

NYUGAT-MAGYARORSZÁGI EGYETEM  
MEZŐGAZDASÁG- ÉS ÉLELMISZERTUDOMÁNYI KAR  
MOSONMAGYARÓVÁR  
MATEMATIKA, FIZIKA ÉS INFORMATIKA INTÉZET

**TÁPLÁLÉKKIEGÉSZÍTŐK SZÍNEZÉKTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA  
SZÍNMEÉRÉSSEL ÉS FOTOAKUSZTIKUS SPEKTROFOTOMETRIÁVAL**

Készítette:

**KOVÁCS MIHÁLY**

II. évfolyam

Élelmiszerbiztonsági és –minőségi mérnöki mesterszak (MSc)

Konzulens:

**DR. DÓKA OTTÓ**

egyetemi tanár

Mosonmagyaróvár

2013

## Tartalomjegyzék

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés .....                                                                                         | 2  |
| 2. Szakirodalmi áttekintés .....                                                                           | 3  |
| 2.1 Az élelmiszerekben található színezőanyagok jogi szabályozása.....                                     | 3  |
| 2.2 A vizsgálatban felhasznált színezékek tulajdonságai.....                                               | 5  |
| 2.3 Az élelmiszerszínezékek mennyiségének meghatározása .....                                              | 8  |
| 3. Anyag és módszer .....                                                                                  | 11 |
| 3.1 A vizsgált anyagok és a mérési körülmények .....                                                       | 11 |
| 3.2 A műszeres színmérés (kolorimetria).....                                                               | 12 |
| 3.2.1 A színmérés a CIELab rendszerben .....                                                               | 12 |
| 3.2.2 A HunterLab MiniScan XE Plus típusú reflexiós spektrokoloriméter .....                               | 16 |
| 3.3 Fotoakusztikus spektroszkópia.....                                                                     | 18 |
| 3.3.1 A fotoakusztikus spektroszkópia összehasonlítása más módszerekkel.....                               | 18 |
| 3.3.2 A házilag épített fotoakusztikus rendszer felépítése és<br>használatának bemutatása .....            | 19 |
| 3.4 A vizsgálatok célkitűzései.....                                                                        | 26 |
| 4. Eredmények.....                                                                                         | 27 |
| 4.1 A kolorimetriai vizsgálatok eredményei .....                                                           | 27 |
| 4.1.1 A betanin tartalmú táplálékkiegészítők vizsgálatának eredményei.....                                 | 27 |
| 4.1.2 A neokokcin tartalmú táplálékkiegészítők vizsgálatának eredményei.....                               | 31 |
| 4.1.3 A próbagyártásból származó betanin tartalmú táplálékkiegészítők<br>vizsgálatainak eredményei .....   | 35 |
| 4.1.4 A próbagyártásból származó neokokcin tartalmú táplálékkiegészítők<br>vizsgálatainak eredményei ..... | 38 |
| 4.2 A fotoakusztikus spektroszkópiai vizsgálatok eredményei.....                                           | 41 |
| 4.2.1 A betanin tartalmú táplálékkiegészítők vizsgálatának eredményei.....                                 | 41 |
| 4.2.2 A neokokcin tartalmú táplálékkiegészítők vizsgálatának eredményei.....                               | 42 |
| 5. Következtetések .....                                                                                   | 43 |
| 6. Összefoglalás.....                                                                                      | 45 |
| Köszönetnyilvánítás .....                                                                                  | 47 |
| 7. Felhasznált irodalom .....                                                                              | 48 |

## 1. Bevezetés

A tápérték, az íz, az állag és mellettük a szín az élelmiszerek egyik legfontosabb minőségi jellemzője. A vonzó színben megjelenő élelmiszerek rendszerint növekvő fogyasztást is jelentenek (ASKAR 1999), ezért az élelmiszerszínezékek fontos kiegészítők az élelmiszerekben, különösen azokban a termékekben, amelyeknek célcsoportját kifejezetten a fiatalabb korosztály jelenti.

Alkalmazásuk elősegíti az élelmiszerek ugyanolyan megjelenését, illetve további előnyük még, hogy csökkentik a különböző időszakokban gyártott azonos termékek színének esetleges különbségeit, kiegyenlítve a bennük lévő természetes színezőanyagok közötti eltéréseket (FURIA 1981).

Magyarországon 42 élelmiszerszínezék engedélyezett. Ezek közül 15 szabadon, a többi feltételesen vagy mennyiségi korlátozások mellett használható fel. Az engedélyezett színezékeket három főbb csoportba a természetes, a természetes alapú, és a mesterséges színezékek közé sorolhatjuk. A mesterséges színezékeket tovább oszthatjuk szervetlen, szerves nem azo, és szerves azofestékekre. A szerves mesterséges színezékek, ezen belül az azoszínezékek táplálkozásbiológiai, és élettani hatása nem kellően tisztázott, ezért a velük kapcsolatos klinikai vizsgálatok folyamatosak és ezek eredményétől függően további szabályozások várhatók a jövőben.

A következőkben, optikai módszerekkel végzett vizsgálatainkról számolunk be, amiben a színezőanyagok koncentrációjának mérését roncsolásmentes módszerekkel, úgy, mint a színméréssel, valamint fotoakusztikus spektroszkópiával oldottuk meg. A gyártásközi ellenőrzési módszerek zöme nemcsak műszer-, hanem vegyszerigényes is, ezzel szemben az alkalmazott optikai módszerek sem vegyszert, sem pedig speciális előkészítést nem igényelnek, ezért a jövőben olcsó, gyors és megbízható eljárásként valós alternatívát nyújthatnak az élelmiszeriparban is.

Az élelmiszerszínezékek koncentrációjának meghatározása mellett, kísérletet tettünk arra, hogy táplálékkiegészítők (cukorka, pezsgőtabletta) gyártási folyamatának préselés előtti keverési folyamatát optimalizáljuk, felhasználva az optikai módszerekkel végzett koncentráció méréseink tapasztalatait.

## 2. Szakirodalmi áttekintés

### 2.1 Az élelmiszerekben található színezőanyagok jogi szabályozása

Az élelmiszerek színe az egyik legfontosabb és legkritikusabb paramétere a fogyasztói megítélésnek a termék vásárlásakor. Ezért a gyártás folyamán külön figyelmet kell fordítani a színezőanyagok típusának és mennyiségének beállítására. Ezt különösen komolyan kell venni olyan termékek esetében, amelyeknek elsődleges fogyasztói a gyermekek.

Annak ellenére, hogy az egyes iparágakban hagyományosan használt színezékek száma meghaladja a tízezret (NIGAM et al. 2000), ám ezeknek csak töredéke használható élelmiszerszínezékként szigorú adagolási szabályok betartásával. A következő táblázat (1. táblázat) a Magyarországon engedélyezett élelmiszerszínezékeket tartalmazza. A táblázatban található színezékek felhasználhatósági szabályait részletesen minden termékcsoporthoz a Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-94/36 számú előírása szabályozza.

A Magyar Élelmiszerkönyv alapján a szilárd táplálékkiegészítők (vitamintabletták, cukorkák, stb.) gyártásánál az 1. táblázat zölddel szedett színezékeit mennyiségi korlátozás nélkül lehet felhasználni. A kézzel szedett színezékeket egyedileg, vagy keverten csak a maximális 300 mg/kg szintig, a pirossal szedett színezékeket pedig e termékcsoporthoz egyáltalán nem lehet felhasználni.

Az engedélyezett élelmiszerszínezékek eredetük alapján a természetes, a természetes alapú, és a mesterséges színezékek lehetnek. A mesterséges színezékeket tovább oszthatjuk szervetlen, szerves nem azo és szerves azofestékekre. Az engedélyezett színezékek eredetét az 1. táblázat \*-gal jelölt oszlopaiban tüntettük fel.

1. táblázat: Az élelmiszeriparban engedélyezett természetes, mesterséges színezékek listája Magyarországon (A Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-94/36 számú előírása az élelmiszerekben használható színezékekről)

A \*-gal jelölt oszlopok jelmagyarázata: T: természetes színezék, TA: természetes alapú színezék, MS: mesterséges szerves színezék, MN: mesterséges szerves nem azo színezék, MA: mesterséges szerves azoszínezék

| E szám | a színezék neve                                                    | *  | E szám | a színezék neve                         | *  |
|--------|--------------------------------------------------------------------|----|--------|-----------------------------------------|----|
| E 100  | Kurkumin                                                           | T  | E 151  | Brillantfekete BN, Fekete PN            | MA |
| E 101  | a) Riboflavin                                                      | T  | E 153  | Növényi szén                            | TA |
|        | b) Riboflavin-5'-foszfát                                           | T  | E 154  | Barna FK, Brown FK                      | MN |
| E 102  | Tartrazin                                                          | MA | E 155  | Barna HT, Brown HT                      | MA |
| E 104  | Kinolinsárga                                                       | MN | E 160a | Karotinok                               | T  |
| E 110  | Narancssárga FCF, Sunset Yellow FCF, Orange Yellow S, Gelborange S | MA |        | a) vegyes karotinok<br>b) béta-karotin  |    |
| E 120  | Kosnili, kárminsav, kárminok                                       | T  | E 160b | Annatto, bixin, norbixin                | T  |
| E 122  | Azorubin, karmazsin                                                | MA | E 160c | Paprikakivonat, kapszantin, kapszorubin | T  |
| E 123  | Amaranth                                                           | MA | E 160d | Likopin                                 | T  |
| E 124  | Neokokcin, Ponceau 4R, Kosnili vörös A                             | MA | E 160e | Béta-apo-8'-karotinal (C30)             | T  |
| E 127  | Eritrozín                                                          | MN | E 160f | Béta-apo-8'-karotinsav etilésztere      | T  |
| E 129  | Alluravörös AC                                                     | MA | E 161b | Lutein                                  | T  |
| E 131  | Patentkék V                                                        | MN | E 161g | Kantaxantin                             | T  |
| E 132  | Indigókármin, Indigotin                                            | MN | E 162  | Cékla vörös, betanin                    | T  |
| E 133  | Brillantkék FCF                                                    | MN | E 163  | Antociánok                              | T  |
| E 140  | Klorofilok és klorofilinok                                         | T  | E 170  | Kalcium-karbonát                        | MS |
| E 141  | Klorofilok és klorofilinok rézkomplexei                            | T  | E 171  | Titán-dioxid                            | MS |
| E 142  | Zöld S, Green S                                                    | MN | E 172  | Vas-oxidok és vas-hidroxidok            | MS |
| E 150a | Karamell                                                           | TA | E 173  | Alumínium                               | MS |
| E 150b | Szulfitos karamell                                                 | TA | E 174  | Ezüst                                   | MS |
| E 150c | Ammóniás karamell                                                  | TA | E 175  | Arany                                   | MS |
| E 150d | Szulfitos-ammóniás karamell                                        | TA | E 180  | Litolubin BK                            | MA |

## 2.2 A vizsgálatban felhasznált színezékek

Vizsgálataink során két vörös színű élelmiszerszínezéket tanulmányoztunk, egy olyat, amely korlátozás nélkül alkalmazható természetes színezőanyag, ez volt a betanin (E 162) és egy olyat, amely - csak az 1. táblázatnál említett korlátozással alkalmazható- és mesterségesen előállított színezék, ez volt a neokokcin (E 124).

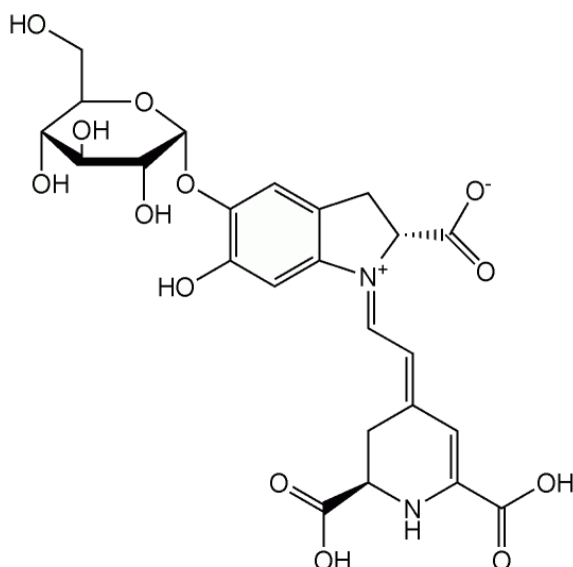
A betanin (céklavörös, E 162 színezék) legtöbbször a vörös céklafajták (*Beta vulgaris* L. var. *Rubra*) gyökeréből nyert természetes élelmiszerszínezék (DELGADO-VARGAS et al. 2000). Az összezúzott céklából a levét kipréselik vagy a szeletelt céklát vízzel extrahálják, majd az aktív alkotórészeket besűrítik.

A betanin az élelmiszerekben általánosan engedélyezett. Kivételt csupán a kezeletlen élelmiszerek, valamint azok a termékek jelentenek, amelyek adalékanyagokkal nem módosíthatók.

A betanint főként reggeli gabonapelyhek, fagylaltok, gyümölcsjoghurtok, desszertek rágógumik, levesek és szószok készítésénél használják fel (Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-94/36 számú előírása az élelmiszerekben használható színezékekről; A Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-2008/128 számú előírása az élelmiszerekben használható színezékek tisztasági követelményeiről).

A színezék kozmetikumok és gyógyszerek színezésére is engedélyezett.

A betanin szerkezeti képletét az 1. ábra mutatja be:



1. ábra: A betanin szerkezeti képlete

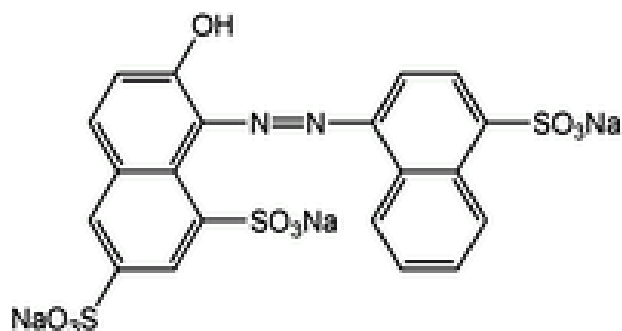
A neokokcin (ponszó 4R, E 124 színezék) az azoszínezékek csoportjába tartozó piros színű vízben jól oldódó mesterséges élelmiszerszínezék.

Elfogadható napi beviteli mennyiségének (Acceptable Daily Intake, ADI) értéke 0,7 mg/testtömeg kg.

A neokokcin Magyarországon csak meghatározott élelmiszerekben használható, szigorú mennyiségi korlátozások mellett. Az Egyesült Államokban, Norvégiában és Finnországban élelmiszeripari használatát betiltották.

A neokokcin felhasználásával készíthető főbb élelmiszerek a következők: ehető sajtbevonók, kolbászok, szószok, fűszerek, surimi- és lazacpótlók, táplálékkiegészítők, mustár, égetett szeszes italok, gyümölcsborok, sós snackek, ömlesztett sajtok, húst és halat helyettesítő növényi fehérjéből készült termékek, édességek, fagylaltok, desszertek, sütemények, kekszek, leveles tészták, pezsgőporok, italporok, szörpök. (Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-94/36 számú előírása az élelmiszerekben használható színezékekről)

A neokokcin szerkezeti képletét a 2. ábra mutatja be:



2. ábra: A neokokcin szerkezeti képlete

Bár a szintetikus színezőanyagok, ezen belül is főként az azofestékek számos tulajdonsága előnyösebb, mint a természetes színezékeké, mint például jobb színezőképesség, az olcsóság, a jobb hő-, fény- és kémiai stabilitás, az állandó minőség és az elegendő készlet (ASKAR 1999, GONZÁLEZ et al. 2002), azonban felhasználásukat gátolja, az a tény, hogy az élettani, illetve táplálkozásbiológiai szerepük továbbra sem teljesen tisztázott.

Egyes klinikai vizsgálatok megállapították, hogy a neokokcin benzoátok jelenlétében több más mesterséges, elsősorban azoszínezékekkel, így például a tartrazin (E 102), a kinolinsárga (E 104), a narancssárga FCF (E 110), az azorubin (E 122), és az alluravörös AC festékekkel (E 129) együtt hozzájárulhat a gyermekkori hiperaktivitás kialakulásához (BATEMANN et al. 2004), bár ezt a 2007-ben Nagy-Britanniában végzett „Southampton tanulmány” nem erősítette meg egyértelműen (McCANN et al. 2007).

A tanulmány eredményeit 2008-ban Európai Élelmiszer-biztonsági Hivatal (European Food Safety Authority, EFSA) is megvizsgálta, és arra az álláspontra jutott, hogy a rendelkezésre álló adatok nem voltak elegendőek a feltételezett összefüggés alátámasztására (EFSA, 2008). Ennek ellenére az EFSA a „Southampton tanulmány” után a neokokcin addigi 4mg/testtömeg kg ADI értékét 0,7 mg/testtömeg kg-ra csökkentette. Ezzel párhuzamosan a Brit Élelmiszer-biztonsági Hivatal (Food Standards Agency, FSA), majd pedig a Magyar Élelmiszerbiztonsági Hivatal (MÉBiH) is ajánlást fogalmazott meg az élelmiszergyártóknak, hogy a tanulmányban vizsgált hat mesterséges élelmiszerszínezék, köztük a neokokcin, használatáról önként mondjanak le.

### 2.3 Az élelmiszerszínezékek mennyiségének meghatározása

Számos módszer létezik a színezékek szétválasztására, azonosítására és mennyiségük meghatározására, mint pl. oszlopkromatográfia (RAMANBHAI et al. 1986) és a vékonyréteg kromatográfia (HOODLES et al. 1971). A hagyományos minőségi és mennyiségi meghatározási módja azonban a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC) (PUTTEMANS et al. 1983, GENNARO et al. 1994, CSAPÓ 2003).

A HPLC-s elválasztási módszer legelterjedtebb detektálási módja az UV-VIS spektrofotometria, így a kromatográfia és az optikai módszerek elválaszthatatlan kapcsolatban állnak.

GUESMI et al. (2012) HPLC -t és UV-VIS detektort használtak fikuszokban a betanin mennyiségi meghatározására. Vizsgálataik alapján a betanin abszorpciós maximuma 538 nm-nél van. GONÇALVES et al. (2012) többféle kromatográfiás módszerrel határozták meg a betanint, cékla juice-okban, céklaporokban. A juice-ban 57 mg, míg a porokban 17 mg betanin tartalmat mértek 100 g nyersanyagra vonatkoztatva. Analitikai hullámhossznak 536 nm-t választottak. GENNARO et al. (1997) ion-interaction HPLC-vel (IIC), házi készítésű édességekben határozta meg a piros színezékeket, azaz az azorubint (E 122), az amarant-ot (E 123) és a neokokcint (E 124). A detektálás 520 nm-en történt.

PRADO és GODOY (2007) színezett snackek (rágógumik, cukorkák, csokoládés édességek) színezőanyag tartalmát határozták meg HPLC-vel. A vizsgálataik kiterjedtek az azorubin (E 122), az eritrozin (E 127), a narancssárga FCF (E 110), az amarant (E 123), a neokokcin (E 124), a tartrazin (E 102), az alluravörös (E 129), a patentkék V (E 131), az indigókármin (E 132), a brillantkék FCF (E 133) és a brillantzöld (E 143) színezékek meghatározására. A kék festékeket 595 nm-en, a vöröset 525 nm-en, a sárgákat 450 nm-en detektálták diódasoros detektorral (DAD). Megállapították, hogy az esetek jelentős részében a megengedettnél több színezőanyag felhasználásával készültek a termékek.

ÁVILA et al. (2011) az Európai Unióban élelmiszerszínezékként nem engedélyezett szudán festékek (Szudán I.-IV.) meghatározására egy, a korábbinál pontosabb módszert dolgoztak ki, amelyben egy szuperkritikus extrakciót követően diódasoros kapilláris folyadékkromatográfiát alkalmaztak.

A kromatográfiás módszerek nagy beruházási, és működtetési költségei, valamint a bonyolult minta előkészítési technikák elősegítették az alternatív elsősorban optika módszerek fejlődését és versenyképessé válását.

SEDAN és ÖZDEMİR (1998) a neokokein (E 124), a narancssárga FCF (E 110) és a tatrazin (E 102) színezékek mennyiségének cukoripari termékekben történő meghatározására kifejlesztett egy derivatív spektrofotometriás módszert. A kapott eredmények és a vékonyréteg kromatográfiával (TLC) végzett mérések eredményei között nem voltak szignifikáns különbségek.

COELHO et al. (2010) fotoakusztikus spektroszkópiával (PAS) határozta meg élelmiszerekben a brillantkék FCF (E 133), a narancssárga FCF (E 110) és a tartrazin (E 102) mennyiségét, eredményeit összevetette a first derivative spektrometriával (FDS). A PAS módszer érzékenysége nagyobb volt, és az eredmények relatív hibái (~0,1–2,9%) kisebbek voltak, mint a FDS-é (~0,3–3,6%).

DÓKA et al. (2011) különböző meggyek antocianin (E 163) tartalmát vizsgálták, spektrofotometriás és fototermikus módszerekkel. Meghatározó antocianinnak a pelargonidint és a cianidint találták, ezek koncentrációja néhány mg-tól 65 mg-ig változott fajtánként 100 g friss gyümölcsre vonatkoztatva. LIANG et al. (2011) 78 szőlőfajta antocianin (E 163) tartalmát határozták meg HPLC-vel. A detektálás tömegspektrométerhez (MS) kapcsolt diódasoros detektorral (DAD) történt. A minták színét reflexiós spektrofotométerrel mérték meg. Az tapasztalták, hogy az antocianin tartalom és a mért színkoordináták között szoros kapcsolat volt. A cianidin tartalom az L\* és a b\*, a delphinidin tartalom pedig az a\* paraméterre volt hatással.

STINTZING et al. (2006) antocianin (E 163) és betanin (E 162) tartalmú keverékek színének időbeli stabilitását vizsgálta a pH függvényében. A keverékeket négy antocianin tartalmú (fekete répa, bodza, meggy és eper) és egy betanin tartalmú (cékla) kivonatból állították elő. A keverékek színét reflexiós spektrofotométerrel, antocianin és betanin tartalmát HPLC-MS-DAD analitikai rendszerrel határozták meg. Azt tapasztalták, hogy a minták színtelítettsége (krómája) és színezeti szöge (hue-indexe) változik a 22 napos megfigyelési idő alatt. A két paraméter stabilitásának maximuma a vizsgált tartományon belül (pH 1 – pH 7) pH 3-nál, minimuma pedig pH 7-nél volt.

SOROURADDIN és SAADATI (2010) a tartrazin (E 102), a kinolinsárga (E 104), a narancssárga FCF (E 110), az azorubin (E 122), és a brilliantkék FCF (E 133) színezékek mennyiségi meghatározására készített egy általuk reflektométernek nevezett készüléket, amelyekkel mért eredményeiket összevetették HPLC-s mérésekkel, és jó egyezést találtak.

Annak ellenére, hogy minden színezék rendelkezik a látható spektrumtartományban jellegzetes abszorpciós sávval, a hagyományos spektrofotometria és színmérés statisztikai módszerek nélkül, csak akkor alkalmazható eredményesen, ha csak egyetlen színező anyag van jelen az élelmiszerekben (YOSHIOKA és ICHIHASHI 2008, HAJIMAHMOODI et al. 2008).

### 3. Anyag és módszer

#### 3.1 A vizsgált anyagok és a mérési körülmények

A vizsgált minták lényegében két nagy csoportba sorolhatók, egyrészt a betanint, vagy neokokcint tartalmazó kalibráló porminták sorozatára, másrészt az ugyanezen színezékeket különböző mennyiségben tartalmazó pezsgőtablettákra. Mindkét mintasorozat a színezékek mellett vitaminokat, ásványi sókat és egyéb komponenseket is tartalmazott.

A betanint tartalmazó porminták színezéktartalma 1, 2, 3, 4, 5 és 6 m/m% volt, a neokokcint tartalmazó mintasor pedig 0,005; 0,01; 0,015 0,02; 0,03 0,04 és 0,05 m/m%-os mintákból állt.

Az előzőekben felsorolt mintasorozatokból színméréssel és fotoakusztikus spektroszkópiával a kalibrációs görbéket hoztuk létre. Mindkét mintasorozaton három-három párhuzamos független mérést hajtottunk végre színméréssel. A fotoakusztikus méréseknél minimum három, de helyenként hat, illetve tíz mérést is végeztünk a szórások ellenőrzése miatt.

A keverési folyamatok vizsgálatát két próbagyártásból származó mintasorozaton végeztük el. Ez azt jelenti, hogy a PEZ gyárban a termékek gyártása során az egyes komponenseket az előírt mennyiségben, nagy tételben egy kúpos keverőbe öntik, majd ezt követően 45 percig keverik. Egy adott időponthoz tartozó keveredés mértékének a megállapításához, leállítva a keverést, a keverő különböző pontjaiból vettünk mintákat. Az egyik mintasorozat a 3 m/m%-os betanin, a másik pedig a 0,05 m/m%--os neokokcin tartalmú táplálékkiegészítő gyártási folyamatából (keveréséből) származott. A mintákat betanin próbagyártásából 1, 3, 6, 10, 15, 20 és 25, a neokokcinnál pedig 1, 3, 6, 10, 15, 18, 20 és 25 percnyi keverés után vettünk. A próbagyártásokból származó mintákon 3-3 párhuzamos színmerést, illetve fotoakusztikus mérést végeztünk.

Színméréskor a henger alakú kvarcüveg mintatartót körülbelül 0,5 cm vastagságban töltöttük fel a mintával, majd a mintát fehér etalonnal fedtük le. A fotoakusztikus vizsgálatoknál a félgömb alakú mintatartót körülbelül 0,5 cm vastagságban töltöttük fel a mintával, ami kb. 0,25 cm<sup>3</sup> mintamennyiséget jelent. A mérések között a mintákat simítózáras önzáró tasakban napfénytől védve, száraz, hűvös helyen tároltuk.

## 3.2 A műszeres színmérés (kolorimetria)

### 3.2.1 A színmérés a CIELab rendszerben

A fizikában 380-780 nm hullámhosszúságú elektromágneses sugárzást színnek nevezzük. A szín fiziológiai értelemben a szemünkben kiváltott ingert, pszichológiai értelemben ennek az ingernek a hatására keletkező érzetet jelenti.

Színmérés vagy kolorimetria a színek objektív mérésével foglalkozó területe a fizikának. Az ipari gyakorlatban hosszú ideig csak szemmel vizsgálták a színt, ám ezt a szubjektív módszert számos iparágban (így a textiliparban, a kozmetikai iparban, majd később élelmiszeriparban is) egyre inkább felváltotta, illetve felváltja az objektív színmérő műszerek alkalmazása.

A színek mérésére kezdetben a 700 nm hullámhosszúságú piros (R), az 546,1 nm hullámhosszúságú zöld (G) és a 435,8 nm hullámhosszúságú kék (B) valódi alapszíningereket használták. (LUKÁCS, 1982).

A színmérő rendszerek összehangolására létrehozott a Nemzetközi Világítástechnikai Bizottság (CIE: Commission Internationale de l'Eclairage) 1931-ben létrehozta az additív színkeverésen alapuló új CIE 1931 vagy CIE XYZ színrendszert. (CIE, 2004)

Itt a valódi alapszíningerek helyett, virtuális vörös (X), zöld (Y) és kék (Z) alap fényingereket választottak. Az alap fényingerek a valódi színingerek lineáris kombinációjaként értelmezhetők.

A színingerek additív keverése során különböző fények egyszerre, vagy egymás után gyorsan belépnek a szembe, így az észlelő nem tudja őket szétválasztani, és a két színes fény keveréke egy új, harmadik színt eredményez (LUKÁCS, 1982).

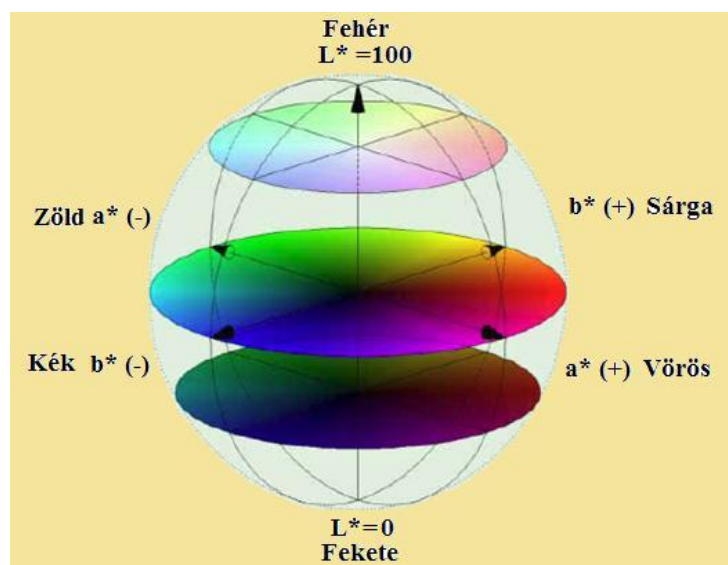
A színingerek additív keverésének tulajdonságait a **Grassmann- törvények** írják le:

1. A színinger jellemzők (a redukált színérzéklet) meghatározására három független változó szükséges és elegendő.
2. Az additív színinger keverés szempontjából a színingerek színinger jellemzői számítanak és nem a színingerek spektrális összetétele.
3. Ha a színingerek additív színinger keverésben egy vagy több összetevőt folyamatosan változtatnak, az eredményül kapott színinger jellemzők is folyamatosan változnak.

Nemzetközi Világítástechnikai Bizottság 1976-ban vezette be a CIE XYZ helyett a CIE 1976, vagy CIELab rendszert, ami manapság legáltalánosabban használt, hazánkban pedig szabványosan elfogadott színrendszer.

A CIELab rendszer minden színpontot (színt) egy háromdimenziójú színtérben helyez el, és a pontokat a koordinátaikkal ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) jellemzi. A CIELab színtér ellentétes színpárok rendszerén alapul. Az  $L^*$  a minták világosságát határozza meg. Értéke a feketétől ( $L^*=0$ ) a fehérig ( $L^*=100$ ) változhat. Az  $a^*$  színelőjele a piros-zöld, a  $b^*$  a kék-sárga tartományon belüli elhelyezkedést írja le.

Ha  $0 \leq a^*$  akkor a minta az  $a^*$  tengely vörös, ha  $a^* \leq 0$ , akkor a zöld síkján helyezkedik el. Ha  $0 \leq b^*$  akkor a minta a  $b^*$  tengely sárga, ha  $b^* \leq 0$ , akkor a kék síkján helyezkedik el (LUKÁCS, 1982).



3. ábra: A főbb színelőjelek ábrázolása koordináta rendszerben

Az alap színelőjelekből további származtatott színjellemzőket képezhetünk. Ezek közül legfontosabb a színtelítettség, a színezeti szög és a teljes színinger különbség.

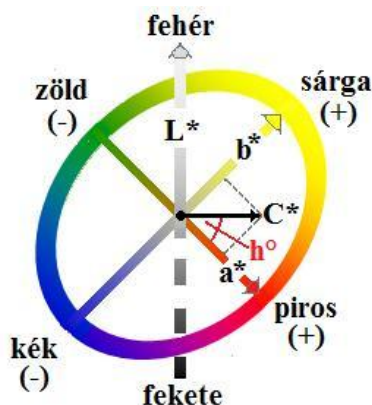
A **színtelítettség**, vagy más néven króma ( $C^*_{ab}$ ) a színpontnak az  $L^*$  tengelytől való távolsága, vagyis az  $a^*$  és  $b^*$  befogók által meghatározott derékszögű háromszög átfogójával egyenlő.

$$\Delta C^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

A **színezeti szög**, vagy más néven hue-index ( $h^{\circ}_{ab}$ ) a színvektor vörös iránytól való elforgatásának mértékét jelenti a színtérben.

$$h^{\circ}_{ab} = \arctg \frac{b^*}{a^*}$$

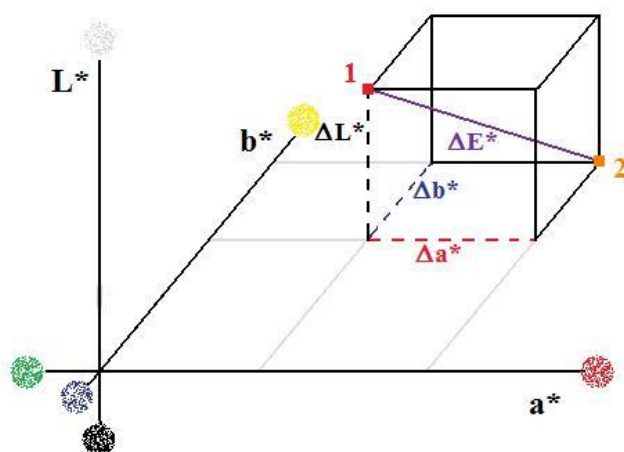
A következő ábra a színtelítettség és a színezeti szög meghatározását mutatja be a színtérben:



4. ábra: A színtelítettség és a színezeti szög szemléletes ábrázolása a színtérben.

**Teljes színínger különbségnek** ( $\Delta E^*$ ) nevezzük a színtérben értelmezett két színpont közötti térbeli távolságot. Szemléletesen a teljes színínger különbség a  $\Delta L^*$ , a  $\Delta a^*$  és a  $\Delta b^*$  egyenesek által alkotott téglatest testátlójának hosszával egyenlő (5. ábra). Kiszámításához a térbeli Pithagorasz- tételt használjuk (LUKÁCS, 1982):

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$



5. ábra: A teljes színínger különbség szemléletes ábrázolása a színtérben

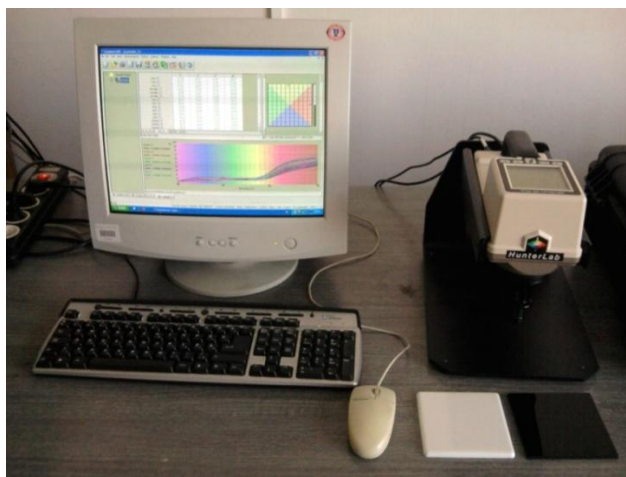
A teljes színínger különbség meghatározása lehetőséget teremt, az objektív (műszeres) és a szubjektív (vizuális) színmérés összehasonlítására. A következő táblázat (2. táblázat) ezek kapcsolatát mutatja be:

*2. táblázat: A vizuális színérzékelés és a teljes színínger különbség kapcsolata*

| $\Delta E^*$              | 0-0,5           | 0,5-1,5          | 1,5-3       | 3-6         | 6-12 |
|---------------------------|-----------------|------------------|-------------|-------------|------|
| szemmel látható különbség | nem észrevehető | alig észrevehető | észrevehető | jól látható | nagy |

### 3.2.2 A HunterLab MiniScan XE Plus típusú reflexiós spektrokoloriméter

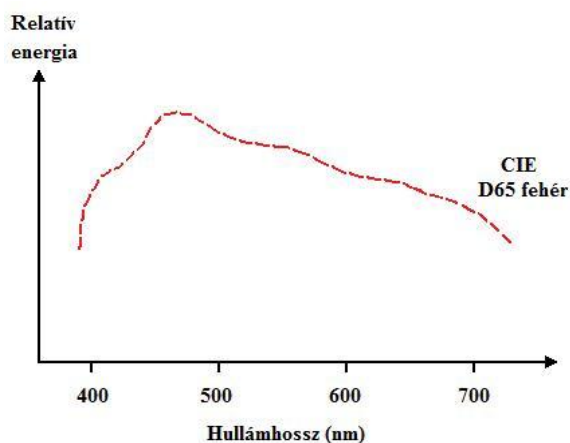
A vizsgálatainkhoz egy HunterLab MiniScan XE Plus típusú színmérőt használtunk, amely laboratóriumi és mobil mérésekre is alkalmas.



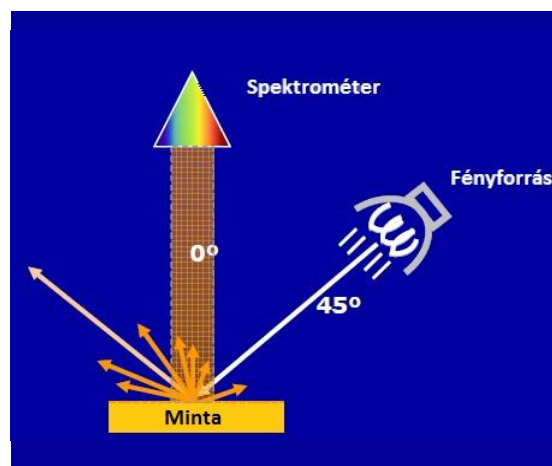
6. ábra: A vizsgálatokhoz használt HunterLab MiniScan XE Plus típusú színmérő készülék, a kalibráláshoz szükséges fekete és fehér etalonokkal

A CIE ajánlásokat tett a fényforrások standardizálására és a mérőgeometriára. Mérőgeometriának a vizsgált minta felületének megvilágítási szögét, valamint az észlelés irányát nevezzük együttesen.

A méréseket CIE D65-ös xenonlámpa megvilágítással (7. ábra), és szabványos 45/0°-os mérőgeometriával végeztük (8. ábra). Ez az jelenti, hogy a mintára eső fény diffúz megvilágítást hoz létre; míg a visszavert fény 0 fokos szögben, vagyis merőlegesen verődik vissza a vizsgált minta felületéről.



7. ábra: A CIE D65 jelzésű fényforrás relatív spektrális energia eloszlása



8. ábra: A HunterLab MiniScan XE Plus színmérő mérőgeometriája

A készüléket a mérési sorozat megkezdése előtt a gyártó által hitelesített fekete, illetve fehér etalonokkal kalibráljuk.

A por minták különösebb minta előkészítést nem igényelnek, a mintatartó edényt egyenletes kb. 0,5-1 cm vastag réteggel feltöltjük, majd egy fehér színű lapot helyezünk a minta tetejére. A méréshez a külső fényt ki kell zárni, ezért egy fekete színű pohárral letakarjuk a mintatartót.

A készülék a különböző szabványok által definiált CIE színekoordinátákat ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h^\circ$ , X, Y, Z) közvetlenül meghatározza, illetve alkalmas arra, hogy a vizsgált minta reflexiós spektrumát a 400-700 nm intervallumban 10 nm-enként mért adatokból felrajzolja.

A Miniscan XE Plus színmérő előnyei közé tartozik, hogy hordozható, és számítógépen keresztül is működtethető az EasyMatch QC vezérlő szoftver révén.

### 3.3 Fotoakusztikus spektroszkópia

#### 3.3.1 A fotoakusztikus spektroszkópia összehasonlítása más módszerekkel

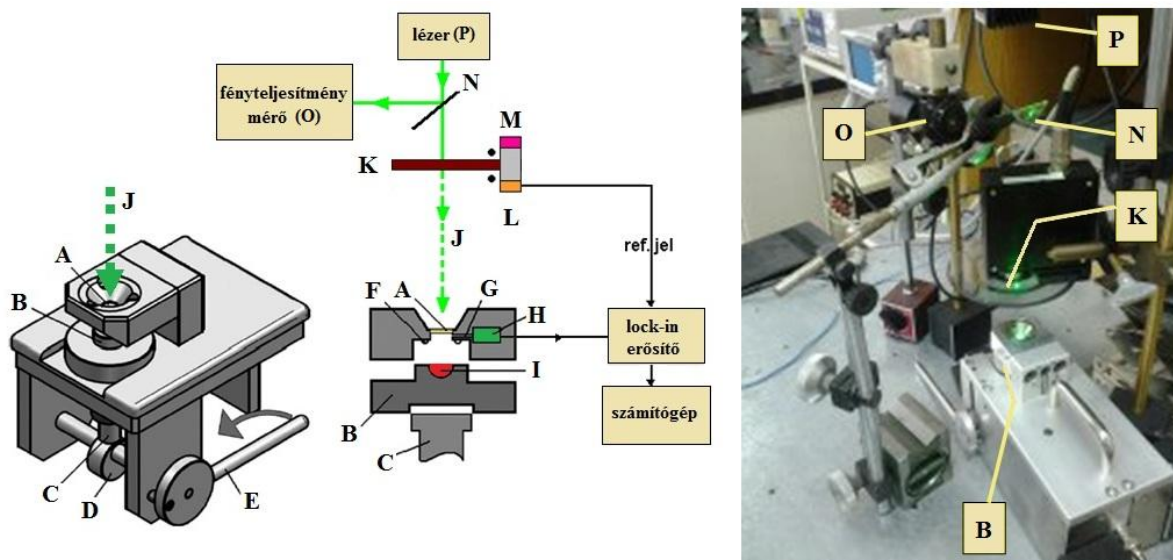
Az élelmiszervizsgálatokban a hagyományos spektrofotometria, a gázkromatográfia, továbbá a nagyfelbontású folyadékkromatográfia (HPLC) mellett, bizonyos területeken, a fotoakusztikus spektroszkópia is igen hasznos kiegészítő eljárássá fejlődött ki.

A fotoakusztikus spektroszkópia az alábbi főbb előnyökkel rendelkezik.

- a.)** A hagyományos módszerekkel szemben, nem igényel extrakciós eljárásokat. Nem átlátszó (opak) minták, valamint porok, gélek, diszperz rendszerek minden előkészítés nélkül vizsgálhatók.
- b.)** Roncsolásmentes módszer.
- c.)** A fotoakusztikus spektroszkópiai vizsgálat csak nagyon kevés anyagmennyiséget igényel.
- d.)** A beérkező fény intenzitása tág határok között egyenesen arányos a mért jellel.
- e.)** Míg kis koncentrációk esetén a gyenge abszorpció miatt a klasszikus fényabszorpciós módszerrel (spektrofotometriával) megfigyelhető intenzitáscsökkenés nehezen mérhető, addig a fotoakusztikus jel a koncentráción kívül a fényintenzitással is arányos, ezért intenzív fényforrás (lézer) alkalmazásával a jel nagysága jelentősen növelhető. A gerjesztő intenzitás és az akusztikus jel közötti kapcsolat miatt, kis koncentrációknál, hatékonyabban alkalmazható egy olyan fogás, amely az abszorpciós megfigyeléseknél is szokásos. Arról van szó, hogy tükrök megfelelő elhelyezésével a gerjesztő fényt többször átfuttatjuk az abszorpciós cellán, ami által az abszorpciót megsokszorozzuk. Ezzel az érzékenység két nagyságrenddel növelhető. Ezt a hatást látványosan kihasználták a levegőben levő szennyező anyagok kimutatására, nagyon kis koncentrációk esetében is (KREUZER et al. 1972).
- f.)** További előnye a módszernek, hogy a fény szaggatási frekvenciájának változtatásával a jelet a minta változó vastagságú felületi rétegéből kapva roncsolásmentes belső vizsgálatot végezhetünk (DÓKA, 1993).
- g.)** A fotoakusztikus módszer gáz, folyadék és szilárd halmazállapotú mintákhoz is használható
- h.)** A fotoakusztikus rendszer kiépítése a kromatográfias nagyműszerek árának töredékébe kerül és működési költsége is nagyságrendekkel kisebb, mint a nagyműszeres módszereké.

### 3.3.2 A házilag épített fotoakusztikus rendszer felépítése és használatának bemutatása

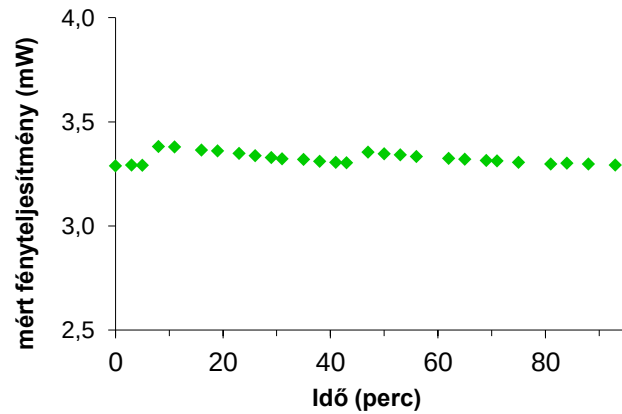
PA rendszer a mintában elnyelődő abszorbeált fényenergia hangenergiává (akusztikus hullámmá) alakuló részét méri, mikrofon segítségével. A fotoakusztikus rendszerek vázlatos elrendezését, illetve az általunk használt elrendezés fotóját a 9. ábra mutatja be.



9. ábra: A fotoakusztikus rendszer sematikus ábrája, illetve az általunk használt fotoakusztikus spektrofotométer fotója

A: átlátszó kvarcüveg; B: mintatartó; C: fém rúd; D: excentrikus kerék; E: mintatartó emelőkar;  
F: O - gyűrű; G: kapilláris cső; H: mikrofon; I: minta; J: modulált lézer fény; K: modulátor; L:  
fotodióda; M: LED; N: nyalábosztó; O: fénytelsítmény mérő; P: lézer  
(DÓKA et al. 2011)

Fényforrásként egy diódalézert használtunk (Típusa: Roithners, CW532-04-30). Az alábbi 10. ábra bal oldali képe a lézert és tápegységét mutatja. A lézer hullámhossza 532 nm, névleges teljesítménye 30 mW. A valódi teljesítmény minimuma 33,0 mW, maximuma 34,4 mW, az átlagos teljesítménye pedig 33,5 mW. A lézer stabilitása  $\pm 2,37\%$ . Ezt a adatot saját vizsgálatokkal is megerősítettük. Vizsgálatunknál a lézerből kilépő fény körülbelül 10%-át - egy üveglapot nyalábosztóként alkalmazva - egy fénytelsítmény mérőre továbbítottuk, és másfél órán át mértük a lézer stabilitását. A mérések átlaga 3,325 mW volt, a relatív szórás pedig 0,81%. A 10. ábra jobboldalán a lézer teljesítményének stabilitás vizsgálata látható. Ezek alapján a lézer teljesítményét gyakorlatilag állandónak tekintettük.



10. ábra: A fotoakusztikus mérésekhez használt diódalézer és tápegysége, illetve a lézer stabilitása az idő függvényében

A lézerből kilépő fénynyalábot egy, a 11. ábrán látható mechanikus fénymodulátorral szaggattuk meg (Típusa: HMS Light Beam Chopper 220). A fényszaggatás frekvenciája 23 Hz volt.



11. ábra: A mechanikus fénymodulátor vezérlő egysége és a szaggató tárcsa

A beérkező fény stabilitásának ellenőrzésére egy, a 12. ábrán látható fényteltjesítmény mérőt (Típusa: LASER INSTRUMENTATION Ltd. Modell, 5272 típusú) alkalmaztunk úgy, hogy a fényszaggatás előtti pozícióba egy nyalábosztót (üveglapot) rögzítettünk, ami a beeső fény kb. 10 %-át a fényteltjesítmény mérőre továbbította.



12. ábra: A fényteltjesítmény mérő

A fotoakusztikus spektroszkópia technikájának legkritikusabb pontja a mérőcella kivitelezése, mivel a berendezés akusztikai jellemzőit döntően ez folyásolja be. A szokásos megoldásban ez egy kisméretű ( $1-2\text{ cm}^3$ ) zárt kamra, amelybe a modulált fénysugár egy ablakon keresztül jut be a mintára.

Mivel a kamra falán elnyelődött fény zajt okoz, ezért általában nagy hő tehetetlenségű, vagy kis fényelnyelésű (abszorpciójú) anyagból, például polírozott alumíniumból, kvarcból vagy - mint esetünkben is-, polírozott rozsdamentes acélból készítik. Így az ún. koherens jel, amikor az üres (minta nélküli) kamra jelét mérjük, nagyon kicsi marad.

Az ablak anyagának szintén nagyon kis abszorpciójának kell lennie, lehetőleg eliminálni kell az ablak által okozott jelösszetevőt az előzőekben ismertetett ok miatt

Mivel a kamra falára vagy ablakára ráakódott szennyeződések is nem kívánatos jelet okozhatnak, ezért a könnyen tisztíthatónak kell lennie. Bár általában a fémből készült kamráknál ez problémát okoz, ám az általunk használt kamra polírozott felszíne nagyon jól tisztítható.

A kamra térfogatát általában úgy szokták megválasztani, hogy mérete a levegőben mérhető termikus diffúziós hosszánál egy nagyságrenddel nagyobb legyen, de ugyanakkor törekedni kell arra is, hogy a térfogat minél kisebb legyen, mivel a fotoakusztikus jel a térfogattal fordítva arányos.

A mérésekhez egy hengeres 50 mm átmérőjű és 20 mm magasságú polírozott acél mintatartó kamrát használtunk, amelynek felső részén a minták részére egy 5 mm mély és 10 mm átmérőjű félgömb volt kiképezve. A kis kamraméretnek miatt egészen kevés anyagmennyiség (kb.  $0,25\text{ cm}^3$ ) is elegendő volt a jel keltésére.

A mintatartó peremét egy excenter tengely mechanikusan egy tömítő O gyűrűhöz zárta, úgy, hogy a mintatartó és a kamra ablaka között egy 2 mm-es üreg maradt, amely a kamra légterét adja.

A kamrához egy 3 mm hosszú és kb.  $500\text{ }\mu\text{m}$  belső átmérőjű kapillárison keresztül egy Sennheiser KE 4-211-2 típusú mikrofont csatlakoztattunk. Fontos, hogy a mikrofon kisméretű legyen, mert csak így maradhat kicsi a cella térfogata is. A mikrofon tápfeszültségét minielelem (AAA) szolgáltatatta. Emiatt a fotoakusztikus cella háttér jele független volt a hálózati feszültség ingadozásaitól.

A detektálási folyamat a fotoakusztikus cellában a következők szerint történik:

A mintára beeső fénysugár a minta abszorpciós tényezőitől függő mértékben abszorbeálódik, amely energiának egy része nemsugárzásos folyamatok során hővé alakul. A minta felülete és a környező gáz (rendszerint levegő) hőmérséklete is növekszik a hővezetés miatt. A hőmérsékletnövekedés pedig a lezárt kamrában nyomásnövekedéshez vezet.

Ha a mintára szaggatott fénysugár érkezik, akkor az abszorpció és ennek következtében a nyomásváltozás is a szaggatás frekvenciájával azonos frekvenciájú lesz. Ezt a nyomásingadozást - amennyiben a szaggatás a hangfrekvenciás tartományba esik - a kamrához csatlakozó mikrofon érzékeli, és elektromos jellé alakítja. A mikrofon jelét fotoakusztikus jelnek, a fotoakusztikus jelnek a beeső fény hullámhosszától való függését pedig fotoakusztikus spektrumnak nevezzük.

A jel keletkezésének leírásából egyrészt következik, hogy a PA jel részben a minta abszorpciós tulajdonságait, részben pedig a termikus tulajdonságait tartalmazza (ROSENCWAIG, 1980).

A fotoakusztikus jel kialakulásának elméleti megközelítésére leggyakrabban – a szilárd minták esetére kifejlesztett – alkalmazott modell, az 1970-es években a Rosencwaig és Gersho által leírt modell (ROSENCWAIG és GERSHO, 1976).

Alkalmazva a Beer-Lambert törvényt egy  $I_0$  intenzitású fénynyalábra és egy  $\beta$  abszorpciós együtthatójú közegre az intenzitás csökkenésére a  $dI = -\beta I_0 dx$  összefüggésből egy  $x$  távolság megtételét követően az intenzitásra a  $I = I_0 e^{-\beta x}$  összefüggés adódik. Tételezzük fel, hogy a nyalábot  $\omega$  körfrekvenciával szaggatjuk meg. Ekkor a mintára beérkező fényintenzitás:

$$I' = \frac{1}{2} I (1 - \cos \omega t)$$

A mintának és az azt körülvevő gáznak is kell elégítenie a hődiffúziós egyenletet, amely a mintára a következőképpen írható fel:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\beta \sigma_{rt} I'}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\beta \sigma_{rt} I_0}{2k} e^{-\beta x} (1 - \cos \omega t)$$

Ahol  $\sigma_{rt}$  a sugárzás nélküli átmenetek valószínűségét jelenti, míg  $\alpha = \kappa / (\rho c)$  a minta hődiffúziós együtthatója, amelyben  $\kappa$  a minta hővezetési tényezője,  $\rho$  a sűrűsége és  $c$  a fajlagos hőkapacitása.

Rosencwaig és Gersho meghatározták a környezet hőmérsékletének helytől és időtől való függését:

$$T^{ac}(x,t) = e^{-ax} [\theta_1 \cos(\omega t + ax) - \theta_2 \sin(\omega t + ax)]$$

ahol  $\Theta = \Theta_1 + i\Theta_2$  a komplex hőmérséklet amplitúdó és

$$a = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$$

a hődiffúziós együttható.

A fenti egyenlet egy, a mintát körülvevő közeg felé terjedő periodikus hőmérsékleti hullámot ír le. Ezen hőmérsékleti hullámok hozzák létre a nyomásingadozásokat a zárt kamrában és detektálhatók mikrofon segítségével. Mivel a hőmérsékleti hullámok  $e^{-ax}$  faktorial csillapodnak, ezért az érzékelőt célszerű a

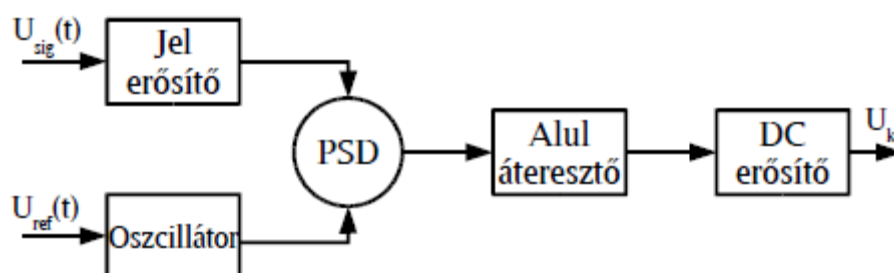
$$\mu = \frac{1}{a} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$$

termikus diffúziós hosszban belül elhelyezni annak érdekében, hogy a maximális mérhető jelet kapjuk.

A nemkívánatos külső illetve kisfrekvenciájú zajok csökkentésére a kamra - mikrofon rendszert egy fémházba építettük, amely egy elektromos szigetelést is jelentett.

A kamrába beépített mikrofon jelét fázisérzékeny erősítőre vittük. A fázis érzékeny erősítő, vagy más néven lock-in erősítő lehetővé teszi, hogy a viszonylag nagy háttérzajjal terhelt mért jelből is jó jel/zaj viszonyú eredményeket kapunk.

A lock-in elnevezés az összezární, rázární szavakból ered, amely az erősítő működési elvéből következik, ugyanis ilyenkor az erősítőt mintegy összekapcsoljuk az erősítendő frekvenciával, így ki tudjuk zárni a többi zavart okozó jelet. A lock-in elv lényege, hogy egy adott frekvenciájú (szinuszos) jelet önmagával megszorozva egy kétszeres frekvenciájú jelet kapunk, amelynek középértéke függ az összeszorozott jelek közötti fáziskülönbségtől. A szorzat középértéke akkor sem változik, ha az egyik szorzandó jel egyéb más frekvencia komponenseket (pl. zajokat) is tartalmaz, így tehát kiszűrhető a zavarokkal terhelt jelből a mérendő jel. Az alábbi ábra (13. ábra) egy fázisérzékeny erősítő vázlatos működését mutatja.



13. ábra: A fázisérzékeny erősítő vázlatos működése

A modulálni kívánt mérendő jelbemenetet ( $U_{sig}(t)$ ), egy jelerősítő követi, amely esetenként szűrővel van ellátva. Szinuszos (általában négyzetes formájú) referencia jelbemenetet ( $U_{ref}(t)$ ) fáziseltoló oszcillátor követi, amelyek a referencia és a mérendő jel összehangolásához szükségesek.

PSD (Phase Sensitive Detector) egység, ami egy multiplikátor, azaz szorzást végző egység, amely a bemeneti jelet a referencia jellel összeszorozza.

A PSD jelét egy aluláteresztő szűrő dolgozza fel, melynek időállandója előre beállítható, a több jelperiódus időbeli átlagolásának elvégzéséhez.

Az aluláteresztő szűrőből jövő jel erősítését egy egyenfeszültségű kisfrekvenciás erősítővel végezzük el, amelyről levehetjük végül a lock-in által előállított kimeneti jelet ( $U_{ki}$ ).

A két bemeneti jelet egymással összeszorozzuk, és végül egy aluláteresztő szűrőbe vezetjük. A lock-in erősítő tehát a mért és a referencia jel közötti kereszt korrelációt számítja ki, egy állandó fáziseltolás esetén ( $\Delta\varphi$ ). A keresztkorreláció különböző frekvenciájú jelek esetén 0. Ha tehát a referencia jel frekvenciája és a mért jel frekvenciái különbözőek, akkor a lock-in erősítő semmilyen kimeneti jelet nem eredményez. Csak azonos frekvenciák esetén eredményez a keresztkorreláció egy végtelen értéket, és ezáltal a lock-in egy véges kimeneti jelet. A referenciajel megfelelő frekvenciájának kiválasztásával a kívánt komponenseket a mérőjelből kiszűrhetjük. A referencia jelet ezért minden esetben a mérő jelhez rögzítjük (állítjuk be).

A lock-in erősítő a kimeneti jelen egy egyenfeszültséget biztosít. Ez az egyenfeszültség arányos a következőkkel:

- a bemeneti feszültséggel
- a bemeneti-, és a referencia jel közötti fáziseltolás koszinuszával.

A kimeneti feszültség a következőképpen adódik:

$$U_{out}(t) = \frac{1}{t} \int_{t-T}^t ds \sin[2\pi f_{ref} s + \Delta\varphi] U_{in}(s)$$

Ha a bemeneti jel ( $U_{in}$ ) ugyancsak szinuszos formában modulált, akkor a kimeneti jelhez egy elegendően nagy integrálási idő adódik  $T$ :

$$U_{out}(t) \approx U_{in} \cos(\Delta\varphi)$$

Amennyiben a referenciajel és a mérőjel fázisban vannak egymással ( $\Delta\varphi=0$ ), akkor a lock-in erősítő által létrehozott kimeneti jel maximális. Amennyiben a fáziseltolás  $90^\circ$  akkor a kimeneti jel 0.

Ha a lock-in erősítő átviteli frekvenciatartományait vizsgáljuk, akkor a referencia frekvencia egy sávszűrőnek felel meg, amelynek sáv szélessége az erősítőn beállított integrálási idővel fordítottan arányos. Mindez azt is jelenti, hogy azok a zavaró jelek (zajok), amelyeknek frekvenciája ezen a sáv szélességen belül van a kimeneti jel jel/zaj viszonyát rontják.

Létezik egyfázisú és kétfázisú lock-in erősítő. A kétfázisú erősítők a kimeneti jelet két különböző fáziseltolással határozzák meg, amelyek rendszerint  $90^\circ$ -kal térnek el egymástól.

Vizsgálatainkhoz az 14. ábrán látható SR-530 típusú kétszatornás fázisérzékeny erősítőt alkalmaztunk.



14. ábra: Kétszatornás Stanford SR530 típusú lock-in erősítő

A lock-in erősítőt egy soros porton (RS-232) keresztül számítógéppel kötöttük össze, amely a mérést vezérelte és az adatgyűjtést, majd a feldolgozást végezte.

### 3.4 A vizsgálatok célkitűzései

Fő célunk az volt, hogy a táplálékkiegészítőkben található színezőanyag/ok mennyiségét optikai módszerek segítségével határozzuk meg. A kapott eredményeket fel kívántuk használni ezen termékek (cukorkák, pezsgőtabletták) gyártástechnológiájának – pontosabban, a préselés előtti keverési folyamatának -, optimalizálására.

Első lépésként összefüggéseket - kalibrációs görbéket-, alkottunk a pezsgőtabletták színezőanyag-tartalma és a reflexiós spektrokoloriméterrel mért CIE színkoordináták között. Ugyancsak kalibrációs görbéket készítettünk a színezőanyag tartalom és az 532 nm-en mért fotoakusztikus jel felhasználásával.

A gyártási folyamat optimalizálásakor abból az alapfeltevésből indultunk ki, hogy a keverés akkor tekinthető optimálisnak, ha a művelet további folytatása már az összetevők eloszlásán, és így a színezőanyagok koncentrációján nem változtat. A termékek készítése során az összetevőket a préselés előtt 45 percig keverik. Ezt az időt szerettük volna a lehető legrövidebbre csökkenteni.

Ehhez két keverési próbagyártást készítettünk, és egy adott időponthoz tartozó keveredés mértékének a megállapításához, leállítva a keverést, a keverő különböző pontjaiból vettünk mintákat. Felhasználva a kalibrációs összefüggéseket a mintasorok optikai vizsgálatainál, következtetni kívántunk a termék összetételére, így a homogenitására a keverési folyamat alatt. Ilyen módon, ha a két próbagyártás keverési ideje elegendően hosszú volt, akkor meg tudjuk határozni azt az időpontot, ahonnan kezdve az összetétel lényegében nem változik, így a keverési folyamat optimalizálható.

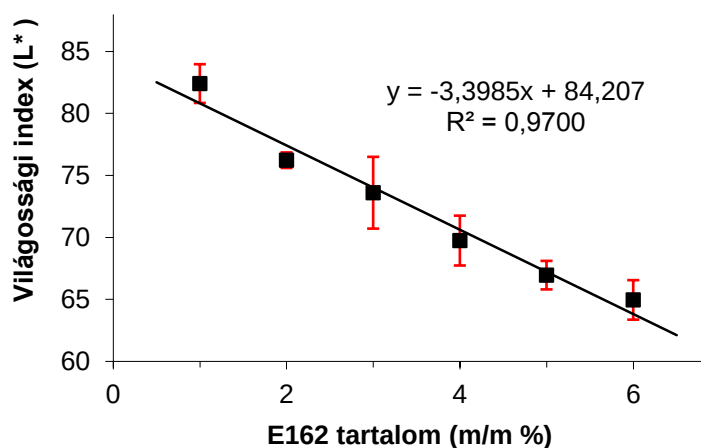
## 4. Eredmények

### 4.1 A kolorimetriai vizsgálatok eredményei

#### 4.1.1 A betanin tartalmú táplálékkiegészítők vizsgálatainak eredményei

A színmérések eredményei a por formájú betanin tartalmú mintasorozaton a következő eredményeket mutatják. A betanin tartalom és a világossági index között jó közelítéssel ( $R^2=0,9700$ ) lineáris kapcsolat van a vizsgált tartományban. A pontokra illesztett lineáris függvény alapján azt mondhatjuk, hogy 1 m/m% betanin tartalom növekedés 3,4 egységnyi csökkenést okoz a világossági indexben, azaz a minta színe sötétedik.

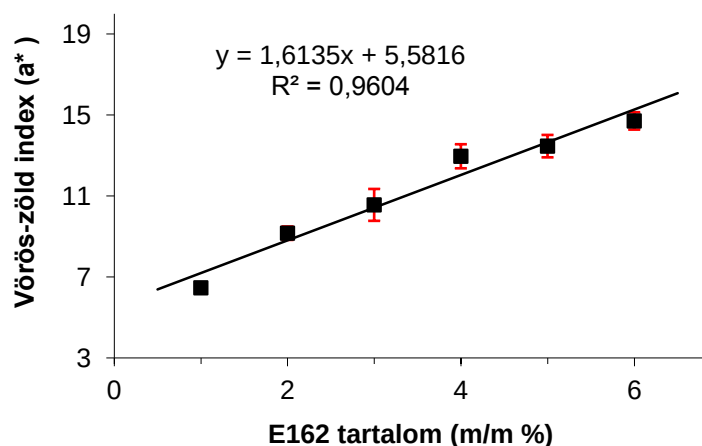
A 15. ábra mutatja az  $L^*$  színekoordinátát és az egyes mérések szórásait a betaninra (E 162) vonatkozóan.



15. ábra: A betanint tartalmazó minták  $L^*$  koordinátája a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

Mivel a vizsgált mintasorozat vörös színű színezéket, betanint tartalmaz, ezért a színmérésünk legfontosabb koordinátája a vörös-zöld színpárt jellemző színindex. A mért vörös tartalom és a betanin koncentrációja lineáris kapcsolatot eredményez a vizsgált koncentrációtartományban, viszonylag nagy determinációs koefficiens értékkel ( $R^2=0,9604$ ). Egy tömegszázalékos színezéktartalom növekedés 1,6135 növekedést jelent a vörös-zöld indexben.

A 16. ábra az  $a^*$  színekoordináta és a betanin tartalom kapcsolatát mutatja, a mérések szórásainak feltüntetésével.

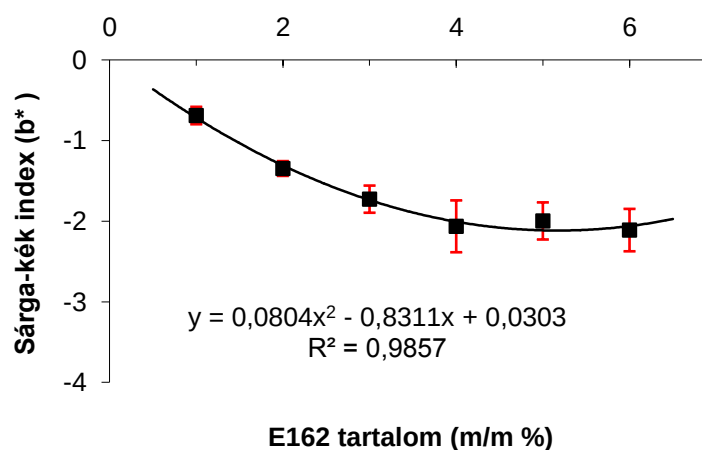


16. ábra: A betanint tartalmazó minták a\* koordinátája a színezéktartalom függvényében (n=3)

A b\* egyértékű másodfokú függvénykapcsolatot eredményez a vizsgált betanin tartalom tartományában ( $R^2=0,9857$ ). Mivel a b\* értékei negatívak, ezért a színtérben a sárga-kék tengelyen elhelyezett pontok a kék tartományban helyezkednek el.

A betanin (E 162) fő alkotói a lilás-vörös színű betacianinok, de kisebb mennyiségben sárga színű betaxantint, illetve barna színű bomlástermékeket is tartalmazhat (Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-95/45 számú előírás Az élelmiszerekben használható színezékek tisztasági követelményei). Ezek alapján feltételezhető, hogy a sárga és barna színezékek a végtermék színét lényegében nem folyásolják be.

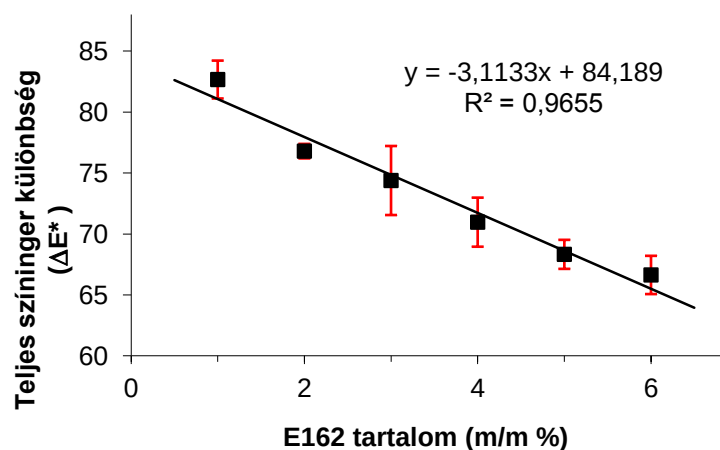
A 17. ábra a b\* érték betanin tartalom függését mutatja be.



17. ábra: A betanint tartalmazó minták b\* koordinátája a színezéktartalom függvényében (n=3)

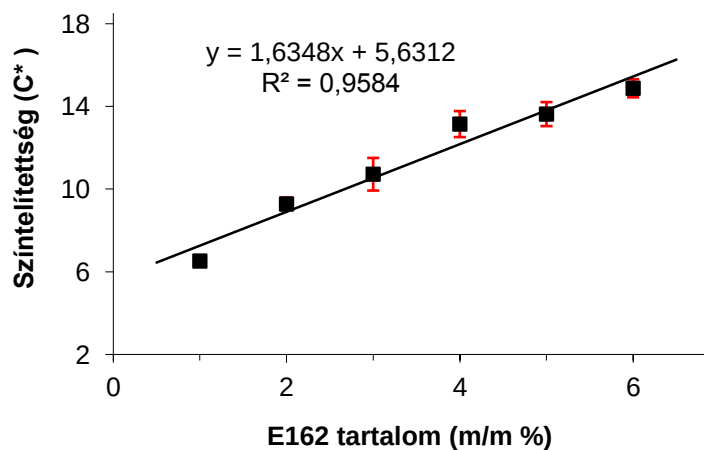
A betanin tartalom és a teljes színínger különbség között lineáris kapcsolatot találtunk a vizsgált tartományon belül ( $R^2=0,9655$ ). Vagyis egy tömegszázalék növekedés a  $\Delta E^*$ -ot 3,11 egységgel csökkenti. A 2. táblázattal kapcsolatot kerestünk az objektív és a szubjektív színmérés között. Ezen táblázat alapján azt mondhatjuk, hogy a 3,11 egység  $\Delta E^*$  változás már a szemmel jól látható színekülönbséget jelent.

A 18. ábra az  $\Delta E^*$  színekoordináta és a betanin tartalom kapcsolatát mutatja, a mérések szórásainak feltüntetésével.



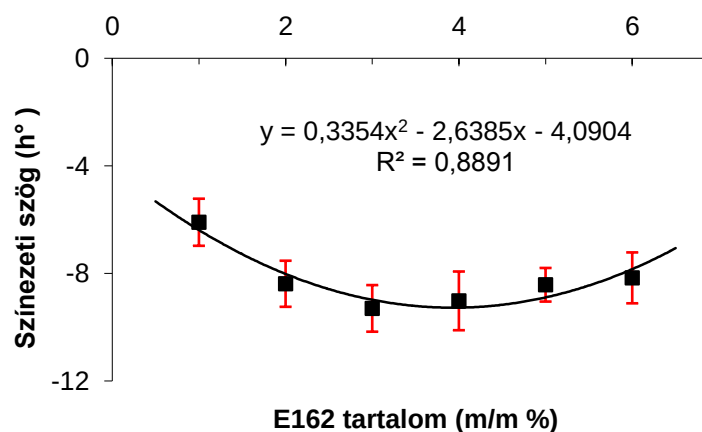
18. ábra: A betanint tartalmazó minták  $\Delta E^*$  koordinátája a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

Mivel a színtelítettség az  $a^*$  és  $b^*$  paraméterek négyzetösszegének a gyökeként értelmezhető, és a  $(b^*)^2$  pedig érdemben nem változtatja meg a négyzetösszeg eredményét ( $a^*$  egy nagyságrenddel nagyobb  $b^*$ -nál), így az  $a^*$  és a  $C^*$  között szoros kapcsolat van. A  $C^*$  színezéktartalom függése ezek alapján nem meglepő, hogy szinte teljesen megegyezik az  $a^*$  színezéktartalom függésével. A 19. ábra az  $C^*$  színekoordináta és a betanin tartalom kapcsolatát mutatja, a mérések szórásainak feltüntetésével.



19. ábra: A betanint tartalmazó minták színtelítettsége a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

A színezeti szög megadja, a színpont elhelyezkedését a vörös-zöld és kék-sárga tengelyek által alkotott derékszögű koordináta rendszerben, így a kapott  $-6 - 10^\circ$ -os színezeti szögek nagysága azt mutatja, hogy a mért pontok a kék-vörös síknegyedben a vörös tengelyhez közelebb helyezkednek el. A 20. ábra a színezeti szög és a betanin tartalom kapcsolatát mutatja, a mérések szórásainak feltüntetésével.

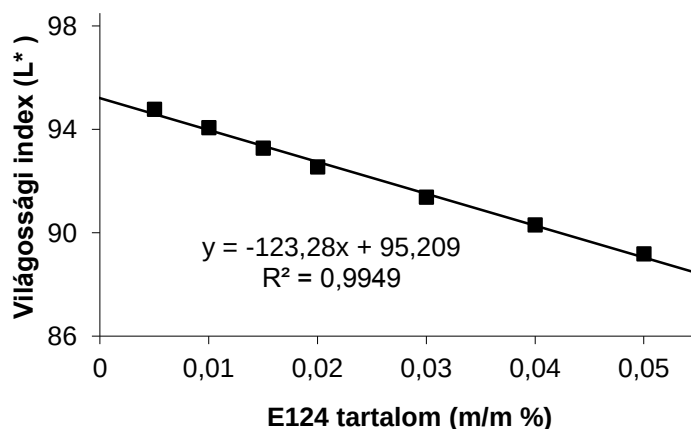


20. ábra: A betanint tartalmazó minták színezeti szöge a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

#### 4.1.2 A neokokcin tartalmú táplálékkiegészítők vizsgálatának eredményei

A színmérések eredményei a por formájú neokokcin tartalmú mintasorozaton a következő eredményeket mutatják. A neokokcin tartalom és a világossági index között jó közelítéssel ( $R^2=0,9949$ ) lineáris kapcsolat van a vizsgált tartományban. A pontokra illesztett lineáris függvény alapján azt mondhatjuk, hogy 0,01 m/m% neokokcin tartalom növekedés 1,23 egységnyi csökkenést okoz a világossági indexben, azaz a minta színe sötétedik.

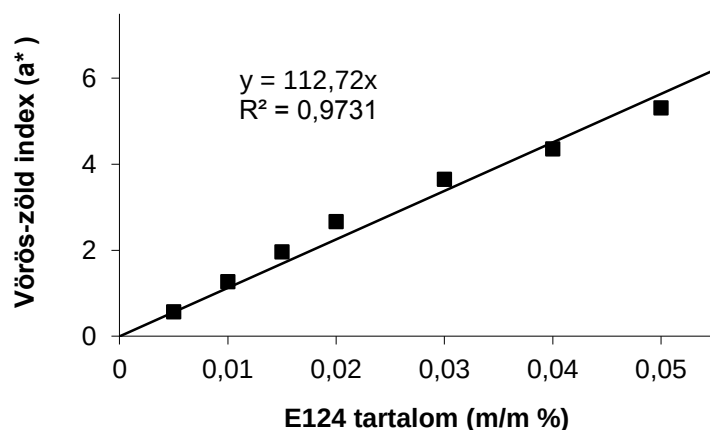
A 21. ábra mutatja az  $L^*$  színikoordinátát és az egyes mérések szórásait a neokokcinra (E 124) vonatkozóan. A mérések szórásai olyan kicsik voltak, hogy azok nem láthatók az ábrán.



21. ábra: A neokokcint tartalmazó minták  $L^*$  koordinátája a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

Mivel a vizsgált mintasorozat vörös színű színezéket, neokokcint tartalmaz, ezért a színmérésünk legfontosabb koordinátája a vörös-zöld színindex. A mért vörös tartalom és a neokokcin koncentrációja között egyenes arányosság van ( $R^2=0,9731$ ) a vizsgált tartományban. Egy század tömegszázalékos színezéktartalom növekedés 1,13 egység növekedést jelent a vörös-zöld színikoordinátában.

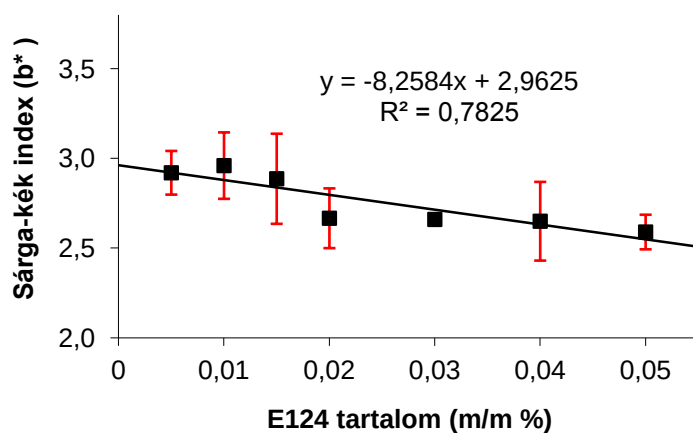
A 22. ábra az  $a^*$  színikoordináta és a neokokcin tartalom kapcsolatát mutatja. A mérések szórásai olyan kicsik voltak, hogy azok itt sem láthatók az ábrán.



22. ábra: A neokokcint tartalmazó minták  $a^*$  koordinátája a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

A  $b^*$  és a neokokcin tartalom között nem találunk egyértelmű függvénykapcsolatot a vizsgált tartományban. A legnagyobb determinációs koefficiens a lineáris illesztés adja ( $R^2=0,7825$ ). Mivel a  $b^*$  értékei pozitívak, ezért a színtérben a sárga-kék tengelyen elhelyezett pontok a sárga tartományban helyezkednek el.

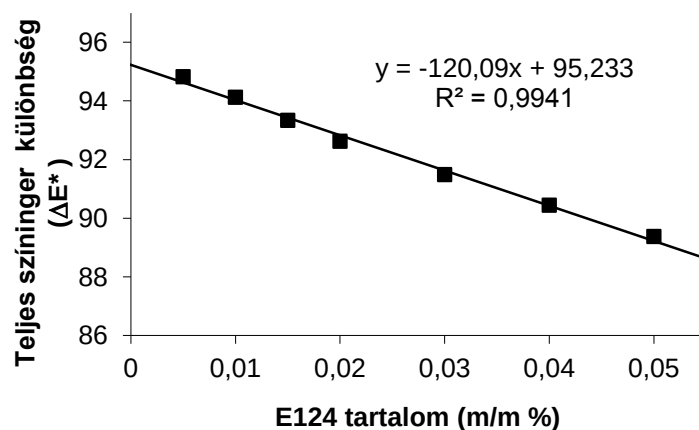
A 23. ábra a  $b^*$  érték betanin tartalom függését mutatja be a mérések szórásainak feltüntetésével.



23. ábra: A neokokcint tartalmazó minták  $b^*$  koordinátája a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

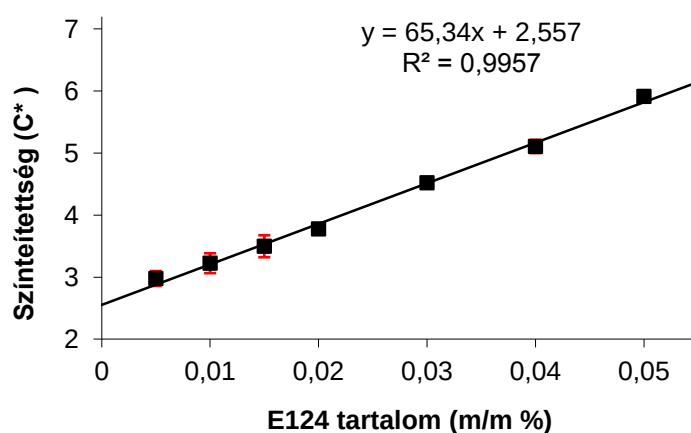
A neokokcin tartalom és a teljes színinger különbség között lineáris kapcsolatot találtunk a vizsgált tartományon belül. ( $R^2=0,9941$ ). Vagyis 0,01 tömegszázalék növekedés a  $\Delta E^*$ -ot 1,20 egységgel csökkenti. A 2. táblázat alapján azt mondhatjuk, hogy az 1,20 egység  $\Delta E^*$  változás szemmel alig észrevehető színekülönbséget jelent, tehát a mintasorozatunk két, közvetlenül egymást követő színezéktartalmú mintája közötti különbségeket, csak műszeresen tudjuk kimutatni.

A 24. ábra az  $\Delta E^*$  színkoordináta és a neokokcin tartalom kapcsolatát mutatja. A mérések szórásai olyan kicsik voltak, hogy azok nem láthatók az ábrán.



24. ábra: A neokokcint tartalmazó minták  $\Delta E^*$  koordinátája a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

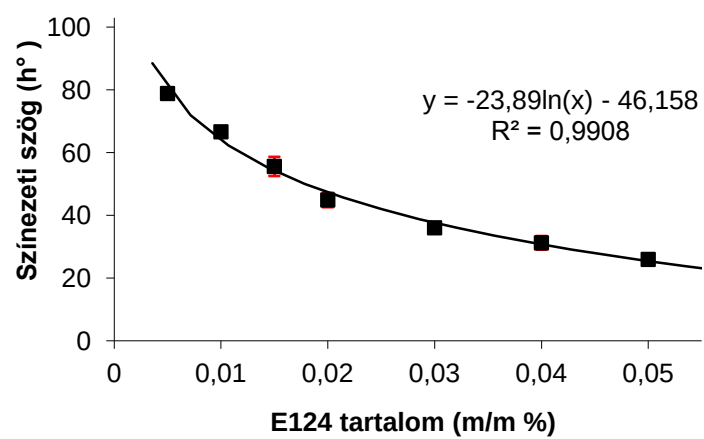
A  $C^*$  és a neokokcin színezéktartalma között lineáris összefüggést kapunk ( $R^2=0,9957$ ). A 25. ábra a színtelítettség és a neokokcin tartalom kapcsolatát mutatja, az eredmények szórásainak feltüntetésével.



25. ábra: A neokokcint tartalmazó minták színtelítettsége a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

A színezeti szög alapján a színpontok a vörös és a sárga félegyenések által alkotott síknegyedben helyezkednek el. A koncentráció növekedésével a színezeti szög logaritmikusan csökken ( $R^2=0,9908$ ) a vizsgált tartományon. Vagyis a pontok egyre jobban a vörös félegyenés felé tartanak.

A 26. ábra a színezeti szög és a neokokcin tartalom kapcsolatát mutatja, a mérések szórásainak feltüntetésével.



26. ábra: A neokokcint tartalmazó minták színezeti szöge a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

#### 4.1.3 A próbagyártásból származó betanin tartalmú táplálékkiegészítők vizsgálatának eredményei

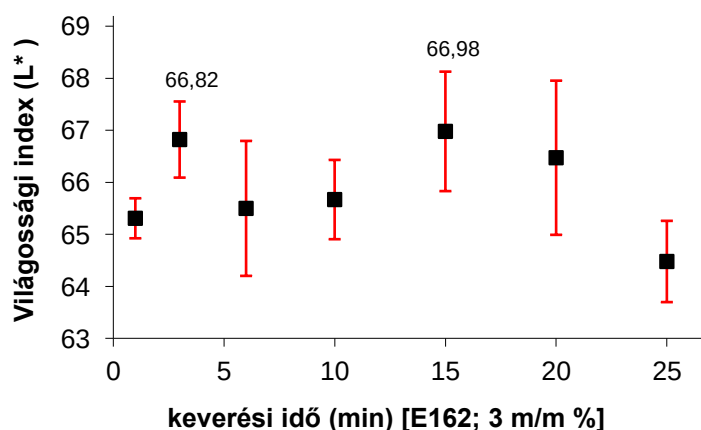
Az eddig bemutatott méréseket, a gyártási folyamat során a keverési szakaszban kivett minták vizsgálatára alkalmazzuk a továbbiakban.

A 4.1.1-es fejezetben leírt vizsgálatok közül csak  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $\Delta E^*$ , és a színezeti szög ad jó lineáris kapcsolatot a betanin tartalommal. E mérések alapján meghatároztuk a 3 m/m%-os betanin tartalmú táplálékkiegészítő várható  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $\Delta E^*$  és  $C^*$  értékeit 95%-os konfidencia intervallumon, amit a következő 3. táblázatban közlünk. A próbagyártások vizsgálatánál csak ezekre a paraméterekre fókuszálunk.

3. táblázat: A 3 m/m% betanin tartalmú minta színekoordinátáinak várható értéke 95%-os konfidencia intervallumon.

| $L^*$            | $a^*$            | $\Delta E^*$     | $C^*$            |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $73,60 \pm 7,19$ | $10,57 \pm 1,95$ | $74,38 \pm 7,03$ | $10,71 \pm 1,96$ |

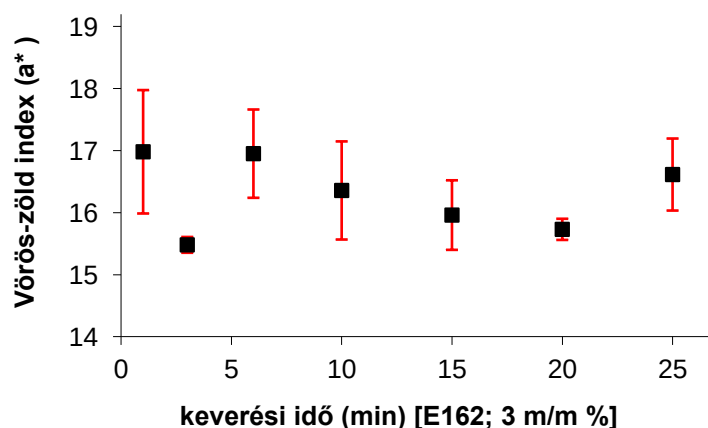
A hét névlegesen 3 m/m% betanin tartalmú minta  $L^*$  koordinátái közül a  $73,60 \pm 7,19$  intervallumba mindössze kettő (a 3. és a 15. perchez tartozó érték) esett. Az  $L^*$  értékek semmilyen analitikus trendet nem mutattak. A 27. ábra mutatja az  $L^*$  színekoordinátát a keverési idő függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



27. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 3 m/m% betanin tartalmú minták  $L^*$  koordinátája a keverési idő függvényében ( $n=3$ )

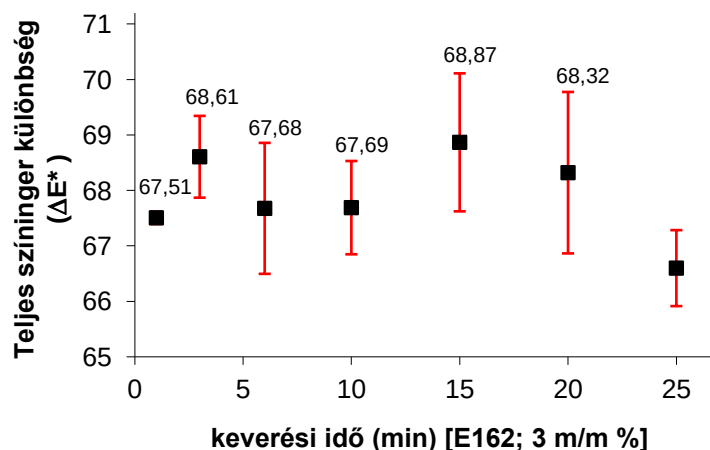
Ugyanezek a minták mértek  $a^*$  koordináták közül a  $10,57 \pm 1,95$  intervallumba egyetlen pont sem esett. A minták színezék tartalmának a kalibrációs egyenes alapján 6,5-7,0 m/m %-nak kellene lennie. Ebben az esetben sem figyelhetünk meg konvergenciát a keverési idő

növekedésével. A 28. ábra mutatja az  $a^*$  színekoordinátát a keverési idő függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



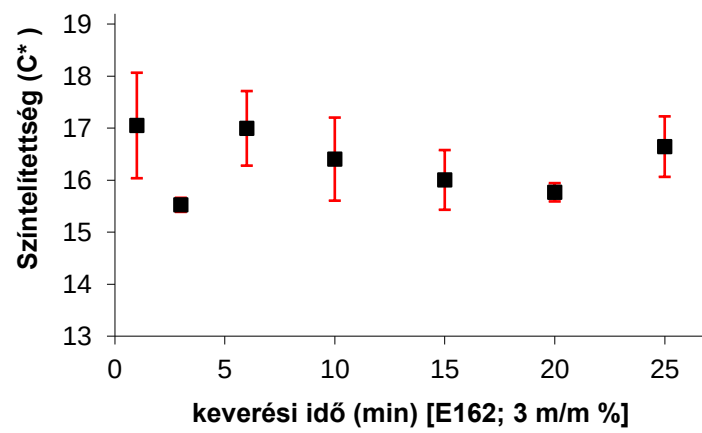
28. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 3 m/m% betanin tartalmú minták  $a^*$  koordinátája a keverési idő függvényében ( $n=3$ )

A különböző időpontokban kivett minták színei között szabad szemmel is észrevehető különbségek vannak, hiszen a  $\Delta E^*$  értéke pl. a 10 és 15 illetve a 20 és 25 perces minták között is meghaladja az 1 egységet ( $\Delta E^*_{15} - \Delta E^*_{10} = 1,18$ , illetve  $\Delta E^*_{20} - \Delta E^*_{25} = 1,72$ ). Hétből hat próbagyártásból származó minta  $\Delta E^*$  értéke viszont a  $74,38 \pm 7,03$  intervallumba esett. A 29. ábra mutatja a teljes színínger különbséget a keverési idő függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



29. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 3 m/m% betanin tartalmú minták teljes színínger különbsége a keverési idő függvényében ( $n=3$ )

A hét névlegesen 3 m/m% betanin tartalmú minta  $C^*$  értékei közül a  $10,71 \pm 1,96$  intervallumba egyetlen érték sem esett. A mért eredmények alapján az  $a^*$ -hoz hasonlóan a minták betanin tartalmának 6,5-7,0 m/m %-nak kellene lenni. A 30. ábra mutatja a színtelítettséget a keverési idő függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



30. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 3 m/m% betanin tartalmú minták színtelítettsége a keverési idő függvényében ( $n=3$ )

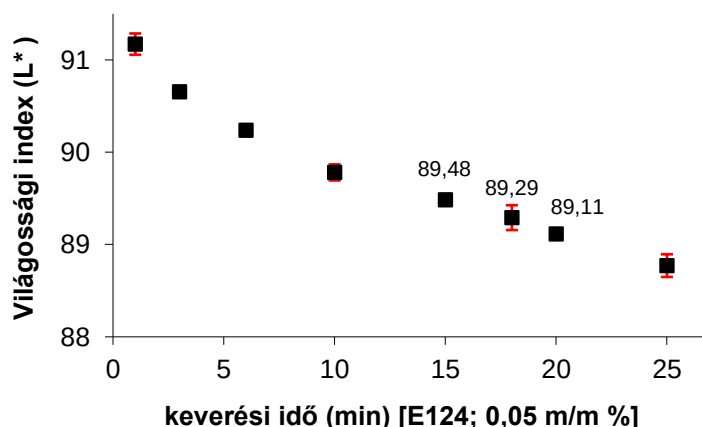
#### 4.1.4 A próbagyártásból származó por alakú neokokcin tartalmú táplálékkiegészítők színmérésének eredményei

A 4.1.2-es fejezetben leírt vizsgálatok közül csak  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $\Delta E^*$ , és a színezeti szög ad jó lineáris kapcsolatot a neokokcin tartalommal. Tehát a próbakeverések vizsgálatánál csak ezekre a paraméterekre fókuszálunk. A méréseink eredményei alapján meghatároztuk a 0,05 m/m%-os neokokcin tartalmú táplálékkiegészítő várható  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $\Delta E^*$  és  $C^*$  értékeit 95%-os konfidencia intervallumon, amit a 4. táblázatban közlünk.

4. táblázat: A 0,05 m/m% neokokcin tartalmú minta színekoordinátáinak várható értéke 95%-os konfidencia intervallumon.

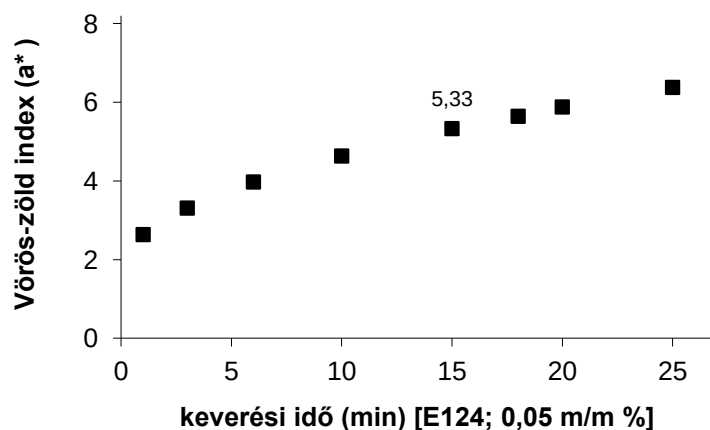
| $L^*$      | $a^*$     | $\Delta E^*$ | $C^*$     |
|------------|-----------|--------------|-----------|
| 89,18±0,32 | 5,31±0,05 | 89,38±0,30   | 5,91±0,15 |

Az  $L^*$  értékei lineárisan csökkentek a keverési idő növelésével párhuzamosan. A várható  $L^*$  értéket körülbelül 20 perc keverés után érte el, de a nyolc névlegesen 0,05 m/m% betanin tartalmú minta közül a csupán három (a 15, a 18, és a 30 perc keverés után vett minta)  $L^*$  értéke esett a 89,18±0,32 intervallumba. A 31. ábra mutatja az  $L^*$  színekoordinátát a keverési idő függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



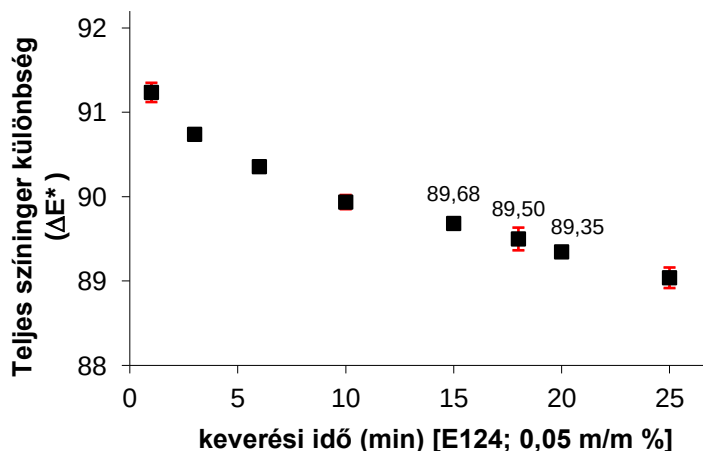
31. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 0,05 m/m% neokokcin tartalmú minták  $L^*$  koordinátája a keverési idő függvényében ( $n=3$ )

Ugyanezek a mintákon mért  $a^*$  koordináták közül az 5,31±0,05 intervallumba egyetlen pont esett csak. A keverési idő növekedésével a vörös-zöld index is lineárisan növekszik. A várható értéket 15 perc után éri el. A 32. ábra mutatja az  $a^*$  színekoordinátát a keverési idő függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



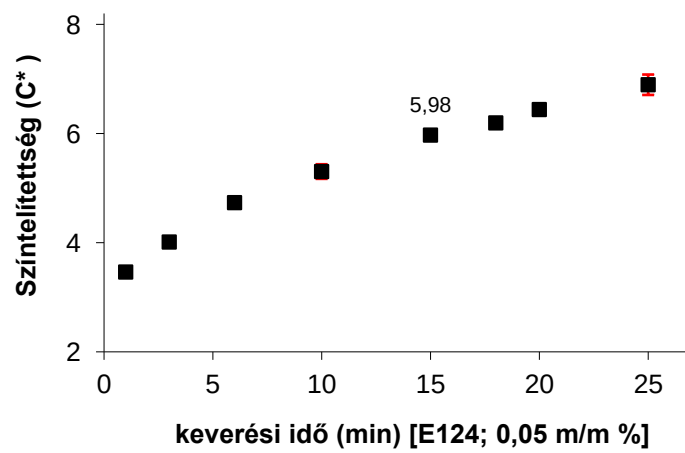
32. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 0,05 m/m% neokocin tartalmú minták  $a^*$  koordinátája a keverési idő függvényében ( $n=3$ )

Az első három pontot leszámítva, tehát a 6 perc keverési idő után minden pont teljes színínger különbsége egy egység alatt van, így ezeket a mintákat színük alapján egyáltalán nem, vagy alig lehet szabad szemmel megkülönböztetni, viszont a nyolc vizsgált mintából csak három teljes színínger különbsége esett a  $89,38 \pm 0,30$  intervallumba. A 33. ábra mutatja a teljes színínger különbséget számszerű eredményükkel és szórásukkal együtt a keverési idő függvényében.



33. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 0,05 m/m% neokocin tartalmú minták teljes színínger különbsége a keverési idő függvényében ( $n=3$ )

A nyolc névlegesen 3 m/m% betanin tartalmú minta  $C^*$  értékei közül az  $5,91 \pm 0,15$  intervallumba egy érték esett. A mért eredmények alapján az  $a^*$ -hoz hasonlóan a  $C^*$  a keverési idő függvényében lineárisan növekszik. A várható értéket 15 perc keverés után éri el. A 34. ábra mutatja a színtelítettséget a keverési idő függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.

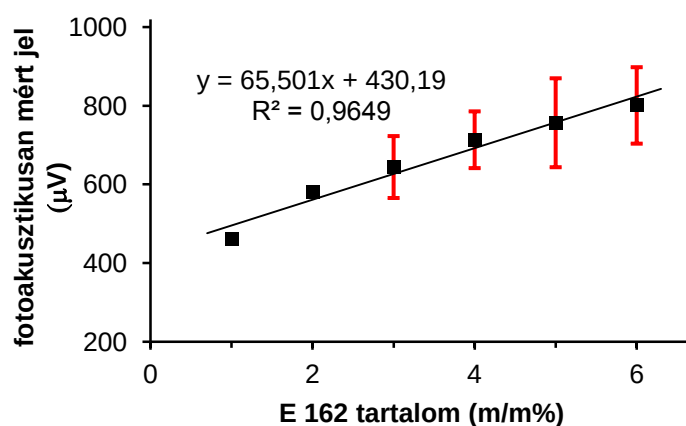


34. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 0,05 m/m% neokokcin tartalmú minták színtelítettsége a keverési idő függvényében (n=3)

## 4.2 A fotoakusztikus spektroszkópai vizsgálatok eredményei

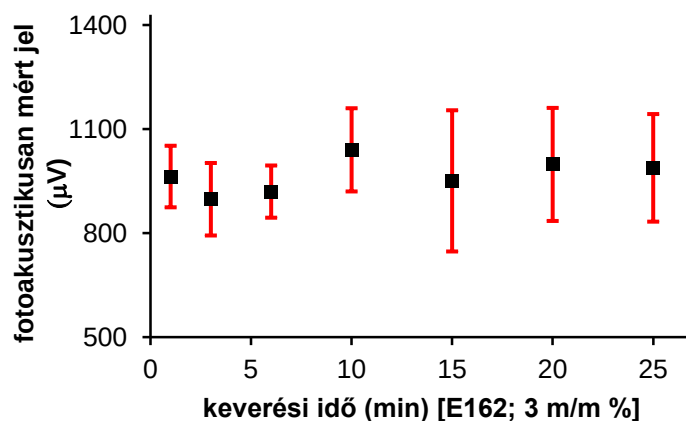
### 4.2.1 A betanin tartalmú táplálékkiegészítők vizsgálatának eredményei

A fotoakusztikusan mérhető jel és a minták betanin tartalma között jó közelítéssel ( $R^2=0,9649$ ) lineáris kapcsolat van, de meg kell jegyeznünk, hogy az eredmények relatív szórásai több esetben meghaladják a 10%-ot (3 m/m%: 12,23%, 4 m/m%: 10,11%, 5 m/m%: 14,94, 6 m/m%: 12,14%). A kapott összefüggés alapján 1 m/m% színezéktartalom növekedés 65,50  $\mu\text{V}$  fotoakusztikus jelnövekedést okoz. A 3%-os minta várható értéke  $644,0 \pm 125,2$ . A 35. ábra mutatja a fotoakusztikusan mért jelet a betanin tartalom függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



35. ábra: A betanint tartalmazó mintákon mérhető fotoakusztikus jel a színezéktartalom függvényében ( $n=3-10$ )

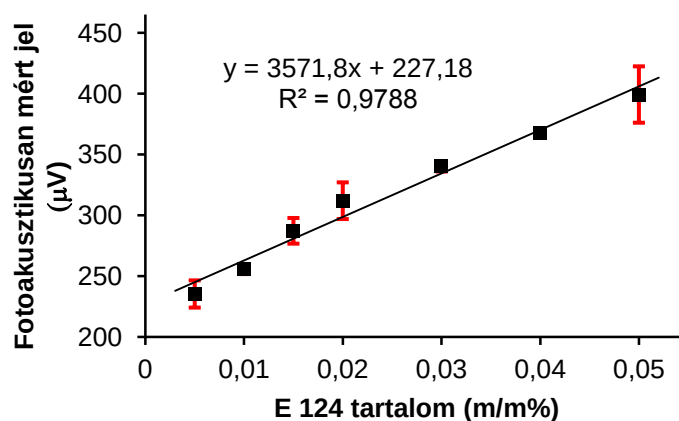
A próbagyártásból származó, névlegesen 3 m/m% betanin tartalmú minták betanin tartalma kalibráló egyenes alapján meghaladná a 6 m/m%-ot. Az eredmények relatív szórásai itt több esetben is meghaladják az 10%-ot (3 perc: 11,65%, 10 perc: 11,54%, 20 perc: 16,34%, 25 perc: 15,70 %), sőt egy esetben a 20%-ot is (15 perc: 21,42%). A 38. ábra mutatja a fotoakusztikusan mért jelet a keverési idő függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



36. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 3 m/m% betanin tartalmú minták fotoakusztikusan mért jele a keverési idő függvényében ( $n=3$ )

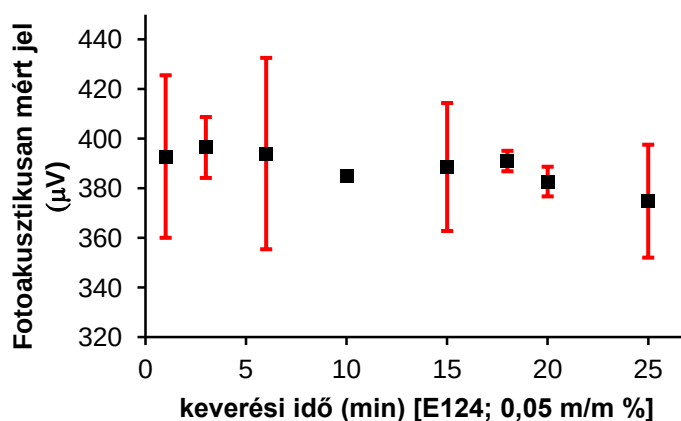
#### 4.2.2 A neokocin tartalmú táplálékkiegészítők vizsgálatainak eredményei

A fotoakusztikusan mérhető jel és a minták neokocin szintartalma között jó közelítéssel ( $R^2=0,9788$ ) lineáris kapcsolat van. A kapott összefüggés alapján azt mondhatjuk, hogy 0,01 m/m% színezéktartalom növekedés 35,72  $\mu\text{V}$  fotoakusztikus jelnövekedést okoz. A 0,05%-os minta várható értéke  $399,3 \pm 28,8 \mu\text{V}$ . A 37. ábra mutatja a fotoakusztikusan mért jelet a neokocin tartalom függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



37. ábra: A neokocint tartalmazó mintákon mérhető fotoakusztikus jel a színezéktartalom függvényében ( $n=3$ )

Mindegyik próbagyártásból vett minta fotoakusztikus mért jele beleesik a  $399,3 \pm 28,8$  intervallumba, ellenben a relatív szórások több esetben is meghaladják az 5%-ot (1 perc: 8,34%, 6 perc: 9,79%, 15 perc: 6,64 %, 25 perc: 6,07 %). A 38. ábra mutatja a fotoakusztikusan mért jelet a keverési idő függvényében, feltüntetve az eredmények szórásait.



38. ábra: A próbagyártásból származó, névlegesen 0,05 m/m% neokocin tartalmú minták fotoakusztikusan mért jele a keverési idő függvényében ( $n=3$ )

## 5. Következtetések

A kalibrációhoz készített mintasorozatokon végzett színmérések megerősítik azt az ismert tényt, hogy mesterséges színezékek (neokokcin) általában sokkal jobb színező hatással rendelkeznek, mint a természetes színezékek. Míg betaninból néhány százalék, addig neokokcinból néhány századszázalék is elegendő a kívánt szín eléréséhez, amit jól mutat az egységnyi színezéktartalomra változásra (1%) jutó teljes színinger különbség változás is, amely betaninra 3,11, míg neokokcinra 120-as csökkenést eredményez. Látható tehát, hogy a teljes színinger különbségben ugyanazt a változást - a neokokcinhoz viszonyítva - 38,6-szer nagyobb koncentráció idézi elő betanin esetében.

A színmérések során azt tapasztaltuk, hogy a por alakú táplálékkiegészítők betanin illetve neokokcin tartalma lineáris kapcsolatban van a mintákon mért  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $\Delta E^*$  és  $C^*$  színekoordinátákkal a vizsgált színezéktartalmon belül. Sőt a neokokcin tartalom és az  $a^*$  között egyenes arányosság volt.

Ugyanakkor sem a  $b^*$  színekoordináta, sem a  $h^\circ$  számított színezeti szög - egyik színezékre sem - nem adnak lineáris kapcsolatot a színezéktartalommal a vizsgált tartományban.

A szabad szemmel történő színváltozás észlelését és az objektív, műszeres mérést összekapcsoló 2. táblázat kategóriáit összehasonlítva azt láthatjuk, hogy a gyakorlatban alkalmazott szokásos koncentrációkra – por alakban – az érvényes, hogy míg betanin esetében szemmel jól látható különbségeket érzékelhetünk, addig neokokcinra a különbségtétel csak műszeresen lehetséges.

A próbagyártások vizsgálati azt mutatták, hogy 25 perc keverés után sem az  $L^*$ , az  $a^*$ , a  $\Delta E^*$  és a  $C^*$ , sem a fotoakusztikusan mért jel nem vesznek fel állandó értéket –egyik színezékre sem - jelezve, hogy a keverési folyamat még nem fejeződött be.

A két színezék keveredésében is van eltérés, nevezetesen a betaninnál a kapott színekoordináták semmilyen trendet nem követnek, viszonylag nagy szórással oszcillálnak. A neokokcinnál ugyanezek a színekoordináták, ugyanazokat a trendeket mutatják és a szórások sem kiugróan nagyok, mint a kalibrációs sorozaton, azaz  $L^*$  csökken,  $a^*$  növekszik,  $\Delta E^*$  csökken és  $C^*$  növekszik. Mindebből az következik, hogy a mesterséges színezék jóval egyenletesebben keveredik el és színezi a táplálékkiegészítőket, mint a természetes eredetű betanin.

A fotoakusztikus méréseknél szintén lineáris kapcsolatokat találtunk a fotoakusztikusan mért jel és a koncentrációk között, ám itt a mért eredmények relatív szórásai meghaladják a színmérésnél kapott szórásértékeket. Ez utóbbinak, nagy valószínűséggel az az oka, hogy míg a fotoakusztikus mérésnél a fény-anyag kölcsönhatás a lézernyaláb keresztmetszetében történik (néhány  $\text{mm}^2$ ), addig a színmérésnél ez a felület több nagyságrenddel nagyobb és így a vizsgált minta egyenetlen színeződése a fotoakusztikus méréseknél nagyobb szórást eredményez. Az is

látható, hogy a szórások ismét a természetes színezékre nagyobbak. A próbagyártás során vett mintákra kapott eredmények nem támasztják alá azt a korábbi feltételezésünket, hogy egy bizonyos idő után a mért értékek elfogadható szórással egy telítődési görbébe mennek át. Legalábbis 25 perc után ez nem következik be. Ugyanakkor az mindenképpen elmondható, hogy a fotoakusztikus mérésből – a színméréshez hasonlóan – szintén következtetni tudunk a minták színezék tartalmára, illetve ennek változására.

A két módszer alkalmazása választ ad arra a kérdésre, hogy pl. néhány, ugyanazon csomagolásból származó pezsgőtablettát egymás mellé rakva, különbségeket tudunk felfedezni még szabad szemmel is. Ez különösen a betanint tartalmazó termékekre igaz.

A kapott eredmények alapján az alkalmazott optikai módszerek alkalmasak a por alakú táplálékkiegészítők színezék tartalmának meghatározására a gyakorlat számára is fontos koncentrációtartományban. További keverési vizsgálatokat végezve, illetve kiegészítve, más vizsgálatokkal (kémiai analízis), az alkalmazott optikai módszerek megbízható vizsgálatokat jelenthetnek a keverési folyamat optimalizálására, illetve gyártásközi és késztermék ellenőrző vizsgálatokként.

## 6. Összefoglalás

Az élelmiszerek színe az egyik legfontosabb és legkritikusabb paramétere a fogyasztói megítélésnek a termék vásárlásakor. Ezért a gyártás folyamán külön figyelmet kell fordítani a színezőanyagok típusának és mennyiségének beállítására. A színezőanyagok mennyiségi vizsgálatát optikai módszerekkel - színméressel, valamint fotoakusztikus spektroszkópiával -, oldottuk meg. A színméréseket egy HunterLab MiniScan XE Plus típusú színmérővel, a fotoakusztikus méréseket pedig egy általunk felépített fotoakusztikus spektrofotométerrel végeztük. Célunk volt, hogy a színezőanyag/ok koncentrációja és a termék színe között kapcsolatokat keressünk, és ezen eredményeket felhasználjuk a táplálékkiegészítők (cukorkák, pezsgőtabletták) gyártástechnológiájának – pontosabban, a préselés előtti keverési folyamatának -, optimalizálására.

A vizsgált minták lényegében két nagy csoportba sorolhatók, egyrészt a betanint, vagy neokokcint tartalmazó kalibráló porminták sorozatára, másrészt az ugyanezen színezékeket különböző mennyiségben tartalmazó pezsgőtablettákra. Mindkét mintasorozat a színezékek mellett vitaminokat, ásványi sókat és egyéb komponenseket is tartalmazott.

A betanint tartalmazó porminták színezéktartalma 1, 2, 3, 4, 5 és 6 m/m% volt, a neokokcint tartalmazó mintasor pedig 0,005; 0,01; 0,015 0,02; 0,03 0,04 és 0,05 m/m%-os mintákból állt. A keverési folyamatok vizsgálatát két próbagyártásból származó mintasorozaton végeztük el. Az egyik mintasorozat a 3 m/m%-os betanin, a másik pedig a 0,05 m/m%--os neokokcin tartalmú táplálékkiegészítő gyártási folyamatából (keveréséből) származott. A mintákat betanin próbagyártásából 1, 3, 6, 10, 15, 20 és 25, a neokokcinnál pedig 1, 3, 6, 10, 15, 18, 20 és 25 percnyi keverés után vettünk.

A betanin (céklavörös, E 162 színezék) legtöbbször a vörös céklafajták (*Beta vulgaris* L. var. *Rubra*) gyökeréből nyert, élelmiszerekben általánosan engedélyezett, természetes élelmiszerszínezék. A neokokcin (pónszó 4R, E 124 színezék) az azoszínezékek csoportjába tartozó piros színű vízben jól oldódó mesterséges élelmiszerszínezék. Elfogadható napi beviteli mennyiségének értéke 0,7 mg/testtömeg kg. A neokokcin Magyarországon csak meghatározott élelmiszerekben használható, szigorú mennyiségi korlátozások mellett.

A betanin tartalmú minták színe a vörös és a kék, míg neokokcin tartalmúaké a vörös és a sárga félegyeneselek által alkotott síknegyedben helyezkedik el. A kalibrációhoz készített mintasorozatokon végzett színmérések megerősítik azt az ismert tényt, hogy mesterséges színezékek (neokokcin) általában sokkal jobb színező hatással rendelkeznek, mint a természetes színezékek. Míg betaninból néhány százalék, addig neokokcinból néhány századszázalék is elegendő a kívánt szín eléréséhez.

A színmérések során azt tapasztaltuk, hogy a por alakú táplálékkiegészítők betanin illetve neokokcin tartalma lineáris kapcsolatban van a mintákon mért  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $\Delta E^*$  és  $C^*$  színekoordinátákkal a vizsgált színezéktartalommal belül. Sőt a neokokcin tartalom és az  $a^*$  között egyenes arányosság volt. Ugyanakkor sem a  $b^*$  színekoordináta, sem a  $h^\circ$  számított színezeti szög - egyik színezékre sem - nem adnak lineáris kapcsolatot a színezéktartalommal a vizsgált tartományban.

A gyakorlatban alkalmazott betanin tartalmú, por alakú minták között szemmel jól látható különbségeket érzékelhetünk, addig neokokcin tartalmúaknál a különbségtétel csak műszeresen lehetséges.

A próbagyártások vizsgálatai azt mutatták, hogy 25 perc keverés után sem az  $L^*$ , az  $a^*$ , a  $\Delta E^*$  és a  $C^*$ , sem a fotoakusztikusan mért jel nem vesznek fel állandó értéket –egyetlen színezékre sem - jelezve, hogy a keverési folyamat még nem fejeződött be.

A két színezék keveredésében is van eltérés, nevezetesen a betaninnál a kapott színekoordináták semmilyen trendet nem követnek, viszonylag nagy szórással oszcillálnak. A neokokcinnál ugyanezek a színekoordináták, ugyanazokat a trendeket mutatják, mint a kalibrációs sorozatok, azaz  $L^*$  csökken,  $a^*$  növekszik,  $\Delta E^*$  csökken és  $C^*$  növekszik. Mindebből az következik, hogy a mesterséges színezék jóval egyenletesebben keveredik el és színezi a táplálékkiegészítőket, mint a természetes eredetű betanin.

A fotoakusztikus méréseknél szintén lineáris kapcsolatokat találtunk a fotoakusztikusan mért jel és a koncentrációk között, ám itt a mért eredmények relatív szórásai meghaladják a színmérésnél kapott szórásértékeket. Az is látható, hogy a szórások ismét a természetes színezékre nagyobbak. A próbagyártás során vett mintákra kapott eredmények nem támasztják alá azt a korábbi feltételezésünket, hogy egy bizonyos idő után a mért értékek elfogadható szórással egy telítődési görbébe mennek át. Legalábbis 25 perc után ez nem következik be. Ugyanakkor az mindenképpen elmondható, hogy a fotoakusztikus mérésből – a színméréshez hasonlóan – szintén következtetni tudunk a minták színezék tartalmára, illetve ennek változására.

A két módszer alkalmazása választ ad arra a kérdésre, hogy pl. néhány, ugyanazon csomagolásból származó pezsgőtablettát egymás mellé rakva, különbségeket tudunk felfedezni még szabad szemmel is. Ez különösen a betanint tartalmazó termékekre igaz.

A kapott eredmények alapján az alkalmazott optikai módszerek alkalmasak a keverés hatékonyságának ellenőrzésére. Más vizsgálatokkal (kémiai analízis) kiegészítve az alkalmazott optikai módszerek megbízható vizsgálatokat jelentenek a keverési folyamat optimalizálására illetve gyártásközi és késztermék vizsgálatokként.

### **Köszönetnyilvánítás**

*Ezúton szeretnék köszönetet mondani konzulensemnek, **Dr. Dóka Ottónak** a mérések elvégzésében, és kiértékelésében, valamint a dolgozat megírásában nyújtott segítségéért, hasznos tanácsaiért, támogatásáért és fáradhatatlan munkájáért.*

*Köszönettel tartozom a PEZ Hungária Kft. munkatársainak, kiemelten **Kulcsár Róbert** ügyvezető igazgató úrnak szakmai segítségükért, és a vizsgált mintákért.*

*Utoljára, de nem utolsó sorban **családomnak** támogatásukért, belém vetett hitükért.*

## 7. Felhasznált irodalom

1. ASKAR A. (1999) Applications of Natural Colorants in the Food Industry. *Fruit Processing*, 9, 42-44.
2. ÁVILA M, ZOUGAGH M, ESCARPA A, RÍOS Á (2011) Determination of sudan dyes in food samples using supercritical fluid extraction–capillary liquid chromatography. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55, 977–982.
3. BATEMAN B, WARNER J O, HUTCHINSON E, DEAN T, ROWLANDSON P, GANT C, GRUNDY J, FITZGERALD C, STEVENSON J: (2004) The effects of a double blind, placebocontrolled, artificial food colourings and benzoate preservative challenge on hyperactivity in a general population sample of preschool children. *Archives of Disease in Childhood*, 89, 506-511.
4. CIE INTERNATIONAL COMMISSION ON ILLUMINATION (2004) Colorimetry third edition. 1-82.
5. COELHO T M, VIDOTTI E C, ROLLEMBERG M C, MEDINA A N, BAESSO M L, CELLA N, BENTO A C: (2010) Photoacoustic spectroscopy as a tool for determination of food dyes: Comparison with first derivative spectrophotometry. *Talanta*, 81, 202–207.
6. CSAPÓ J, CSAPÓNÉ K ZS: (2003) *Élelmiszerkémia*. Mezőgazda Kiadó, Budapest pp 368.
7. DELGADO-VARGAS F, JIMENEZ A R, PAREDES-LOPEZ O: (2000) Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains – Characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40, 173–289.
8. DÓKA O (1993) Fototermikus jelenségek és alkalmazások. *Kandidátusi értekezés*.
9. DÓKA O, FICZEK G, BICANIC D, SPRUIJT R, LUTEROTTI S, TÓTH M, BUIJNSTERS J G, VÉGVÁRI GY: (2011) Direct photothermal techniques for rapid quantification of total anthocyanin content in sour cherry cultivars. *Talanta*, 84, 341-346.
10. EFSA: (2008) Assessment of the results of the study by McCann et al. (2007) on the effect of some colours and sodium benzoate on children's behaviour. *The EFSA Journal*, 660, 1-54.
11. FURIA T E (Ed.): (1981) CRC Handbook of Food Additives, 2nd Edition, Vol.I, CRC Press, Boca Raton, FL
12. GENNARO M C, ABRIGO C, CIPOLLA G: (1994) High-performance liquid chromatography of food colours and its relevance in forensic chemistry. *Journal of Chromatography A*, 674, 281–299.

13. GENNARO M C, GIOANNINI E, ANGELINO S, AIGOTTI R, GIACOSA D: (1997) Identification and determination of red dyes in confectionery by ion-interaction high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 767, 87-92.
14. GONZÁLEZ M, GALLEGO M, VALCÁRCEL M: (2002) Automatic screening method for the rapid and simple discrimination between synthetic and natural colorants in food. *Analytica Chimica Acta*, 464, 237-247.
15. GONÇALVES L C P, de SOUZA TRASSI M A, LOPES N B, DÖRR F A, dos SANTOS M T, BAADER W J, OLIVEIRA JR. BASTOS V X: (2012) A comparative study of the purification of betanin. *Food Chemistry*, 131, 231–238.
16. GUESMI A, LADHARI N, HAMADI N B, SAKLI F: (2012) Isolation, identification and dyeing studies of betanin on modified acrylic fabrics. *Industrial Crops and Products*, 37, 342– 346.
17. HAJIMAHMOODI M, OVEISI M R, SADEGHI N, JANNAT B, NILFROUSH E: (2008) Simultaneous Determination of Carmoisine and Ponceau 4R. *Food Analytical Methods*, 1, 214–219.
18. HOODLES R A, PIZMAN K G, STEWART T E, THOMPSON J, ARNOLD J E: (1971) Separation and identification of food colours: I. Identification of synthetic water soluble food colours using thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A*, 54, 393-404.
19. KREUZER L B, KENYON N D, PATEL C K N: (1972) Air Pollution: Sensitive Detection of Ten Pollutant Gases by Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Lasers. *Science*, 177, 347-349.
20. LIANG Z, SANG M, FAN P, WU B, WANG L, YANG S, LI S: (2011) CIELAB Coordinates in Response to Berry Skin Anthocyanins and Their Composition in *Vitis*. *Journal of Food Science*, 76, 490–497.
21. LUKÁCS GY: (1982) *Színmérés*. Műszaki Könyvkiadó. Budapest pp 340.
22. MCCANN D, BARRETT A, COOPER C, CRUMPLER D, DALEN L, GRIMSHAW K, KITCHIN E, LOK K, PORTEOUS L, PRINCE E, SONUGA-BARKE E, WARNER J O, STEVENSON J: (2007) Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community a randomized, double-blinded, placebo-controlled trial. *The Lancet*, 370, 1560-1567.
23. NIGAM P, ARMOUR G, BANAT I M, SINGH D, MARCHANT R: (2000) Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 72, 219-226.

24. PRADO M A, GODOY H T: (2007) Synthetic dyes are much used in processed foods. HPLC was applied to different types of snacks, such as colored cereals, chocolate confetti, chewing gums and candies. *Quimica Nova*, 30, 268-273.
25. PUTTEMANS M L, DRYON L, MASSART D L: (1983) High Performance Liquid Chromatographic and Colorimetric Determination of Synthetic Dyes in Gelatin-Containing Sweets, Following Polyamide Adsorption and Ion-Pair Extraction with Tri-n-octylamine. *Journal of Association Official Analytical Chemists*, 66, 670–672.
26. RAMANBHAI B P, MUKESBHAI R P, AMBUBHAI A P, ARVINDBHAI K S, AJAYBHAI G: (1986) Separation and Determination of Food Colours in Pharmaceutical Preparations by Column Chromatography. *Analyst*, 111, 577-578.
27. ROSENCWAIG A, GERSHO A: (1976) Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47, 64-69.
28. ROSENCWAIG A: (1980) *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York pp 307.
29. SAYAR S, ÖZDEMİR Y: (1998) First-derivative spectrophotometric determination of Ponceau 4R, Sunset Yellow and Tartrazine in confectionery products. *Food Chemistry*, 61, 367-372.
30. SOROURADDIN M H, SAADATI M: (2010) A simple fabrication of portable diffuse reflectometer for simultaneous analysis of common food dyes. *Sensors and Actuators*, 145, 367–372.
31. STINTZING F C , TRICHTERBORN J, CARLE R: (2006) Characterisation of anthocyanin–betalain mixtures for food colouring by chromatic and HPLC-DAD-MS analyses. *Food Chemistry*, 94, 296-309.
32. YOSHIOKA N, ICHIHASHI K: (2008) Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by high-performance liquid chromatography using a short column with photodiode array detection. *Talanta*, 74, 1408-1413.