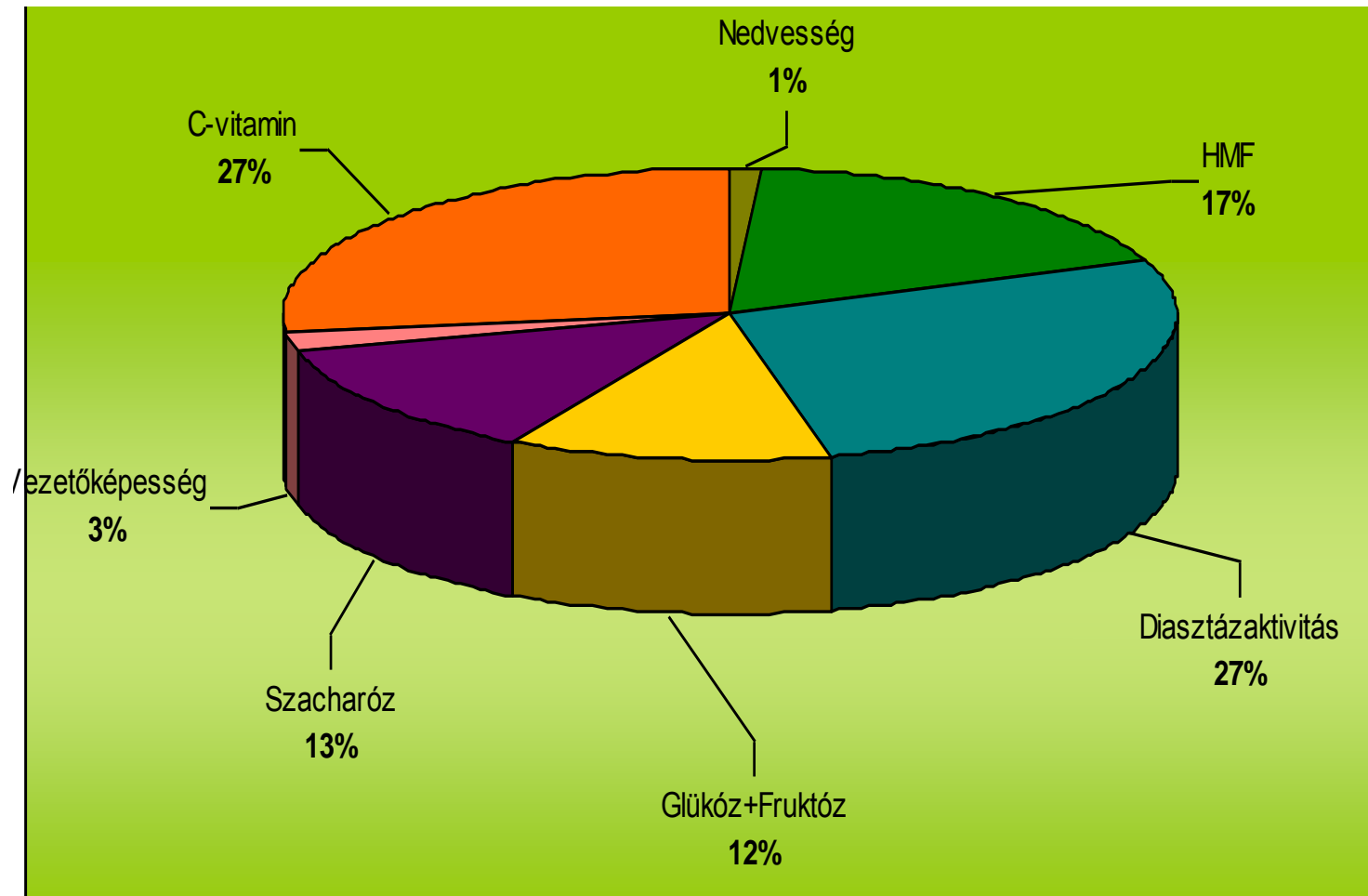
Vizsgálandó

- Cukortartalom
 - glükóz-fruktóz aránya
 - szacharóz mennyisége
- Nedvességtartalom
- Vízben oldhatatlan szilárdanyag-tartalom
- Elektromos vezetőképesség
- Savfok
- Diasztázaktivitás (Schade-skála szerint)
- Hidroxi-metil-furfurol (HMF) tartalom
- Pollentartalom

Nem vizsgálandó paraméter

- $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arány meghatározás
- Aminosav-összetétel (prolin)
- Betain
- Szervetlen elemek
- Glicerín
- C-vitamin (Aszkorbinsav)
- Citromsav
- Enzim (invertáz) kimutatása

Kifogásolások megoszlása vizsgálati irányonként 2008

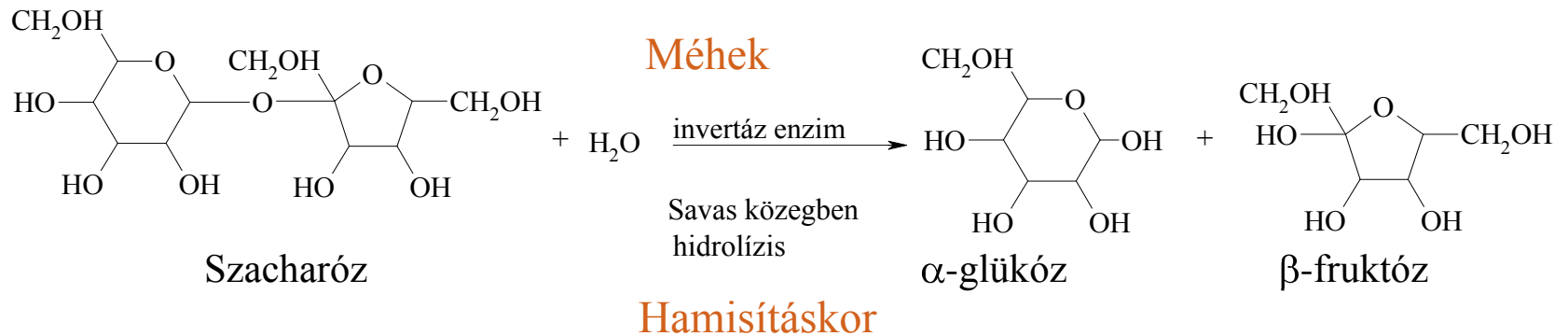



Élelmiszerkönyv előírásai a mézre vonatkozóan a jövőben kiegészülnek a 3-2-2009/1 számú irányelv következő vizsgálataival:



- Szabad sav-tartalom (savfok helyett)
- **Invertáz tartalom**
- Prolin tartalom
- C-4-es növényekből származó cukrok kimutatása
- Glicerín tartalom

Milyen folyamatot hamisítunk?





**Milyen nem méhek által végzett
cukorbontási módszereket
ismerünk?**

Milyen nem méhek által végzett cukorbontási módszereket ismerünk?



Hidrolízises cukorbontás

- a) Enzim hozzáadására
- b) Sav hozzáadására
- c) Hőkezeléses eljárás
- d) Kombinált módszerek

Hidrolízises cukorbontás

Hőkezeléses eljárás



Ha mézet melegítik (túl hosszú v. túl magas hőmérsékleten) **megemelkedik a hidroximetil furfurol* (HMF) mennyisége**

Emelkedett érték a következőkre utalhat:

- Hőkezelés kimutatása: a „becukrosodott” méz melegítés hatására ismét folyékonnyá válik, a vizsgálattal ez a beavatkozás kimutatható
- Hosszú tárolási idő
- A hidrolízises cukorbontás (szacharóz bontása)

*HMF a hexózok bomlásterméke. Savas közegben, melegítés hatására intramolekulárisan vízvesztése során képződik. Természetes mézben is kis mennyiségben található.

Hidrolízises cukorbontás

Savas eljárás



A méz savtartalma a nektárból, a méhek garatmirigy váladékából és az enzimek bontó tevékenységéből származik. Az emelkedett savfok érték cukorbozlásra, erjedésre utal.

Általában aszkorbinsavat, citromsavat, ecetsavat használnak.

- ▣ Hidrolízis beindítására,
- ▣ pH érték beállítására használják.

Artificial Honey - Formation of a Honey Imitation

Objective: Hydrolytic Decomposition of Sucrose, Invert Sugar /Peter Keusch/



- Supermarket products:
 - table sugar
 - citric acid
- Apparatus and glass wares:
 - hotplate
 - crystallizing dish $d = 12$ cm
 - beaker 100 mL
 - beaker 250 mL
 - petri dish $d = 9$ cm



□ Experimental procedure:

70 g of household sugar are dissolved with stirring in 100 ml of dest. water placed in a crystallizing dish. After adding 40 mL of a aqueous solution of citric acid the mixture is heated for 60 min while stirring. Then the solution is allowed to cool down for 20 minutes.

Artificial Honey - Formation of a Honey Imitation

Objective: Hydrolytic Decomposition of Sucrose, Invert Sugar /Peter Keusch/



□ Result:

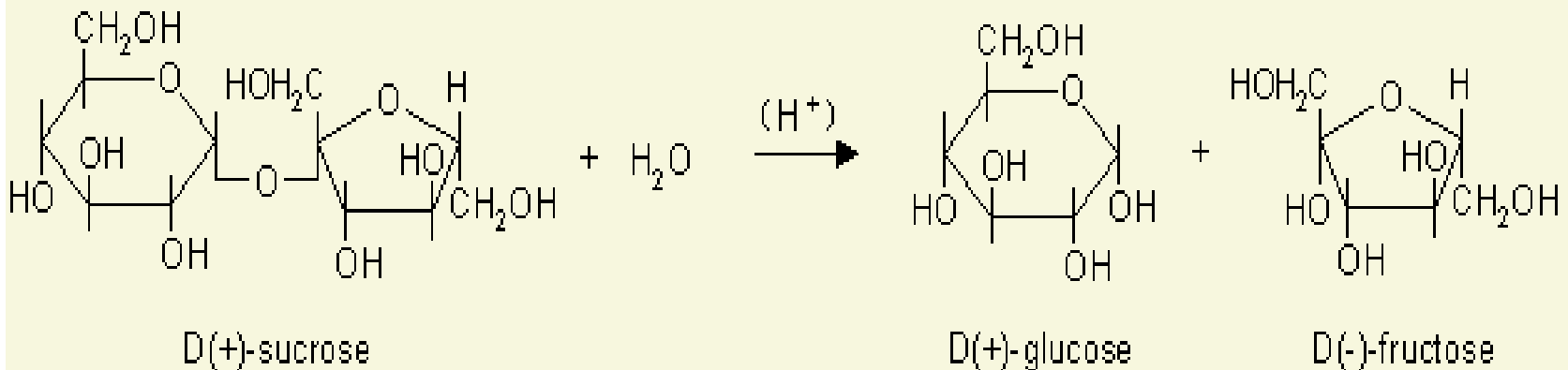
On heating and subsequent cooling, the solution is gradually transformed into a yellow viscous liquid.



Discussion and background



- Citric acid catalyzes the hydrolysis of sucrose giving a mixture of equal parts of glucose and fructose:





Discussion and background

- The formed mixture is known as invert sugar, the name stemming from the fact that it rotates the plane of linearly polarized light in the opposite direction of sucrose. Sucrose is dextrorotatory - it rotates polarized light clockwise ($+66^\circ$). The hydrolysis product fructose is strongly levorotatory (-92°). Glucose on the other hand rotates polarized light to the right ($+52^\circ$). Invert sugar rotates the plane of the polarized light counterclockwise (-20°) due to the strongly levorotatory nature of fructose.
 - Artificial honey is the old synonym for invert sugar cream. In order to make a cream, starch sugar and starch syrup are accumulated in commercial made invert sugar.
 - Bee honey is an invert sugar formed by the enzyme invertase from nectar gathered by bees. Also bee honey consists basically of glucose and fructose. The honey bee's stomach emits an enzyme, invertase, that chemically breaks down the disaccharide sucrose into the two monosaccharides.

Reference:

G. Schwedt: Experimente mit Supermarktprodukten, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim (Germany) 2001

Hidrolízises cukorbontás

Enzimes eljárás 1. Diasztáz enzim



- Diasztáz a méhek természetes amiláz enzime (mely α és β -amiláz keverékéből áll.)
- Diasztáz enzimet tartalmaznia kell a méznek,
- Ha kifinomult hamisítási esetén, ha hozzákevernek amiláz enzimkeveréket, akkor enzimaktivitási vizsgálattal nem mutatható ki a hamisítás.



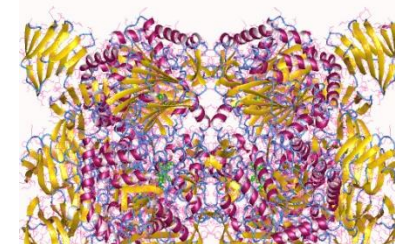
Hidrolízises cukorbontás

Enzimes eljárás 2. invertáz enzim



- Invertáz enzim katalizálja szacharóz bomlását glükózra és fruktózra a méhek gyomrában.

- Invertáz enzim(más néven: invertin, szükráz, szachraráz, α -glükozidáz)



<http://www.biochem.szote.u-szeged.hu/astrojan/biolex.htm>

- „méhen kívüli” mesterséges eljárásnál : β -frukto-furanosidáz (E 1103)

(ált. gombák, növények termékei, kivonatai.

legelterjedtebb: *Saccharomyces cerevisiae*, de Candidák is termelnek...)

- Nincs elég adat, megbízható eljárási módszer

Enzimes eljárás 4. invertáz enzim kimutatási módszerek 1.



□ Németországban:

- ✓ β -frukto-furanozidáz enzim aktivitását raffinióz segítségével mérik vissza spektrofotometriásan

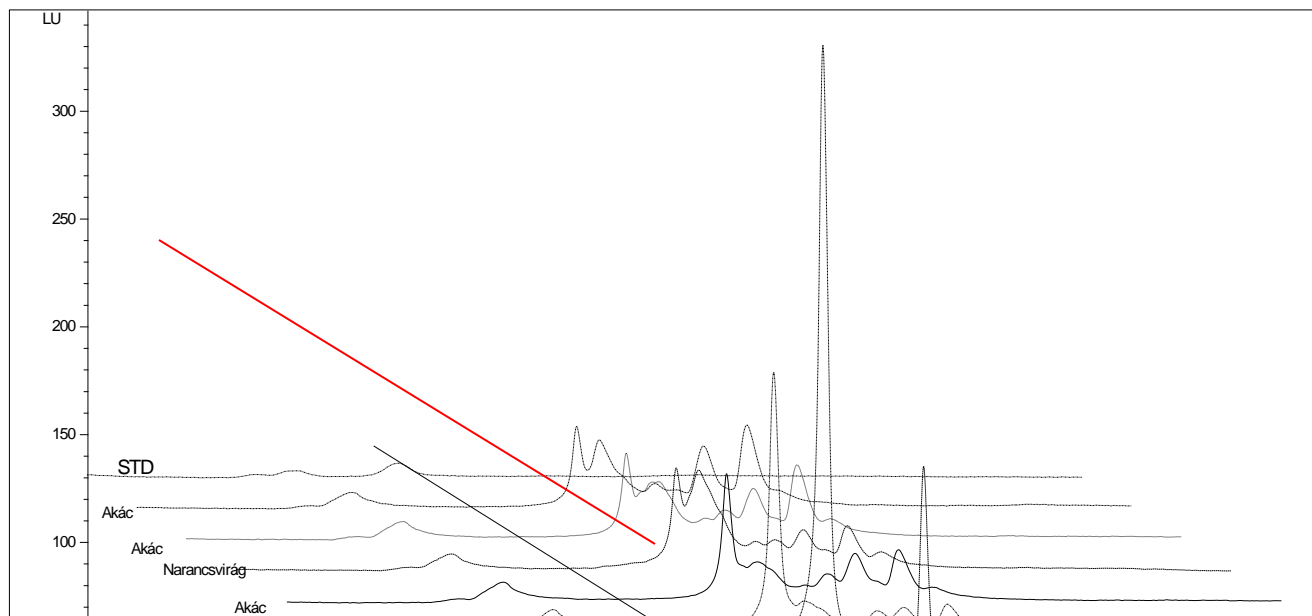
(A méhek által termelt enzim elvileg nem hidrolizálja a raffinózt, tehát a raffinóz hidrolízise nem méh-eredetű invertázra utal)

Enzimes eljárás 5. invertáz enzim kimutatási módszerek 2.



Magyarországon kidolgozott módszer

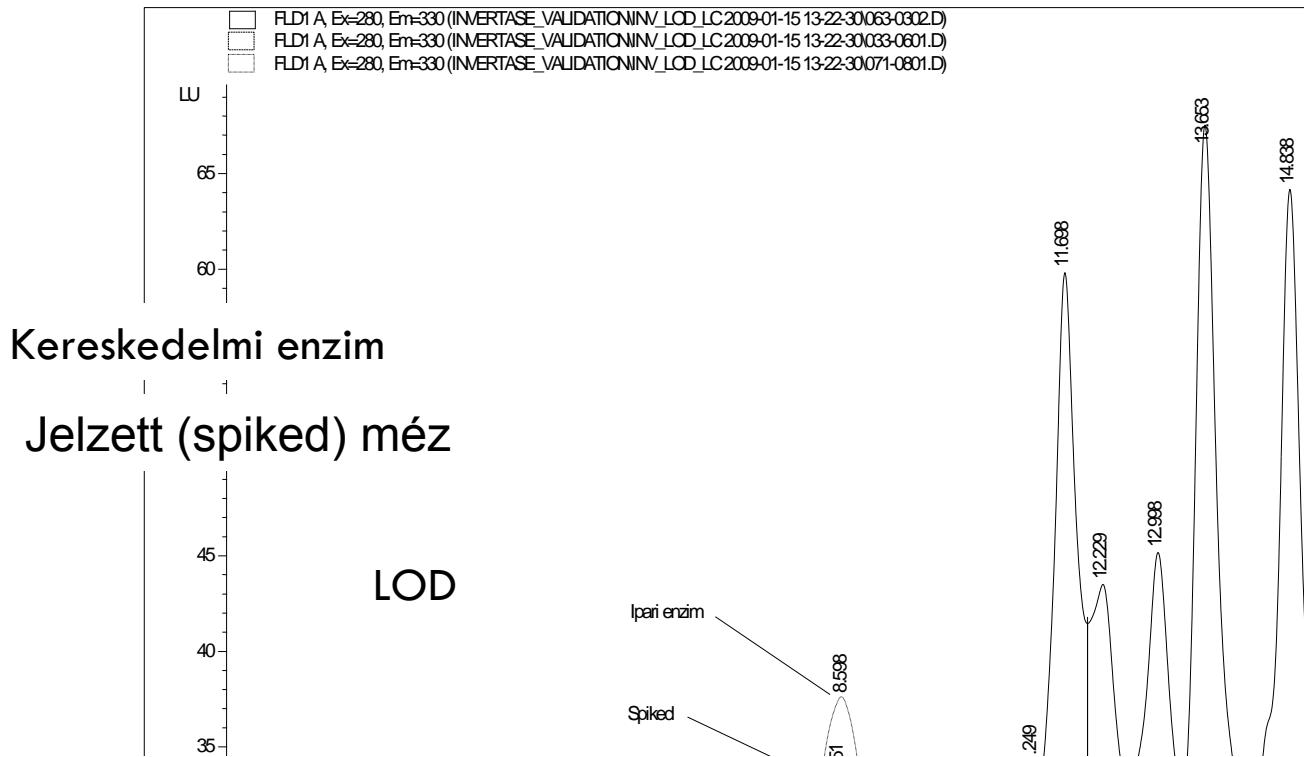
- Enzim, mint fehérje vizsgálata kromatográfiás módszerrel
 - ▣ Lényege
 1. Minta-előkészítés, tisztítás: a mézből kinyert fehérjéket dialízissel tisztítjuk
 2. Speciális kromatográfiás oszlopon molekula méret szerint elválasztjuk,
(A kromatográfiás oszlop: SEC oszlop: Biosep S-3000, 300x7 mm x 5 um, vagy annak megfelelő)
Detektálás: HPLC FLD- 280 / 330 nm



Különböző mézek jellegzetes SEC/FLD kromatogramja (akác, vegyes, napraforgó)
Az egyenes jelzi az élesztő invertáz helyét.

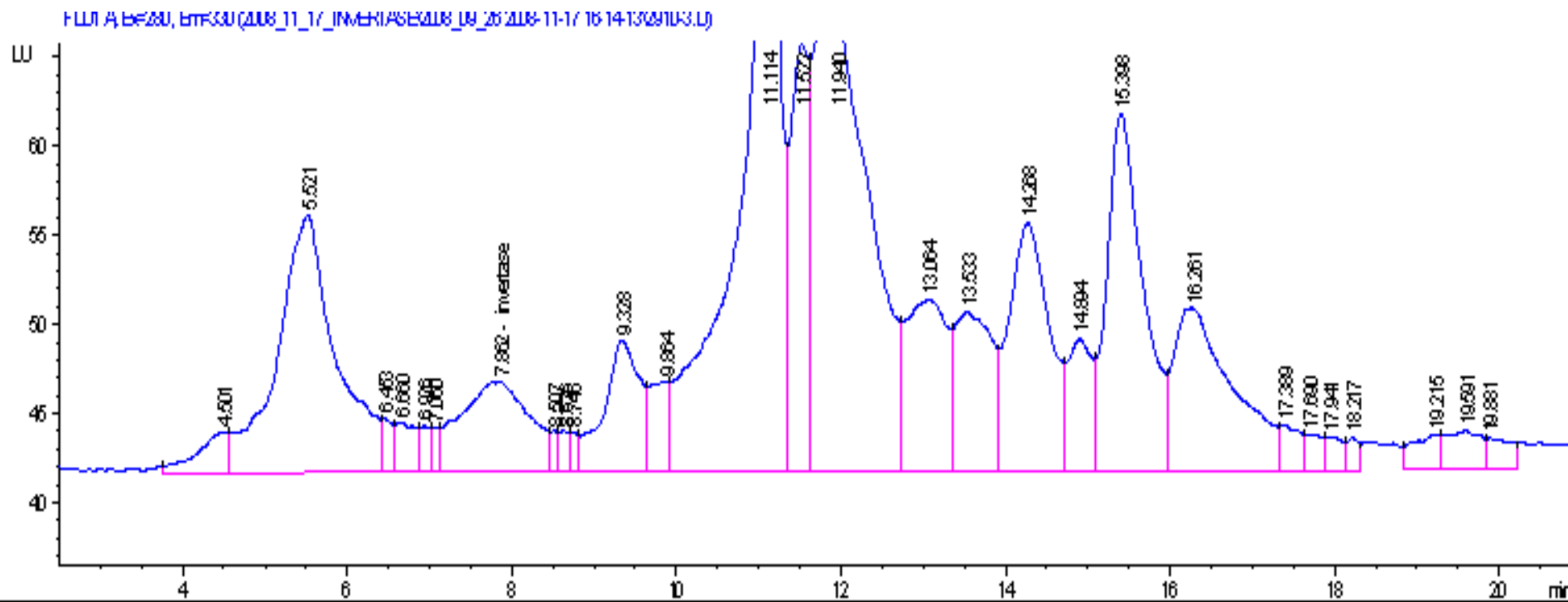
Készült MgSzH Központ, ÉTbI, Remény utcai Központi Laboratóriumban.

Invertáz mentes, invertázzal jelzett és invertázra pozitív méz minta kromatogramja.

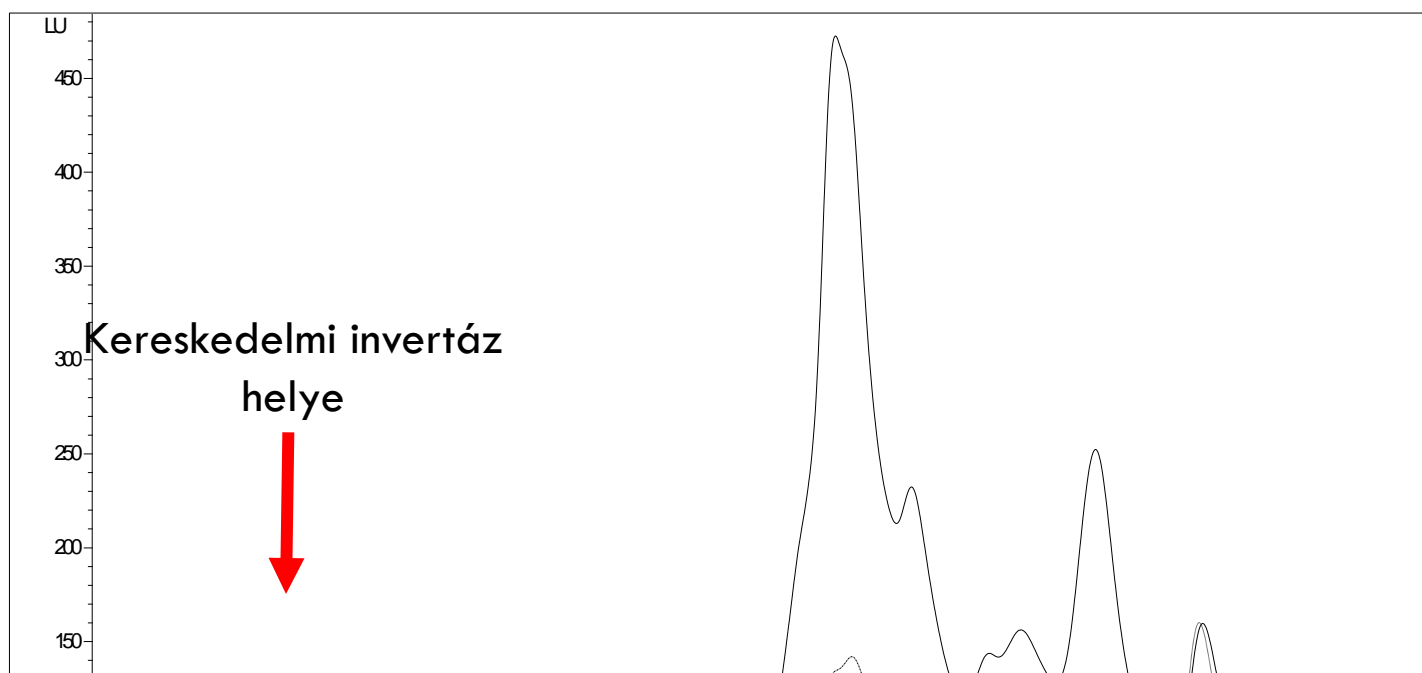


Készült MgSzH Központ, ÉTbI, Remény utcai Központi Laboratóriumban.

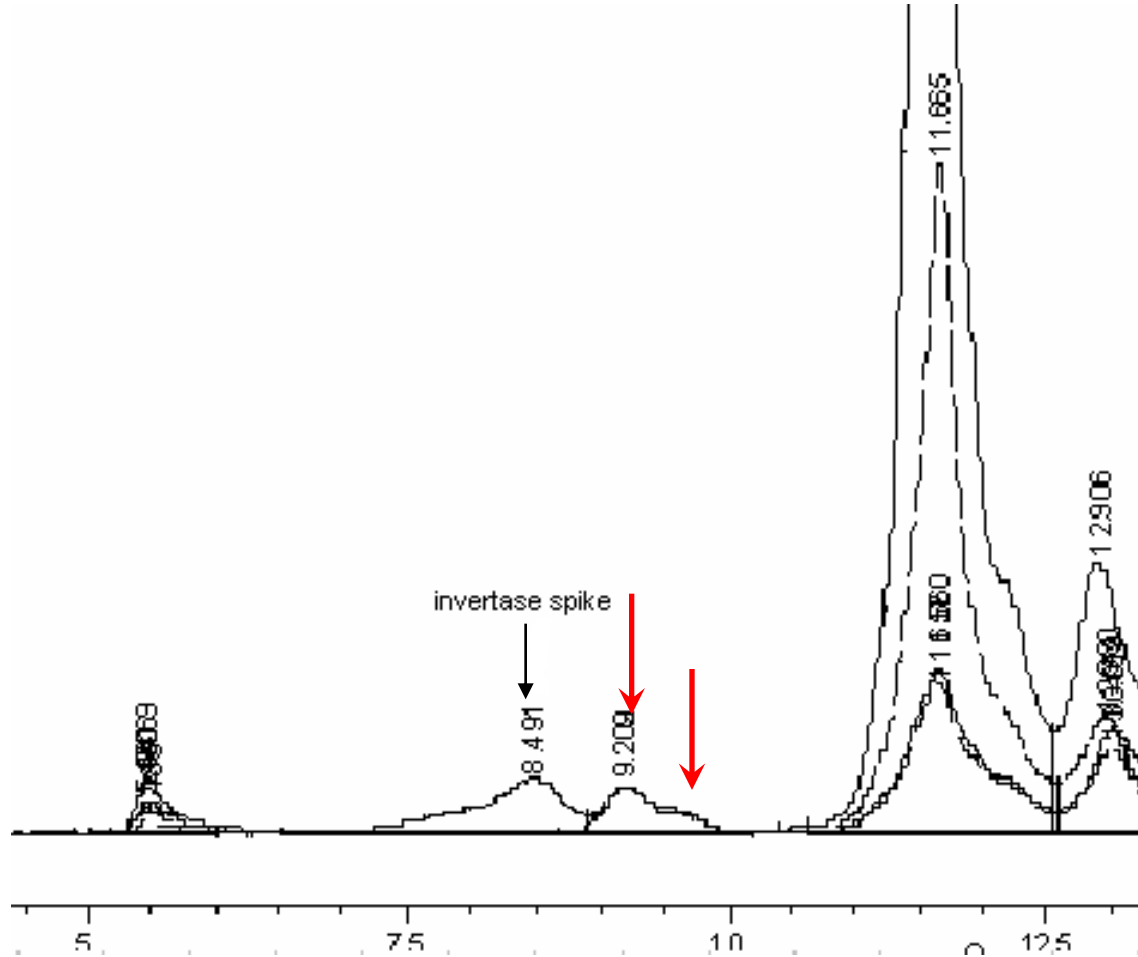
Invertáz tartalmú méz/ A gyártó/



Különböző fajtájú, invertázt nem tartalmazó mézek



Jelen fejlesztés: ismeretlen nagymolekulájú komponens(ek) azonosítása, amelyek az élesztő invertáz közelében adnak kromatográfiás jelet



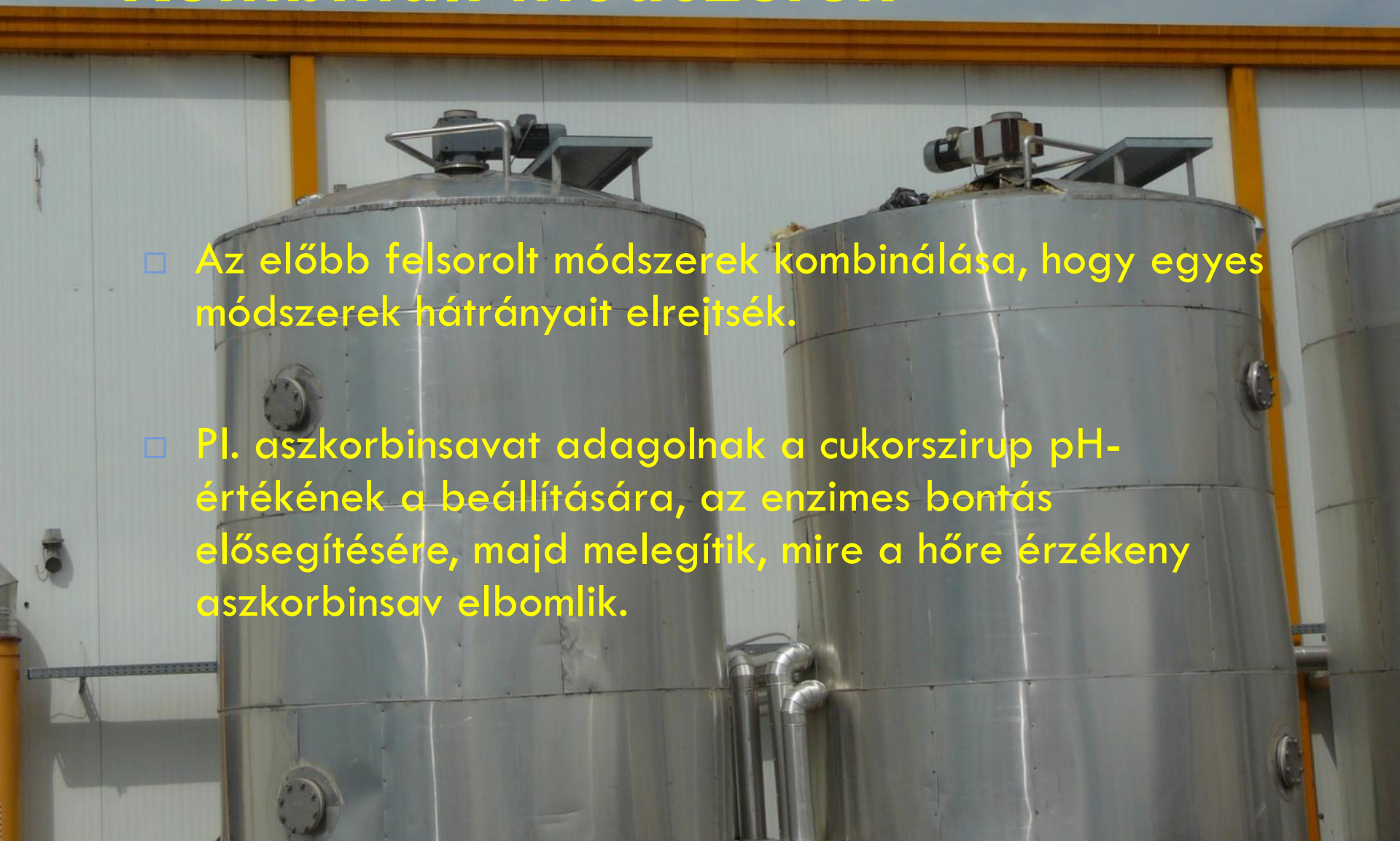
Módszer összefoglalás

- A magyarországi módszer érzékenysége
 - ▣ LOD 2,0 mg/kg
 - ▣ LOC 10,0 mg/kg

- Egyértelműen megkülönböztethető a hozzáadott enzim
 - ▣ Kereskedelmi enzim jelenléte kimutatható, ami hamisításra utal

Kombinált módszerek

- Az előbb felsorolt módszerek kombinálása, hogy egyes módszerek hátrányait elrejtsek.
- Pl. aszkorbinsavat adagolnak a cukorszirup pH-értékének a beállítására, az enzimes bontás elősegítésére, majd melegítik, mire a hőre érzékeny aszkorbinsav elbomlik.



Összefoglalás



- Remélhetőleg az enzimjelenléti, mennyiségi vizsgálatokkal egyértelműen meghatározhatóvá válik a más élelmiszer-összetevő „hozzáadottsága”, tehát az így forgalomba hozott termékek nem nevezhetők méznek.
- Méz-adatbázis létrehozása , melyben a Kárpát-medence méztípusainak paraméterei tároljuk és rendszerezük,
- Ezzel a fajtavédelemmel, a hamisított mézeket könnyebben kiszűrhetjük...



Köszönöm a megtisztelő

figyelmüket!