

Dr. Abrankó László

Pálinka-minőségvizsgálat

Mi a minőség?

A mindennapok során a minőség kifejezést sokféleképpen értelmezik:

megfelelő paraméterek,
megbízhatóság,
megfelelés az előírásoknak, jogszabályoknak,
jó szervizhálózat,
tartósság, kényelem,
szaktudás, kedves, udvarias, gyors kiszolgálás,
esztétikai megjelenés, csomagolás,
versenyképesség,
jó hírnév,
műtárgyak, régiségek
energiatakarékosság, környezetbarát termék,
megfelelő ár,
gazdaságosság,
időben, határidőre történő szállítás,
igényes kidolgozás

Néhány általános "minőség-szakmai" definíció

- Crosby, Philip : megfelelés a **követelményeknek**.
- Deming, W. Edwards: az **egyenletesség** és megbízhatóság előre meghatározott mértéke, a piacnak megfelelő alacsony ár mellett.
- Juran, Joseph M.: használatra való alkalmasság, a **felhasználó** megítélésnek megfelelően.
- Feigenbaum, Arnold V.: teljes **vevői** megelégedettség.

Minőség összetett fogalom:

Egy termék mindazon jellemzőinek (**minőségjellemzők**) összessége, ami vonzóvá teszi azt és megléte a fogyasztónak megelégedettséget nyújt.

Példák pálinka minőségjellemzőkre



Nem karcos
Harmonikus ízű, zamatú
Tüzes

Gyümölcsből készült, hozzáadott anyagok nélkül

Ágyas
Aszútörköly
Szép megjelenésű
Édes

Kisüsti szilvapálinka
Gönci kajsziabarack pálinka
Hazai termék
Kistermelői, manufakturális
Érlelt
Gyümölcsös
„Sógoré”



Minőségjellemzők rendszerezése

Általános (nem fogyasztófüggő) minőségjellemzők

•Előírásoknak megfelelő beltartalmi jellemzők

- alkoholtartalom
- idegen anyagok (idegen alkohol, idegen cukor)
- „veszélyes” összetevők (metanol, hidrogén-cianid, fémek, etil-karbamát)

•A jelölésnek megfelelő termék

- Fajtatisztaság
- Földrajzi eredet
- Érelelési idő

Fogyasztófüggő minőségjellemzők

•**Fajta és típus:** szilva, barack, meggy, törköly, ágyas, érlelt, földrajzi eredet

•**Érzékszervi preferenciák :** íz, illat, zamat, megjelenés

Minőségjellemzők alternatív csoportosítása

Kereshető minőségjellemzők:

ezek azok a tulajdonságok, melyeket a termék külsejéről be lehet azonosítani, a megvásárlás előtt fel lehet ismerni (pl.: **kiszereles**, megjelenés, ár, **fajta**, **szín**).

Tapasztalati minőségjellemzők: ezek azok a tulajdonságok, melyeket a termék megvásárlása után, a fogyasztáskor tapasztalunk.

Ezek alapján el tudjuk dönteni, hogy újra megvásároljuk-e a terméket (pl.: érzékszervi tulajdonságok zamat, íz, mellékíz, illat).

Bizalmi minőségjellemzők: ezek azok a tulajdonságok, melyeket általában a termék elfogyasztása után sem tudunk személyesen, közvetlenül igazolni, vagy cáfolni. Ilyenek például a speciális gyártás technológia, földrajzi eredet, évjárat....

Bizalmi minőségjellemzők között számos kiemelt jelentőségű is található:

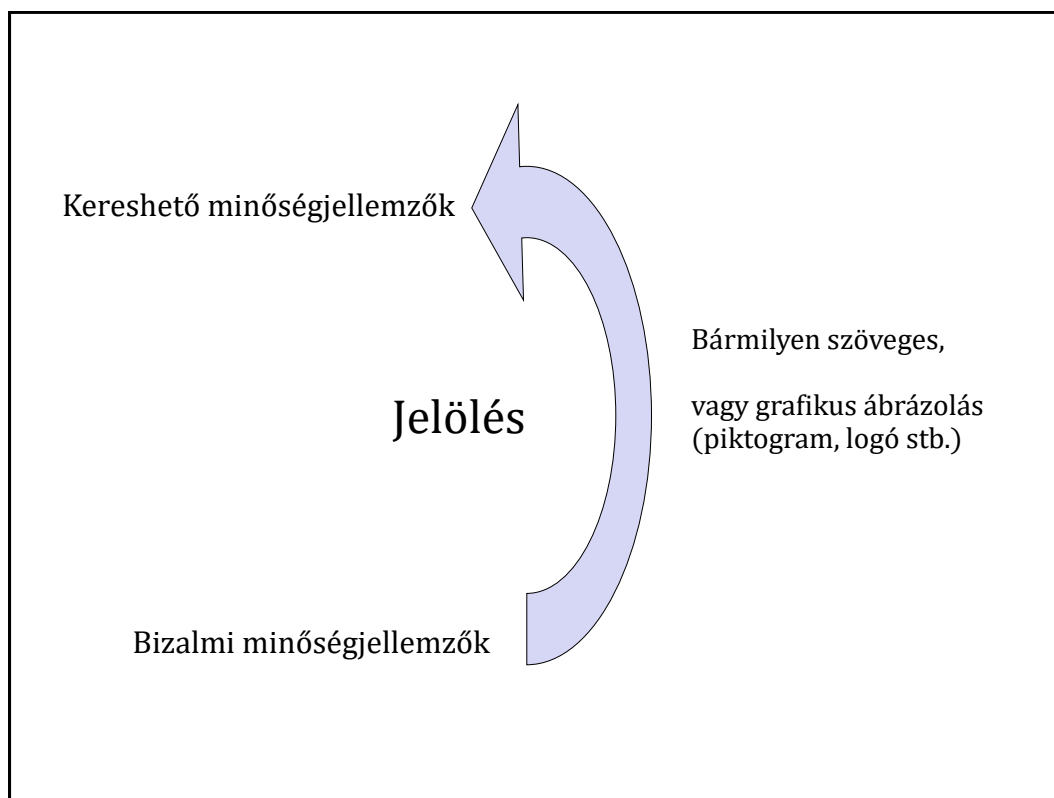
Általános (nem fogyasztófüggő) minőségjellemzők

• **Előírásoknak megfelelő beltartalmi jellemzők**

- alkoholtartalom
- idegen anyagok (idegen alkohol, idegen cukor)
- „veszélyes” anyagok (metanol, hidrogén-cianid, fémek, etil-karbamát)

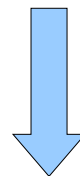
• **A jelölésnek megfelelő termék**

- Fajtatisztaság
- Földrajzi eredet
- Érlelési idő





A címkéket, jelöléseket, csomagolást és a termék teljes megjelenését **a bizalmi jellemzők kommunikálására alkalmazzák**



A jelöléseken közölt **információ igazolása** a termék minőség-tanúsításának fontos része.

A címke (jelölés) és a csomagolás sok esetben minőségjelzővé, márkává, "brand"-dé fejlődtek.

„Kötelező” minőségjellemzők

- 2008. évi LXXIII. Tv.
- EU Parlament és Tanács 110/2008 rendelete
- 49/2014. (IV. 29.) VM rendelet

Beltartalmi alapjellemzők

- Alkoholtartalom > 37,5 % (v/v)
- Illóanyag-tartalom > 200 g/hl absz. alk. (törköly > 140 g/hl absz. alk.)
- Törköly esetén borseprőből nyert alkohol < teljes alkohol 35 %-a
- Szárazanyag-tartalom (fahordóban érlelt pálinkánál) < 4 g/l

„Veszélyes” összetevők

- Metanol-tartalom (típustól függően) < 1000-1500 g/hl absz. alk
- Hidrogén-cianid < 7 g/hl absz. alk.
- Cu < 10 mg/kg termék (Pb, Cd, Zn, Sn érintkezése tilos)
- Etil-karbamát < 1 mg/l (2016/22) EU Bizottsági ajánlás)

Idegen anyagtól mentes:

- Pálinkát és a törkölypálinkát nem lehet **ízesíteni, színeezni, édesíteni**.
- A törkölypálinka készítése során **répa-, nád-, izo- vagy gyümölcscukorral** javított szőlőtörköly, borseprő nem használható fel.

„Kötelező” minőségjellemzők

Fajtatisztaság

- A **különböző egyfajú gyümölcsből készült pálinkákból utólagos keverésével** előállított pálinka megnevezése **gyümölcspálinka** vagy vegyes gyümölcspálinka.
- A **különböző fajú gyümölcsök együttes cefrézésével**, illetve **különböző fajú gyümölcsök cefréinek együttes lepárlásával** előállított pálinka megnevezése **vegyes gyümölcspálinka**.

Földrajzi eredet

- Pálinka: **Magyarországon** termett gyümölcsből (+ *Ausztria egyes tartományai*)
- Törkölypálinka: **Magyarországon** termett szőlő
- Aszútörköly-pálinka: **100%-os mértékben a Tokaji borvidék magyarországi termőhelyéről** származó aszú készítéséhez felhasznált aszú szemek kipréselt tésztájából készült.

Érlelési idő

- **Érlelt pálinka:** az a gyümölcs- és törkölypálinka, amelyet **legalább 3 hónapig** érleltek 1000 liternél kisebb, vagy **legalább 6 hónapig** érleltek 1000 literes vagy annál nagyobb térfogatú fahordóban.
- **Ópálinka:** az a gyümölcs- és törkölypálinka, amelyet **legalább 1 évig** érleltek 1000 liternél kisebb, vagy **legalább 2 évig** érleltek 1000 literes, vagy annál nagyobb térfogatú fahordóban.

Analitikai vizsgálati módszerek szerepe a pálinkakészítés és fogyasztás területén

Késztermék vizsgálatok

- etil-alkohol, illó anyag, száraz anyag (érlelt) veszélyes összetevők, hamisítások (idegen alkohol, aroma, színanyag)

A pálinka összetételének jobb megismerése és a pálinkakészítés folyamatainak jobb megértése

- Késztermék aromaprofilok, (ujjlenyomat módszerek)
- Fermentáció és lepárlási művelet folyamatainak jobb megismerése (aromakomponensek, kozmaolajok vizsgálata, melléktermékek, szennyezők)

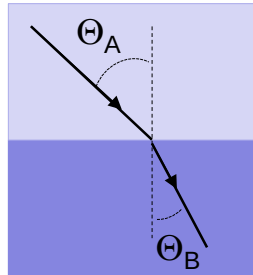
Alapanyag vizsgálatok:

- szárazanyag-tartalom (cukortartalom – etanol kihozatal)
- pH (mikrobiológiai védelem/stabilitás)
- növényvédő szer (erjedésgátló hatás/egészségügyi kockázat)

Alapanyag vizsgálatok I.: szárazanyag-tartalom vizsgálata

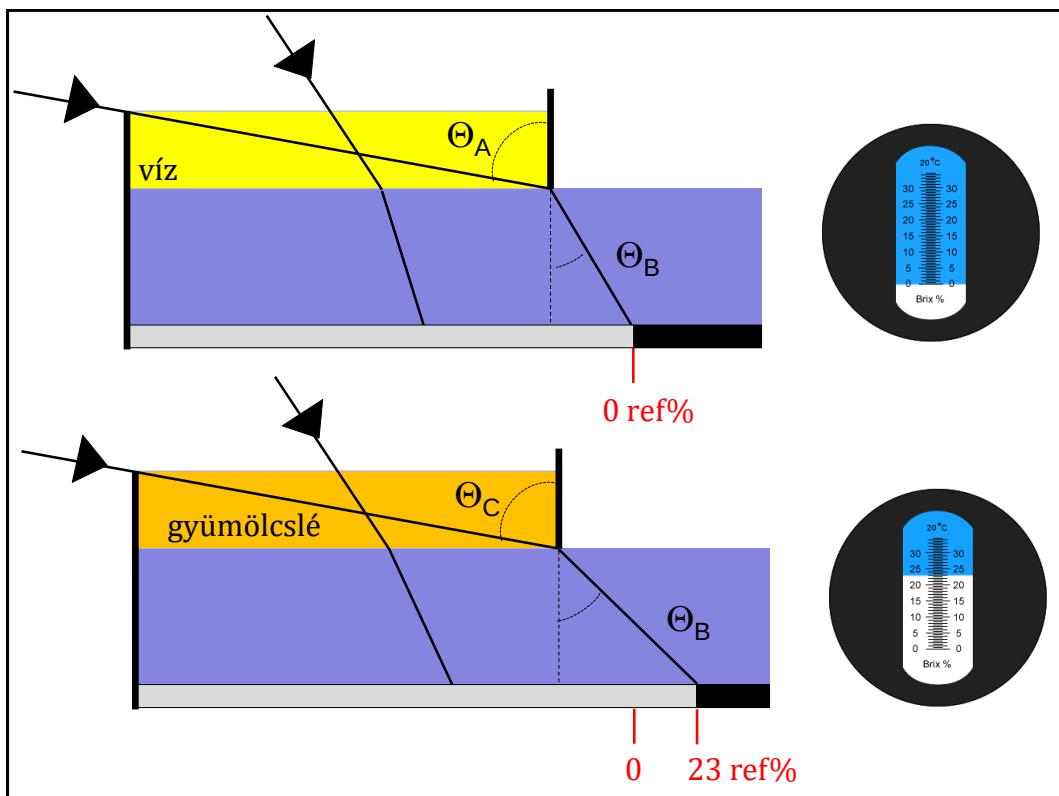
Refraktometriás mérés elvi alapja

Ha a fény nagyobb optikai sűrűségű közegbe lép át, sebessége csökken ($v_A \rightarrow v_B$) és iránya ezzel arányosan megváltozik.



$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{\sin \theta_A}{\sin \theta_B}$$

A gyümölcs levében oldott anyagok (cukor, savak) növelik a víz optikai sűrűségét, így a **fénytörés mértéke arányos a szárazanyag-tartalommal**.



Analóg és digitális refraktométerek



Refraktometria sajátosságai

- A refrakció mértéke függ a hőmérséklettől (**hőmérséklet kompenzáció!**)
- Refrakció arányos a gyümölcsle cukortartalmával, de a refraktométer közvetlenül **nem cukortartalmat**, hanem optikai sűrűséget mér!
- A **refrakció és a cukortartalom közötti összefüggést** tiszta oldatokkal kalibrálják (pl.: 1 Brix = 1 m/m% szacharóz tiszta vízben oldva)
- Gyümölcsle esetén az összes szárazanyag-tartalom nem csak cukorból (kiváltképp nem szacharózból) áll → az eredmény **ref%**

Alapanyag vizsgálatok II.: pH érték meghatározása

Optimális esetben 2,8-3,5 közötti (mikrobiológiai stabilitás)

Lakmuszpapír



pH elektród



- A gyümölcsle színe zavarja a mérést.
- A nedves papír színe hibát okoz.
- Csak közelítő adatot szolgáltat.
- Pontos mérés hőmérsékletfüggő.
- Pufferoldatokkal kalibrálni kell.
- Az elektród ne száradjon ki (1M KCl oldatban szokás tárolni).
- Az elektród előregszik.
- Alkoholos közegben nem triviális a pH mérés.
- Zavaros oldatokban nem megbízható a mérés.

Alapanyag vizsgálatok III.: növényvédőszer-maradék tartalom

Amennyiben kimutathatók, általában µg/kg - mg/kg nagyságrendben fordulnak elő a gyümölcsökön/gyümölcsökben.

- Erjedésgátló hatása lehet
- Egészségügyi kockázata lehet (?)
- Jogilag eltűrt legnagyobb növényvédőszer-maradék szinteket (maximum residue limit, MRL), az gyümölcsökre vonatkozóan az Európai Unióban egységesen az **EK 396/2005 számú rendelet** szabályozza.
- Ez a jogszabály több, mint 500 (jelenleg és korábban alkalmazott) növényvédőszer hatóanyagra és 300 terményre állapít meg határértékeket

Az EU MRL-ek online adatbázisban is elérhetők.

<http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public>

The screenshot shows the 'EU Pesticides database' website. The main heading is 'Current MRL values'. Below it, there is a search bar and a table of pesticide residues. The table has columns for 'Code number', 'Products to which MRLs apply (Part A of Annex I to Reg. 396/2005)', and 'Pesticide residues and maximum residue levels (mg/kg)'. The first entry shows a code number of 0140010, the product 'Sárgabarack/kajszi', and a residue level of 0.8 mg/kg for 'Acetamiprid (R)'. The sidebar on the left contains links to 'EU Pesticides database', 'Search active substances', 'Search products', 'Search pesticide residues', 'Current MRL values', 'Download MRLs data', 'Sustainable use of pesticides', and 'Approval of active substances'. The top navigation bar includes 'HEALTH', 'FOOD', 'ANIMALS', and 'PLANTS'.

Code number	Products to which MRLs apply (Part A of Annex I to Reg. 396/2005)	Pesticide residues and maximum residue levels (mg/kg)
0140010	Sárgabarack/kajszi	0.8

- Kereshetünk növény és hatóanyag szerint is
- Az MRL „fejlődése” is nyomon követhető

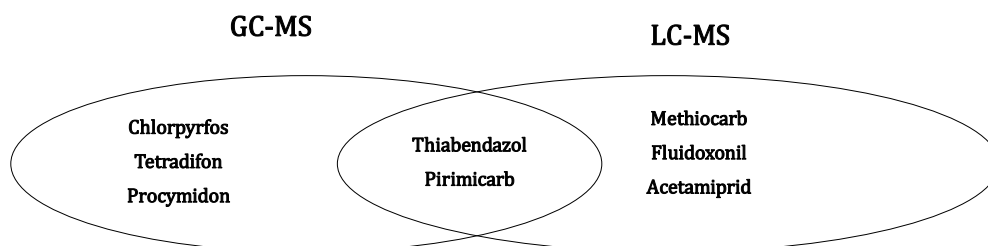
A növényvédőszer maradékok laboratóriumi meghatározása összetett és költséges vizsgálat

Nagyműszeres analitikai laboratóriumi háttér szükséges

- Gázkromatográfia (Gas chromatography, GC)
- Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (High performance liquid chromatography, HPLC)
- Tömegspektrometria (Mass spectrometry, MS)
- A fentiek kombinációi (GC-MS, HPLC-MS)

Növényvédőszerek maradékainak műszeres vizsgálata

- ❑ A gázkromatográfia az 1960-as évektől napjainkig jelentős szerepet tölt be a szermaradékok vizsgálatában.
- ❑ Az elmúlt két évtizedben azonban a folyadékkromatográfiás (HPLC-MS) technikák hatalmas fejlődésen mentek keresztül, ezért szerepük jelentősen megnőtt a szermaradék analitikában.
- ❑ Mára az LC és GC technikák egymást segítve/kiegészítve szolgálják a laborokat.



Mely alkotókat érdemes méretni?

Van, hogy egy-két tucatnyit, de sokszor több száz hatóanyag vizsgálatát végzik el egy mintából.

A „leggyakrabban” előfordulók: \$\$

- néhány tucat/száz előre meghatározott hatóanyag
- LC és GC egyaránt
- **célkomponens vizsgálatok**

Ritka/elavult/betiltott szerek: \$
célkomponens vizsgálat

kereső vizsgálatok (ami előfordulhat) \$\$\$

Új hatóanyagok, metabolitok

Célkomponens vs. kereső módszer

Célkomponens módszer

Előre meghatározott hatóanyagokat vizsgálunk.

- ❑ Jól kézben tartott módszerek.
- ❑ Mennyiségi meghatározás is végrehajtható.
- ❑ Azok a hatóanyagok, melyek nem részei vizsgálandó készletnek „láthatatlanok” maradnak.

Kereső módszer

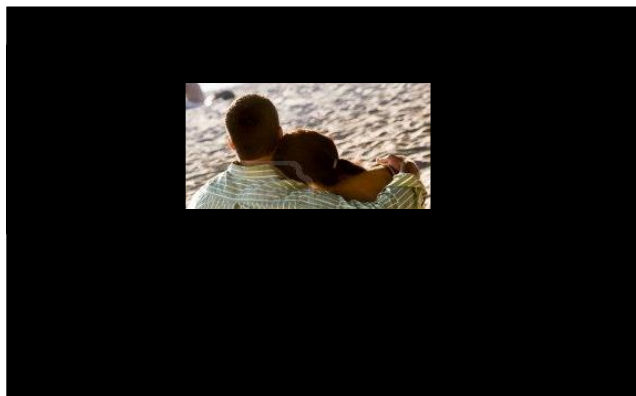
Nincs szükség a vizsgálandó hatóanyagokat előre meghatározni.

- ❑ Átfogó képet adnak a minta szermaradék-tartalmáról.
- ❑ Referencia anyag hiányában csak minőségi vizsgálatra alkalmasak.

A célkomponensek vizsgálatakor a az előre meghatározott célra összpontosítunk.



A célkomponensek vizsgálatakor a az előre meghatározott célra összpontosítunk.



A célkomponensek vizsgálatakor a az előre meghatározott célra összpontosítunk.
Azaz egy sajátos szűrőn keresztül vizsgáljuk a képet és a vizsgált részt alaposabban



A valóságot azonban így nem mindig lehet teljes mértékben feltárni...

Késztermék alapvizsgálatok I.: alkoholtartalom



Késztermék alapvizsgálatok I.: alkoholtartalom

Módszerek	Előny	Hátrány
„fokoló” (hydrométer /areométer)	gyors, egyszerű, olcsó	- nem kellően pontos - nem elfogadott referenciamódszer
refraktométer	gyors, egyszerű, viszonylag olcsó	- nem kellően pontos - nem elfogadott referenciamódszer
etanol direkt NIR mérése	gyors, egyszerű	- nem elfogadott referenciamódszer - drága
ebulliométer	közepesen egyszerű, olcsó	- nem elfogadott referenciamódszer - csak cefre mérésére alkalmas (0-14% v/v között)
elektronikus (rezgőcellás) sűrűségmérés	- elfogadott referenciamódszer - gyors, pontos, egyszerű	közepesen drága
hidrosztatikai mérleg	- elfogadott referenciamódszer - pontos	körülményes
piknométer	- elfogadott referenciamódszer - pontos	nagyon körülményes és analitikai mérleg kell hozzá (drága)

Referenciamódszer – nem referencia módszer

Vizsgálati eredményeknek **megbízhatóaknak** és **összevethetőnek** kell lenniük.



EU BIZOTTSÁG 2870/2000 EK RENDELETE

A szeszesitalok elemzésére vonatkozó közösségi referenciamódszerek megállapításáról

- „Hétköznapi” rutin vizsgálatok során más analitikai módszerek is alkalmazhatók.
- Hatósági gyakorlatban akkor, ha az alternatív módszerek megbízhatósága legalább egyenlő a referencia-módszerekével.
- Vitás ügy esetén a referenciamódszerek nem helyettesíthetők más módszerekkel.

Késztermék alapvizsgálatok I.: alkoholtartalom

Sűrűségmérés alapján

- „fokoló” (areométer/hydrométer)
- Rezgőcellás mérés
- Hidrosztatikai mérleg
- Piknométer

Forráspont alapján

- Ebulliométer (Malligand-készülék)

Infravörös spektroszkópiás módszerrel

Refraktométer (törésmutató-változás alapján)

- Nyersanyag vizsgálatához (szárazanyagtartalom)
- Késztermék alkoholtartalom

Késztermék alapvizsgálatok I.: alkoholtartalom

Az alkoholtartalom meghatározása sűrűségmérés alapján.

jégkocka

víz



etil-alkohol

jégkocka

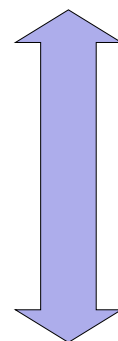
Tiszta (abszolút) **etil-alkohol** sűrűsége 20 °C-on (ρ_{20}) = **789,24 kg/m³**



Jég sűrűsége $\approx$
917-920 kg/m³



Alkohol – víz elegy
sűrűsége 20 °C-on



Tiszta **víz** sűrűsége 20 °C-on (ρ_{20}) = **998,20 kg/m³**

Alkohol – víz elegyek sűrűsége (20 °C-on)

1% (v/v) alkohol-tartalom eltérés
 $\approx$ 0,15 % eltérést okoz a
sűrűségben

	kg/m ³
30 % (v/v)	962,21
40 % (v/v)	948,05
41 % (v/v)	946,42
50 % (v/v)	930,14

Sűrűség: az anyag tömegének és térfogatának hányadosa.

↓
állandó

A sűrűség csak hőmérséklettel együtt értelmezhető!

A hőmérséklet változásával változik az anyagok térfogata.

	15 °C	20 °C	25 °C
30 % (v/v)	964,74	962,21	959,52
40 % (v/v)	951,33	948,05	944,67
50% (v/v)	933,89	930,14	926,33



≈ 1,5 °C hőmérsékletváltozás eredményez 1% (v/v) alkohol-tartalom változásnak megfelelő hibát.

	18°C	20 °C	22 °C
39 % (v/v)			948,31
40 % (v/v)		948,05	
41 % (v/v)	947,77		

Pálinka sűrűsége:

A sűrűséget az etilalkohol-tartalom mellett egyéb alkotók is befolyásolják.
(metanol, aroma anyagok, száraz anyag tartalom)

Valódi alkoholtartalom (2870/2000 EK rendelet):

...egyenlő annak a víz-alkohol elegynek a térfogatszázalékban kifejezett etil-alkohol-tartalmával, amelynek sűrűsége azonos hőmérsékleten megegyezik a szeszestital desztillátumának sűrűségével.

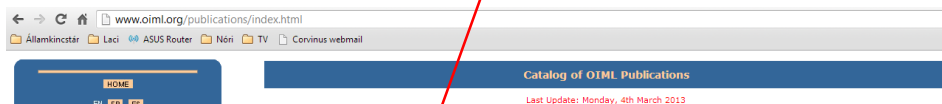
Példa: a pálinka mért sűrűsége 17 °C-on $946,13 \text{ kg/m}^3 = 42 \% \text{ (v/v)}$

Víz-alkohol elegyek sűrűségeihez tartozó térfogat százalékos alkoholtartalom
referenciaértékek :

Nemzetközi Törvényszéki Méréstechnikai Szervezet
(*Organisation Internationale de Métrologie Légale, OIML*)
22. számú ajánlás (táblázat)

www.oiml.org

R 21 - en	Taximeters. Metrological and technical requirements, test procedures and test report format
R 22 - en	International alcoholometric tables
R 23 - en	Tire pressure gauges for motor vehicles



- Publications
 - OIML R, D, V, G, B, E, S
 - Translations of OIML Publications
 - Final Drafts
 - Bulletin
 - Conference and OIML Minutes
 - Reference Documents, Brochures

Referenciátáblázat forrása – empirikus egyenlet

Fokolóval (areométerrel /hydrométerrel) történő alkohol-tartalom meghatározás

Hidrosztatikai nyomás: a folyadék súlyából eredő nyomás, mely a folyadék belsejében minden ponton és minden irányban hat.

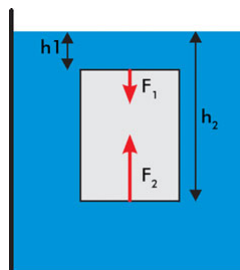
Nagysága függ a folyadékoszlop **magasságától** és a **folyadék sűrűségétől**.

$$p_h = \rho \cdot g \cdot h$$

Folyadékba merülő testre minden irányból, a test **teljes felületén** a hidrosztatikai nyomással indokolható erők hatnak

A testre ható eredő felhajtóerő

$$F = \rho \cdot g \cdot (h_2 - h_1) \cdot A \rightarrow F = \rho \cdot g \cdot V$$



A folyadékba merülő test annyit veszít súlyából, mint az általa kiszorított folyadék súlya (Archimédész-törvény)

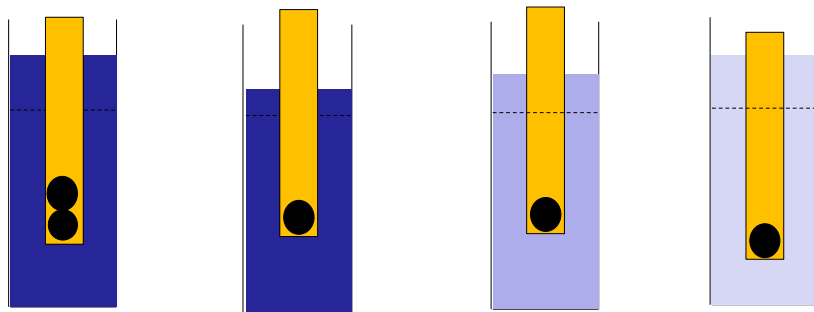
Test súlya > felhajtóerő → test elsüllyed

Test súlya = felhajtóerő → test lebeg

Test súlya < felhajtóerő → test úszik
(térfogatának egy része kiemelkedik a folyadékból)

A test súlya ($m \times g$) = folyadékba merülő részre ható felhajtóerő ($\rho \times g \times V$)

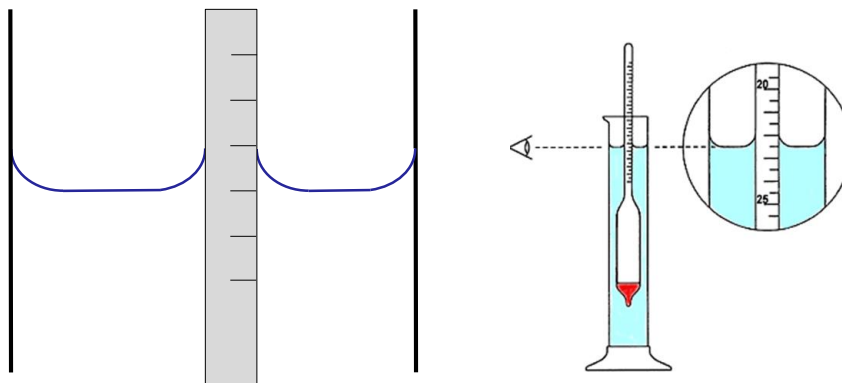
$$m_t \cdot g = \rho_1 \cdot g \cdot V$$



Meniszkusz

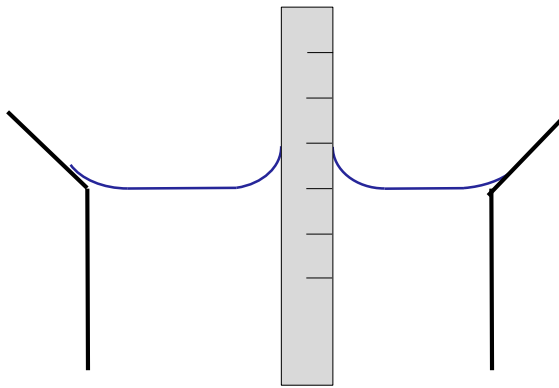
A poláros folyadékok (pl.: alkohol-víz elegy) nagyobb mértékben vonzódik az üvegedényhez (adhézió), mint az elegy molekulái egymáshoz (kohézió)

adhézió > kohézió



Helyes leolvasás: a fokoló
kalibrációjával megegyező módon!

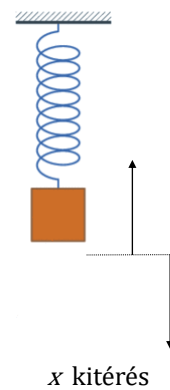
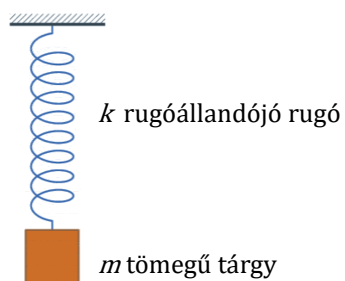
Nyitott szájú mérőhenger



Rezgőcellás sűrűségmérésen alapuló alkoholtartalom-meghatározás

- Sűrűségmérésen alapuló technika (hőmérsékletfüggő)
- Elfogadott referenciamódszer (2870/2000 EK rendelet)

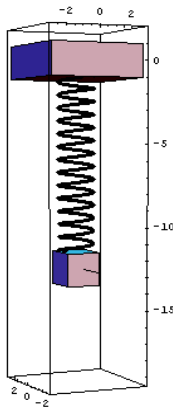
Alapelve: a tömeg – rugó rendszer mechanikai jellemzőire vezethető vissza



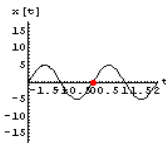
A tárgy egyszerű harmonikus rezgőmozgást fog végezni

A rezgőmozgás egyik jellemzője a rezgési (oszcillációs) periódus ideje (τ)

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$$

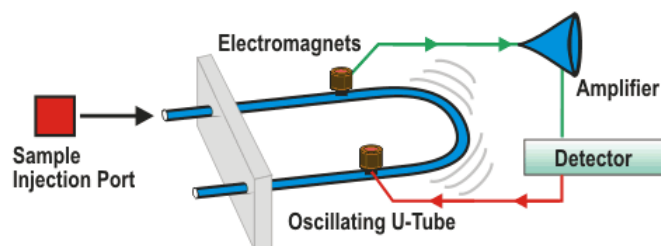


A rezgőmozgás során kialakuló oszcillációs periódusidő arányos a rezgő tárgy tömegével.



$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_e + \rho_f V_e}{k}}$$

Rezgőcellás sűrűségmérésen alapuló alkoholtartalom-meghatározás



Sűrűségmérés: hőmérséklet kompenzáció szükséges

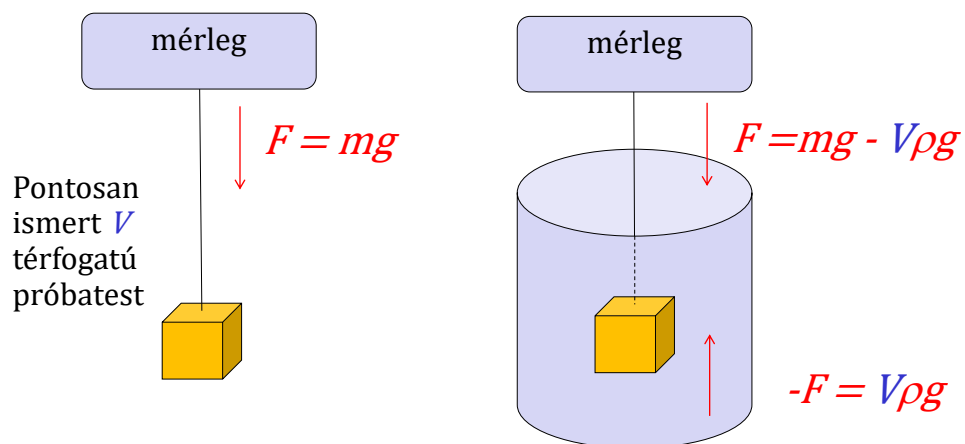
Rezgőcellás sűrűségmérő



Alkoholtartalom meghatározás hidrosztatikai mérleggel

- Sűrűségmérésen alapuló technika (hőmérsékletfüggő)
- Elfogadott referenciamódszer (2870/2000 EK rendelet)

Alapelve : Archimédész törvénye



Az ismert V térfogatú próbatest mért súlycsökkenéséből számolható a folyadék sűrűsége.

Alkoholtartalom meghatározás hidrosztatikai mérleggel



Alkoholtartalom meghatározás piknométerrel

- Sűrűségmérésen alapuló technika (hőmérsékletfüggő)
- Elfogadott referenciamódszer (2870/2000 EK rendelet)
- Piknométerrel **fajlagos sűrűséget** mérünk

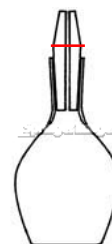
Fajlagos sűrűség: a folyadék 20 °C-on mért sűrűségének és a víz ugyanazon a hőmérsékleten mért sűrűségének hányadosa.



$$d_{20/20} = \frac{\rho_{minta}}{\rho_{v\acute{z}}} = \frac{m_{minta} / \cancel{V_{minta}}}{m_{v\acute{z}} / \cancel{V_{v\acute{z}}}}$$

A piknométer pontos térfogata nem ismert, de pontosan ugyan akkora térfogatú folyadék ismételt bemérésére alkalmas. ($V_{minta} = V_{v\acute{z}}$)

feltöltési jel



$$d_{20/20} = \frac{m_{minta}}{m_{v\acute{z}}}$$

$$d_{20/20} = \frac{m_{p,minta} - m_{p,\acute{u}res}}{m_{p,v\acute{z}} - m_{p,\acute{u}res}}$$

Alkoholtartalom meghatározás piknométerrel

A piknométer üres és feltöltött tömegeit (analitikai) mérleggel határozzuk meg, tehát valójában **nem tömeget, hanem súlyt** ($F = mg$) mérünk.

A súlyméréskor elméletileg számolni kell a **felhajtóerővel** (2870/2000 rendelet)

$$d_{20/20} = \frac{F_{p,minta} - F_{p,\acute{u}res}}{F_{p,v\acute{z}} - F_{p,\acute{u}res}}$$

$$d_{20/20} = \frac{\overbrace{m_p \cdot g}^{\text{piknométer súly}} + \overbrace{V_p \cdot \rho_m \cdot g}^{\text{minta súly}} - \overbrace{V_p \cdot \rho_l \cdot g}^{\text{levegő felhajtóereje}} - \cancel{m_p \cdot g}}{\overbrace{m_p \cdot g}^{\text{piknométer súly}} + \underbrace{V_p \cdot \rho_{v\acute{z}} \cdot g}_{\text{víz súly}} - \overbrace{V_p \cdot \rho_l \cdot g}^{\text{levegő felhajtóereje}} - \cancel{m_p \cdot g}}$$

$$d_{20/20} = \frac{\cancel{V_p \cdot g}(\rho_m - \rho_l)}{\cancel{V_p \cdot g}(\rho_{v\acute{z}} - \rho_l)} \longrightarrow d_{20/20} = \frac{\rho_m - \rho_l}{\rho_{v\acute{z}} - \rho_l}$$

Alkoholtartalom meghatározás piknométerrel

$$d_{20/20}(\text{látszólagos}) = \frac{\rho_m - \rho_l}{\rho_{\text{víz}} - \rho_l} \cdot \rho_{\text{víz}} \quad d_{20/20}(\text{valódi}) = \frac{\rho_m}{\rho_{\text{víz}}}$$

$$d_{20/20}(\text{látsz.}) = \frac{\frac{\rho_m}{\rho_{\text{víz}}} - \frac{\rho_l}{\rho_{\text{víz}}}}{1 - \frac{\rho_l}{\rho_{\text{víz}}}} \longrightarrow d_{20/20}(\text{látsz.}) = \frac{d_{20/20}(\text{val.}) - \frac{\rho_l}{\rho_{\text{víz}}}}{1 - \frac{\rho_l}{\rho_{\text{víz}}}}$$

$$d_{20/20}(\text{val.}) = d_{20/20}(\text{látsz.}) - \frac{\rho_l}{\rho_{\text{víz}}} ((d_{20/20}(\text{látsz.}) - 1))$$

Példa: $d_{20/20}(\text{látsz.}) = 0,948$

20 °C, 101325 Pa

$\rho_{\text{lev}} = 1,205 \text{ kg/m}^3$

$\rho_{\text{víz}} = 998,2 \text{ kg/m}^3$

$$d_{20/20}(\text{val.}) = 0,948 + 0,000063$$

Az alkoholtartalom meghatározása forráspont alapján (ebulliometria).

Alapelve, hogy az alkohol és a víz forráspontja eltérő.



(3) A víz 101 325 Pa nyomáson 100 °C-on forr.



Alkohol-víz elegy

Az 96,5 % etil-alkohol 78,2 °C-on forr.

A mintát melegítjük – gőznyomása nő.

(1) A hűtés meggátolja a gőzök eltávozását.

Amikor eléri a környezeti nyomást, a folyadék felforr.

(2) A forrásponton a hőmérsékletemelkedés megáll.

A forráspontból következtetünk az alkoholtartalomra.

(3) A mért forráspont légnyomás függő.

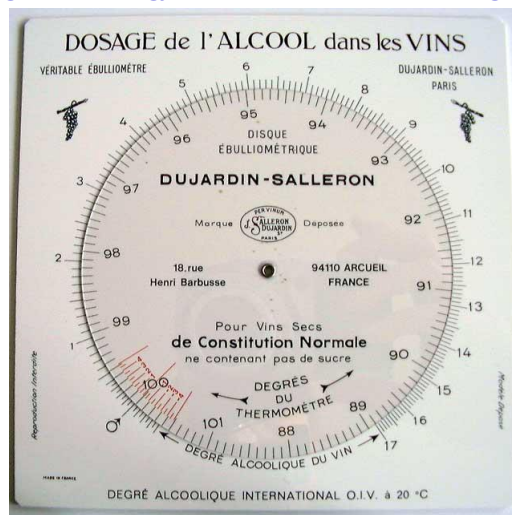
- pl.: időjárás változás

Az alkoholtartalom meghatározása forráspont alapján (ebulliometria).

Mérés kivitelezése adott légnyomásviszonyok között:

1. A mérést tiszta vízzel elvégezzük (pl.: mért forráspont = 99,6 °C)
2. Meghatározzuk a minta forráspontját (pl.: mért forráspont = 91,4 °C)
3. $\Delta T = 8,2 \text{ °C} \rightarrow 10,9 \text{ \% (v/v)}$

Alkoholtartalom meghatározása gyakorlatban: táblázat, „korong”, közelítő egyenlet



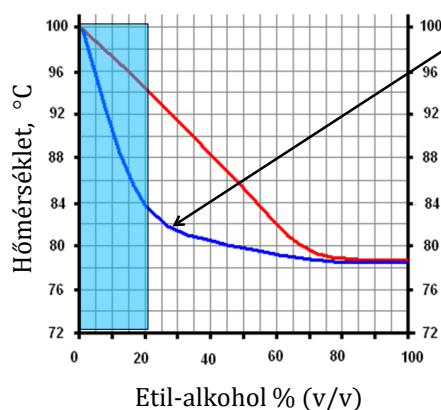
Az alkoholtartalom meghatározása forráspont alapján (ebulliometria).

Mérés kivitelezése adott légnyomásviszonyok között:

1. A mérést tiszta vízzel elvégezzük (pl.: mért forráspont = 99,6 °C)
2. Meghatározzuk a minta forráspontját (pl.: mért forráspont = 91,4 °C)
3. $\Delta T = 8,2 \text{ °C} \rightarrow 10,9 \text{ \% (v/v)}$

Alkoholtartalom meghatározása gyakorlatban: táblázat, „korong”, közelítő egyenlet

Etil-alkohol – víz fázisdiagram



A forráspont-görbe nem lineáris.
20 % alkoholtartalom felett nagyon bizonytalan a mérés. (ΔT kicsi!)



Cefre alkoholtartalom meghatározására alkalmas. ($\pm 0,5 \text{ v/v \%}$ hibával)

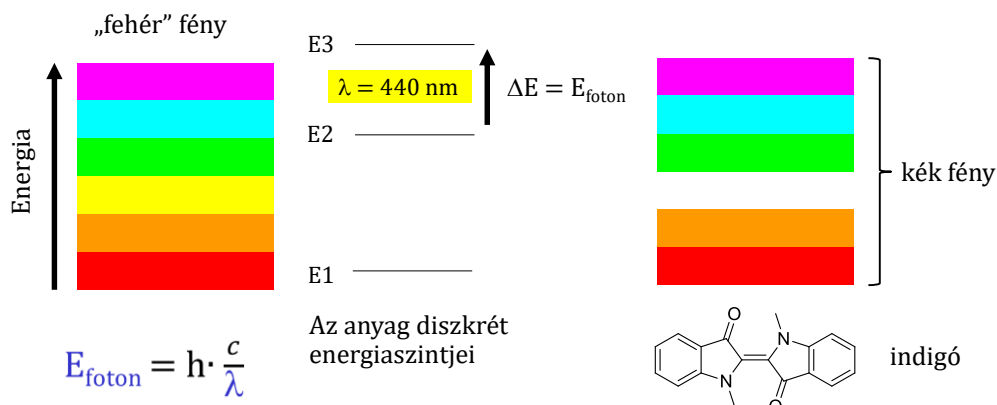
Oldott anyagok befolyásolják a forráspontot!

2% maradék cukortartalom felett további 0,1-0,2 % (v/v) hibával kell számolni.

Direkt etil-alkohol mérés infravörös spektroszkópiás elven

- Az anyagok képesek bizonyos **elektromágneses sugárzásokat** (UV, infravörös, látható fény) és azok energiáját elnyelni (abszorbeálni)
- Az anyag szerkezete határozza meg, milyen energiájú (hullámhosszú) sugárzás elnyelése lehetséges.

Példa: látható fény elnyelése

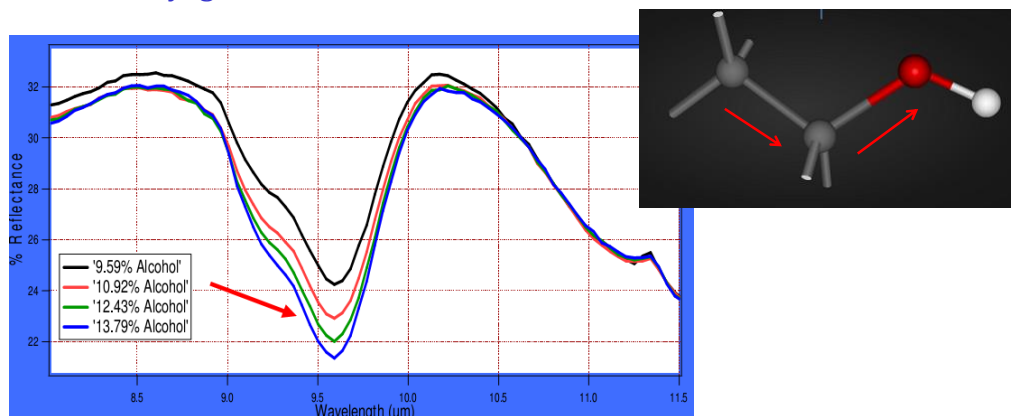


Direkt etil-alkohol mérés infravörös spektroszkópiás elven

Az etil-alkohol szintelen, de képes az **infravörös sugárzás** bizonyos tartományait elnyelni. (Az abszorpció aszimmetrikus rezgést indukál a molekulában)

Egyik jellemző hullámhossz a $9,6 \mu\text{m}$ (1042 cm^{-1}), amely lehetővé teszi viszonylag **szelektív, direkt mérését**.

A szárazanyag-tartalom nem okoz érdemi zavarást!



Alkoholtartalom-meghatározás összefoglalása

A módszerek legtöbbje nem alkoholt mér, hanem az **elegy fizikai tulajdonságaiból** következtet az alkoholra (sűrűség, forráspont, refrakció).

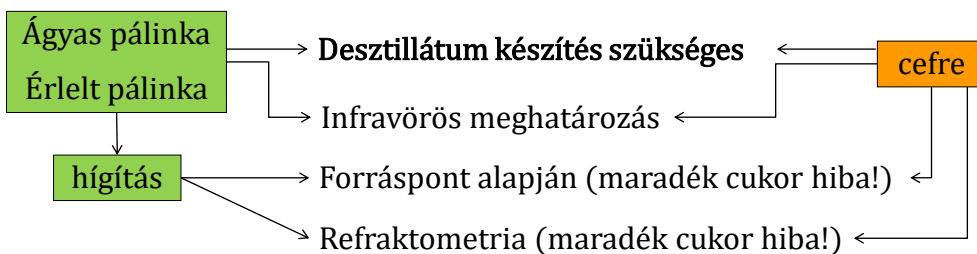


A pálinkát tiszta etil-alkohol víz elegyének tekintjük. Minden ettől való eltérést **zavaró tényezőként jelentkezik** (szárazanyag, egyéb illó anyagok).



A mérést alkoholos italoknál desztillátumból kell végrehajtani.
(lásd: **2870/2000 EK rendelet**)

Tiszta pálinka – desztillátumnak tekinthető.



Késztermék alapvizsgálatok II.: illó alkotók



Pálinka illó alkotói

Az „illó alkotók” egy gyűjtőnév, mely alatt az etil-alkohol és víz mellett jelenlévő **néhány száz vegyület összességét** értjük.

A pálinka alkotóinak mennyiségileg ~ 0,1-1%-át teszik ki összesen.

Egy részük a gyümölcsből kerül át a párlatba „primer aromakomponensek”, pl.: *benzaldehyd, terpén-alkoholok*

Másik részük az etanollal együtt képződik az erjesztés, a lepárlás és az érlelés során. →**kongrénerek**

Fő illó alkotók ($\Sigma \sim 99\%$)

- Az illó alkotók közül nagyobb mennyiségben vannak jelen (1 – 1000 g/hl absz. alk.).
- Technológiai hibákra utalnak, „minőségrontók”.
- Metanol, kozma alkoholok, etil-acetát, ecetsav, acetaldehyd.

Minor illó alkotók

- Nagyon kismennyiségű alkotók (ng/l – mg/l).
- Alacsony az aromaküszöbük, azaz kis koncentrációban is érezhetők.
- A pálinka aromájára, illatára (minőségére) jelentős pozitív/negatív hatással lehetnek.

Illó alkotók vizsgálata

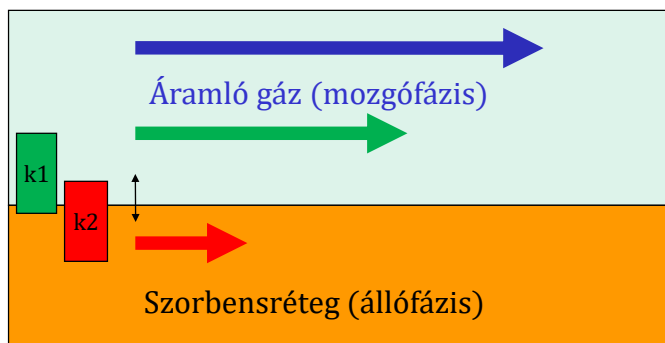
Az illó alkotók vizsgálatára széles körben alkalmazott módszer a **gázkromatográfia**, (gas chromatography, GC)

A mintát és a benne lévő **vizsgálandó alkotókat elpárologtatjuk** és ezeket és a mérés során végig **gáz halmazállapotban tartjuk**.

A gáz halmazállapotú alkotókat egy 15-50m hosszú **kapillárisban** áramoltatjuk, melynek belső falfelületén **szorbens** réteg található.



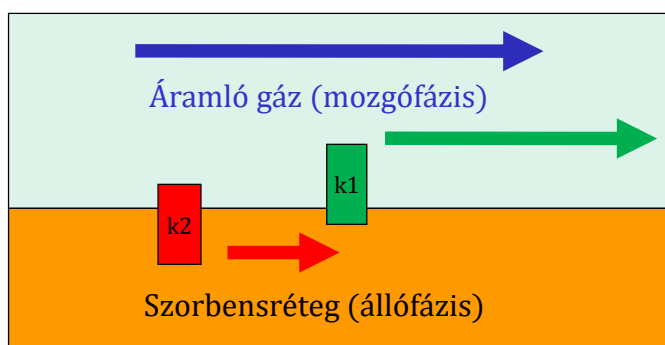
A GC mérés technika azon alapul, hogy a gáz halmazállapotban áramoltatott alkotók **eltérő szorpció tulajdonságokkal** rendelkeznek, azaz „eltérő hajlandósággal kötődnek” a szorbenshez.



T_0 időpillanat

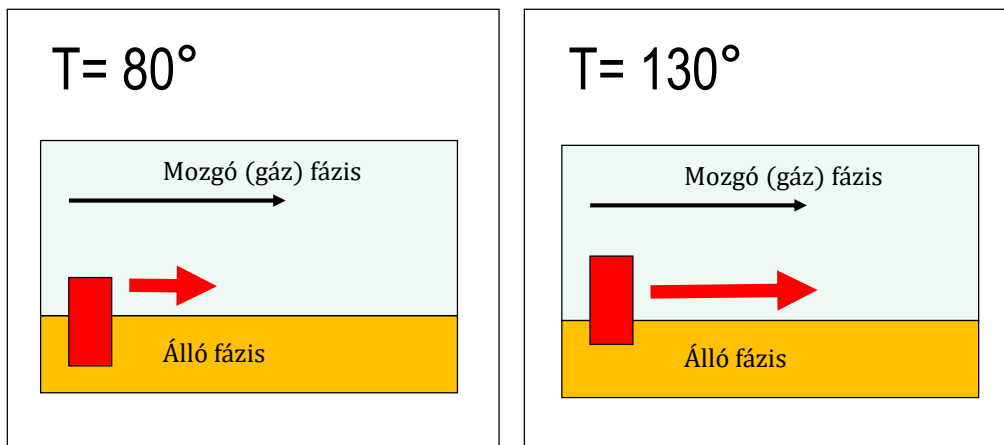
A kötődés mértéke függ a szorbens fizikai-kémiai sajátosságaitól is.

Az alkotók előrehaladva egyre jobban elválnak egymástól, majd **időben elkülönülve hagyják el** a kapilláris kolonnát.



T_1 időpillanat

Egy alkotó kötődési (szorpciós) hajlandósága a **hőmérséklettől** is függ.



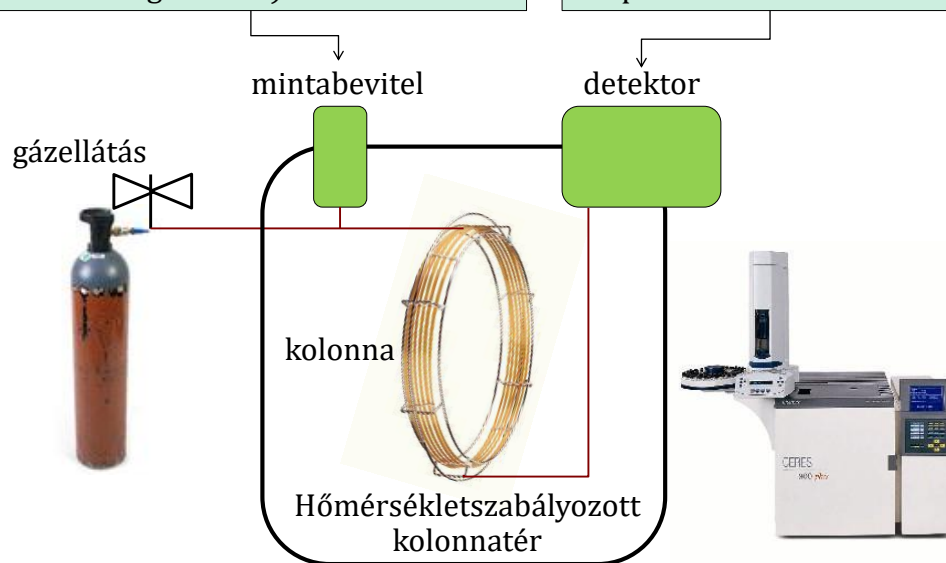
A GC mérés során **hőmérsékletprogramozással** befolyásolhatjuk az elválasztási műveletet.

Gázkromatográf

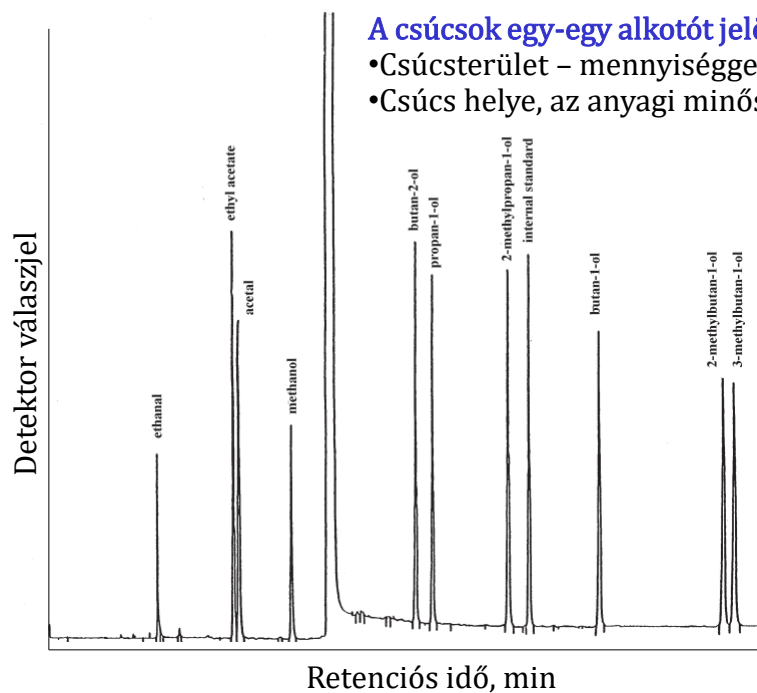
Pálinka (vagy pálinka extraktum) 200-300 °C-on történő hirtelen elpárologtatása. (GC-vel csak hő stabil alkotók vizsgálhatók.)

Az elválasztott alkotók detektálása:

- „univerzális” módszer FID
- specifikus módszer MS



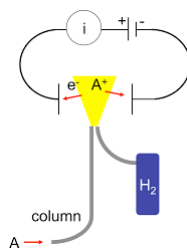
GC mérés látható eredménye, a kromatogram.



A csúcsok egy-egy alkotót jelölnek

- Csúcsterület – mennyiséggel arányos.
- Csúcs helye, az anyagi minőségtől függ.

1) Láng ionizációs detektor (Flame ionisation detector, FID)



- „CH” érzékeny
- Nem szelektív
- univerzális

1) Tömeg szelektív detektor (Mass selective detector, MSD)

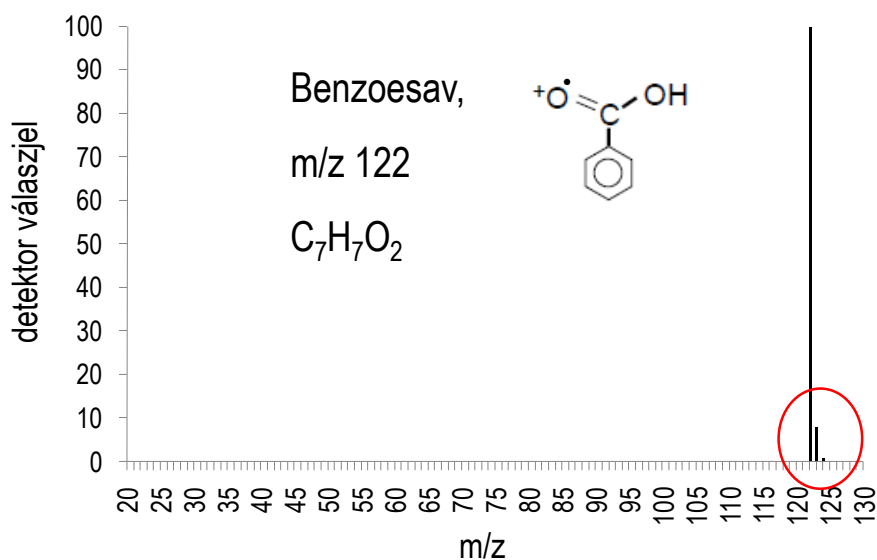
- A vizsgált alkotók molekuláris tömegét képes mérni. → szelektív
- Az ún. fragmentációt alkalmazva molekula töredékek tömegét is képes mérni



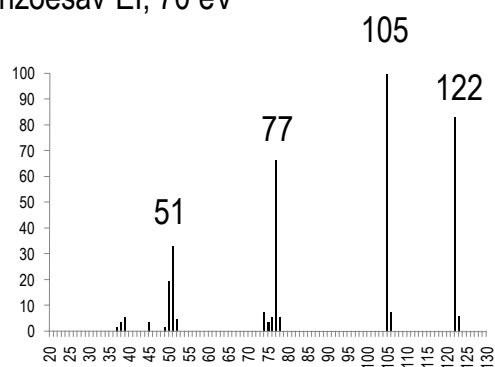
Komponesek azonosítása adatbázis alapján

Tömegspektrum

Az m/z (tömeg/töltés) függvényében ábrázolt detektor válaszjel.

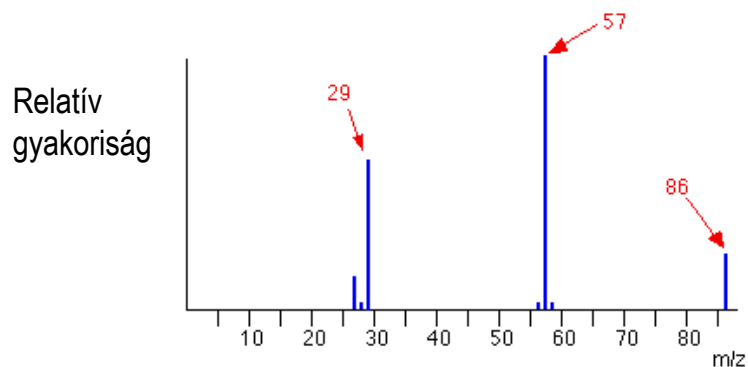


Benzooesav EI, 70 eV



m/z	Ion	
122	M^+	<chem>[O-]C(=O)c1ccccc1</chem>
105	$(M-OH)^+$	<chem>[O-]C#Cc1ccccc1</chem>
77	$(M-OH-CO)^+$	<chem>c1ccccc1</chem>
51	$(M-OH-CO-C_2H_2)^+$	<chem>Cc1ccccc1</chem>

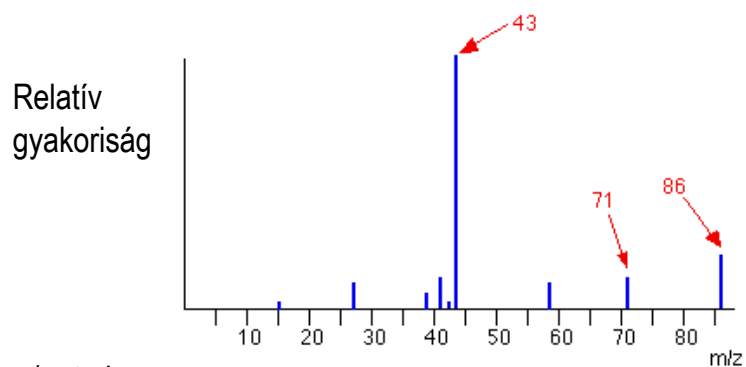
A pentán-3-on (dietil-ke-ton) egyszerűsített tömegspektruma



m/z	ion
86	M ⁺ $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3]^{\bullet+}$
57	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}]^+ + \text{CH}_2\text{CH}_3^{\bullet}$
29	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^{\bullet} + [\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$

<http://www.chemguide.co.uk/analysis/masspec/fragment.html>

A pentán-2-on (metil-propil-ke-ton) egyszerűsített tömegspektruma



m/z	ion
86	M ⁺ $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{\bullet+}$
71	$\text{CH}_3\text{CO}^{\bullet} + [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$
43	$[\text{CH}_3\text{CO}]^+ + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3^{\bullet}$

<http://www.chemguide.co.uk/analysis/masspec/fragment.html>

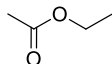
Mely alkotókat lehet/kell vizsgálni?

110/2008 rendelet szerint:

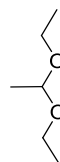
- **metanol**
- „illóanyag tartalom”

2870/2000 rendelet - vizsgálandó illóanyagok definiálása:

Etil-acetát



Mt: 44,05 Da



Mt: 118,17 Da

Összes acetaldehid = (szabad) **acetaldehid** és az **1,1-dietoxi-etán**ban (acetál) lévő acetaldehid-frakció összege, acetaldehidben kifejezve.

A következő, hosszabb szénláncú alkoholok: **propán-1-ol**, **bután-1-ol**, **bután-2-ol**, **2-metil-propán-1-ol**, **2-metil-bután-1-ol**, **3-metil-bután-1-ol**

Illó savak ecetsavban kifejezve (titrálás, nem GC módszer!)

Fontosabb (vizsgálandó) alkoholok bemutatása

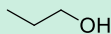
etil-alkohol
(etanol)



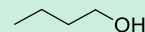
metil-alkohol
(metanol)



propán-1-ol
(n-propanol, n-propil-alkohol)



bután-1-ol
(n-butanol, n-butyl-alkohol)



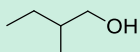
bután-2-ol
(sec-butanol)



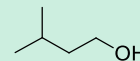
2-metil-propán-1-ol
(izo-butyl-alkohol)



2-metil-bután-1-ol
(aktív amil-alkohol)



3-metil-bután-1-ol
(izo amil-alkohol)



Illó savak

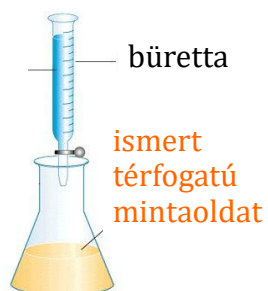
Több alkotót takar – legjellemzőbbek az alifás karbonsavak (pl.: hangyasav, ecetsav, propionsav, vajsav, kapronsav)

Ecetsav > 90%

Meghatározásuk alapja, hogy a **semlegesítésükhöz** szükséges lúgos oldat mennyiségéből (**térfogatából**) következtetünk a mennyiségükre.

1 mól NaOH (lúg) = → 1 mól ecetsavat semlegesít 60g

ismert
koncentrációjú
mérőoldat



Példa:

- 10 ml mintára fogy 2,15 ml 0,1 M NaOH → 0,215 mmol „savat” semlegesít.
- ha ez mind ecetsav lenne, akkor = 12,9 mg/10 ml = 1290 mg/L ecetsav ekvivalnes.

A semlegesítési reakció végét pH indikátorral követhetjük nyomon.

Automata titráló készülék



- Titrálási (térfogatos) analitikai módszerek, általánosan elterjedt, hagyományos analitikai eljárások.
- Pl.: SO₂, redukáló cukor, vízkeménység, összes felol meghatározás.
- Sok területen a klasszikus térfogatos módszereket műszeres módszerekkel váltják ki.

Illó alkotók vizsgálata: összefoglalás

- Pálinkának több száz illó alkotója is lehet.
- Jogi, szabályozási értelemben a legfontosabbakat definiálták

Összes illó sav
ecetsavban kifejezve
(titrálás)

GC-vel egyedileg meghatározandó legfontosabb
alkotók

- MeOH,
- etil-acetát,
- meghatározott kozma alkoholok és aldehidek

Összes koncentráció, g/100 liter abszolút alkohol

A definícióban nem szereplő GC-vel
meghatározható további **minor alkotók**
(pl.: aroma komponensek) vizsgálata
számos hasznos információt nyújthat.

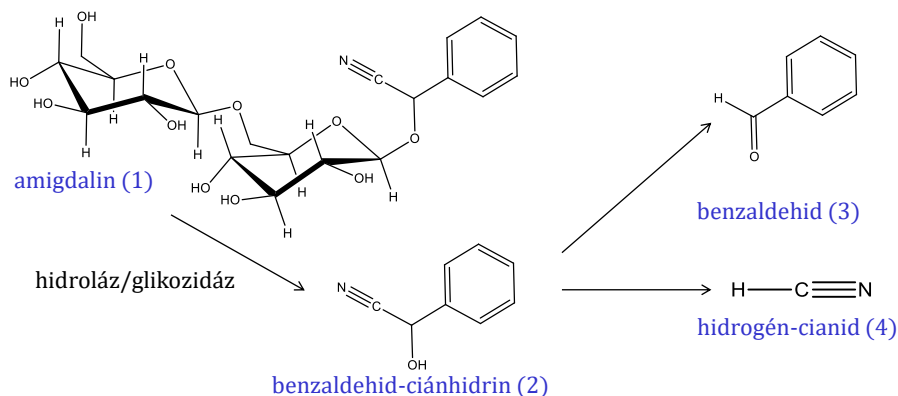
Minor alkotók vizsgálatakor a
pálinkából célszerű dúsított
kivonatot (extraktumot)
készíteni.

Egyéb veszélyes anyagok vizsgálata

- Hidrogén-cianid < 7 g/hl absz. alk. (110/2008 EU rendelet)
- Etil-karbamát < 1 mg/l (2016/22) EU Bizottsági **ajánlás**)
- Technológiából származó maradék **Cu** tartalom (49/2014 VM rendelet)

Hidrogén-cianid:

- Csonthéjasok magjában található **amigdalinnál** (1) keletkezik.
- Az amigdalin enzim hidrolízist követően **benzaldehyd-cianhidrin** (2) keletkezik, mely **benzaldehydre** (3) és **hidrogén-cianidra** (4) disszociál.



Hidrogén-cianid meghatározása

A pálinkában lévő szabad HCN-t reagensek segítségével (klóramin-T, piridin, 1,1-dimetil-barbitursav) **színes vegyületté alakítják**.

A kialakuló színes vegyületet **mennyisége** arányos a hidrogén-cianid koncentrációval.

Színskála alapján



Reagensek és színskála

Spektroszkópiás elven
(fényelnyelés mértéke alapján)

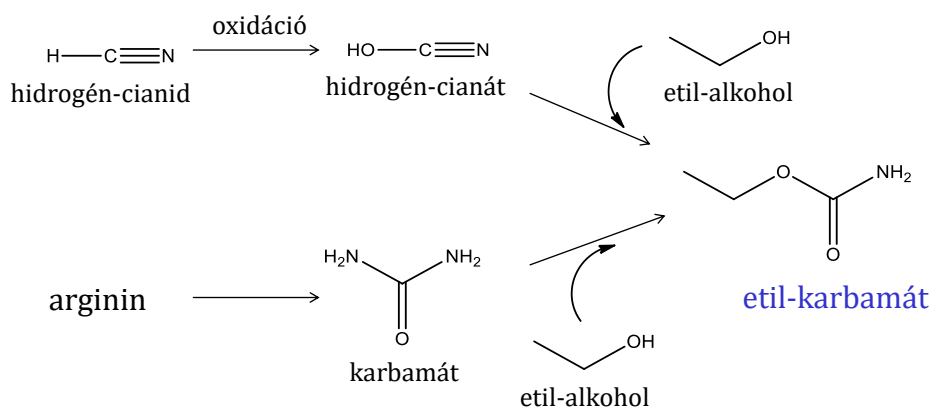


Kézi koloriméter

Etil-karbamát

Vélhetően karcinogén vegyület, mely **ajánlott** maximális mennyisége **1 mg/L** pálinka. (2016/22) EU Bizottsági ajánlás)

Többféle úton is képződhet a pálinkában.



Etil-karbamát meghatározása

A kis koncentrációkra való tekintettel csak **nagyműszeres** vizsgálattal határozható meg (GC-MS vagy HPLC módszerrel).

Alsó mérési határ:

Például:	GC-MS	0,3 mg/l
	HPLC-FLD	0,1 mg/l
	HPLC-MS/MS	0,001 mg/l

Fémek, nyomelemek

A kis koncentrációk (ng/ml - µg/ml) csak nagyműszeres analitikai vizsgálattal határozhatók meg.

- **Atomabszorpciós spektroszkópiás módszerek (AAS)**
- **Atomemissziós spektroszkópiás módszerek (AES)**
- **Atom-tömegspektrometriás módszer (MS)**

Atomabszorpciós módszerek	Atomemissziós spektroszkópiás módszerek	Atom-tömegspektrometriás módszer
AAS	AES	MS
Igen jó kimutatási képesség (ng/ml)	Jó kimutatási képesség (µg/ml)	Igen jó kimutatási képesség (ng/ml)
Egy mérés – egy elem	Egy mérés – sok elem szimultán mérése	Egy mérés – sok elem szimultán mérése
AAS	ICP-AES	ICP-MS

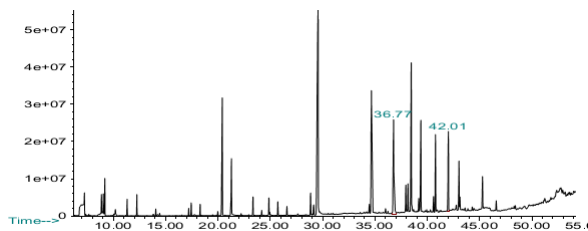
ICP = Inductively Coupled Plasma

További analitikai lehetőségek a pálinka minőségvizsgálat területén

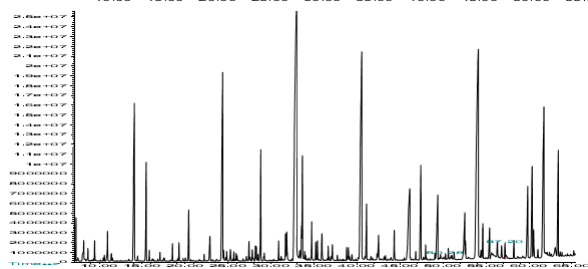
- **Ujjlenyomat-vizsgálatok**
 - **Illó anyagok profilozása**
 - cél a pálinka aromáinak jobb megismerése,
 - fajta tisztaság, idegen anyag (aroma) hozzáadásának felderítése.
 - **Elemujjlenyomat**
 - Cél a földrajzi eredet igazolása. A gyümölcstermő talaj elemkészletének tükröződése a késztermékben utalhat a földrajzi eredetre (?)
 - **Nem illó molekulák profilozása**
 - Érlelés folyamán kialakuló/átalakuló összetevők jobb megismerése.
 - Érlelési idő hamisítás felderítése (?)
- **Idegen cukorból származó alkohol és idegen alkohol kimutatása**
 - répacukor, nádcukor, kukorica izo-cukor hozzáadása, fermentáció előtt
 - vagy ezekből származó „kész” alkohol hozzáadása

Illó anyagok profilozása/ujjlenyomat vizsgálata

- Jellemző anyagok megléte – egymáshoz viszonyított arányai. (Autentikus termékek aromaprofil adatbázisa szükséges)
- Aromakivonat oldószer nyomainak megléte (trietil cirát, polipropilén glikol, etil-benzol).
- GC-MS vizsgálatokkal nyert adatok elemzése.



Barack ízű szeszes ital GC-MS felvétele



Barackpálinka GC-MS felvétele

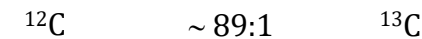
Majoros E, Csóka M, Korány K,
Élelmiszervizsgálati Közlemények, 52,
2006/2 pp 77-84.

Idegen cukorból származó alkohol és idegen alkohol kimutatása

Elméleti háttér:

A szerves molekulákat alkotó elemek többféle izotóppal rendelkeznek.

Elem	Izotóp	Relatív gyakoriság %
Hidrogén	^1H	99,9855
	^2H (D)	0,0145
Szén	^{12}C	98,892
	^{13}C	1,108
Nitrogén	^{14}N	99,6337
	^{15}N	0,3663
Oxigén	^{16}O	99,7586
	^{17}O	0,0375
	^{18}O	0,2039



A fotoszintézis során a növény kisebb hajlandósággal **veszi fel és asszimilálja** a nehezebb $^{13}\text{CO}_2$ molekulát.



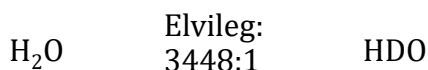
A szintetizált **szénhidrátokban és az abból keletkező alkoholban** a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány eltérő lesz, mint a természetes arány.

Az eltérés mértéke függ a fotoszintézis típusától.

- **C3 fotoszintézis (Calvin-Benson):** átalakulási folyamat közbülső fázisa 3 szénatomot tartalmaz, (Rubisco enzim előszeretettel köti a könnyebb CO_2 molekulát) pl.: „**pálinka gyümölcsök,**” **szőlő, búza, rizs, cukorrépa** ~91:1
- **C4 fotoszintézis (Hatch-Slack):** átalakulási folyamat közbülső fázisa 4 szénatomot tartalmaz – a keletkező szénhidrát kevésbé szegényedik ^{13}C atomban. Pl.: **cukornád, kukorica.** ~90:1

Idegen cukorból származó alkohol és idegen alkohol kimutatása II.

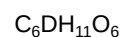
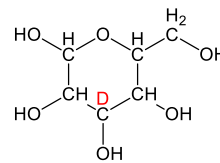
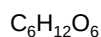
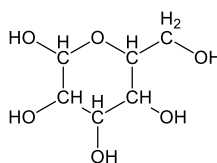
Elem	Izotóp	Relatív gyakoriság %
Hidrogén	^1H	99,9855
	^2H (D)	0,0145
Szén	^{12}C	98,892
	^{13}C	1,108
Nitrogén	^{14}N	99,6337
	^{15}N	0,3663
Oxigén	^{16}O	99,7586
	^{17}O	0,0375
	^{18}O	0,2039



A **könnyebb H_2O jobban párolog**, ezért a felhőkben, esővízben **a klimatikus viszonyoktól** függően ettől kismértékben eltérő $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ arány lesz. (3200-3700)

+

A különböző **növény fajták** (cukorrépa, szőlő, kukorica) **eltérő arányban hasznosítják** a H_2O és HDO molekulákat.

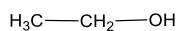


A cukrok deutérium-tartalma a **szintetizáló növénytől** és a földrajzi (**klimai**kus) körülményektől is függ.

Idegen cukorból származó alkohol és idegen alkohol kimutatása II.

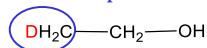
Az erjedés során a cukorból (piruvát-acetaldehid-[NAD^H] folyamatban) etil-alkohol keletkezik.

Etil-alkohol



Deuterált etil-alkohol

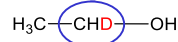
I. típus



I. típus mennyisége első sorban a cukrot szintetizáló növényt jellemzi.

Deuterált etil-alkohol

II. típus



II. típus mennyisége főleg a fermentáció során jelen lévő vizet jellemzi.

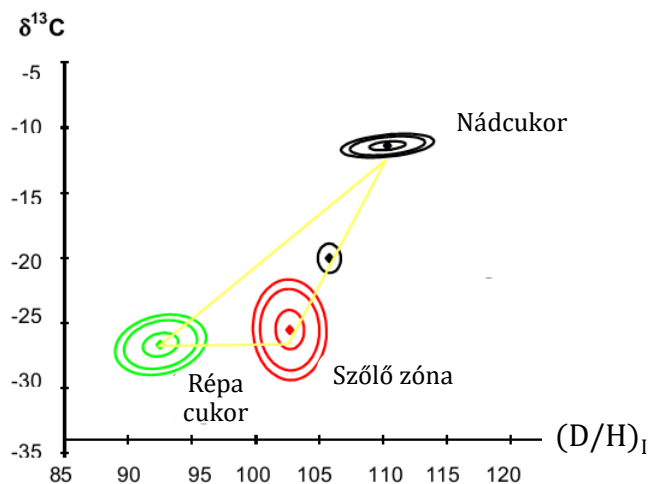
	(D/H) _I	(D/H) _{II}
Hamisítatlan cefre	X	Y
+répacukor	Csökken	Növekszik
+kukorica, nád	Növekszik	Növekszik

A metil/metilén helyen deuterált etil-alkohol molekulák aránya SNIF-NMR vizsgálattal határozható meg.

SNIF-NMR: Site-specific Natural Isotope Fractination NMR

Idegen cukorból származó alkohol és idegen alkohol kimutatása

¹³C/¹²C izotóparány tömegspektrometriás meghatározása etanolban (IRMS)



Deutérium eloszlás meghatározása etanolban (SNIF-NMR)

Hamisítások felderítése (összefoglalás)

1) Hamisított termék

- idegen anyag hozzá adása (aroma, idegen cukor, idegen alkohol)
- több önmagában megfelelő termék keverése

2) Megtévesztő címke (jelölés)

- Földrajzi eredet
- Fajta tisztaság
- Évjárat (érlelési idő)

GC-MS

Érzékszervi vizsgálat

IRMS és SNIF-NMR

HPLC-MS