



RUOKAVIRASTO

Livsmedelsverket • Finnish Food Authority



RUOKAVIRASTO
Livsmedelsverket • Finnish Food Authority

Stabiili-isotooppianalytiikan hyödyntäminen suomalaisen mansikan tunnistamisessa: menetelmän kehityksestä ja validoinnista

Simo Jokinen

tutkija

koostumus- ja alkuperä, kemia, laboratorio- ja tutkimuslinja

**Finntesting-yhdistyksen
syysseminaari 2023**

14.12.2023



RUOKAVIRASTO
Livsmedelsverket • Finnish Food Authority

Menetelmän taustaa ja toimintaperiaate

Mansikkatietokanta ja Ruokaviraston oman analytiikan pystyttämisestä

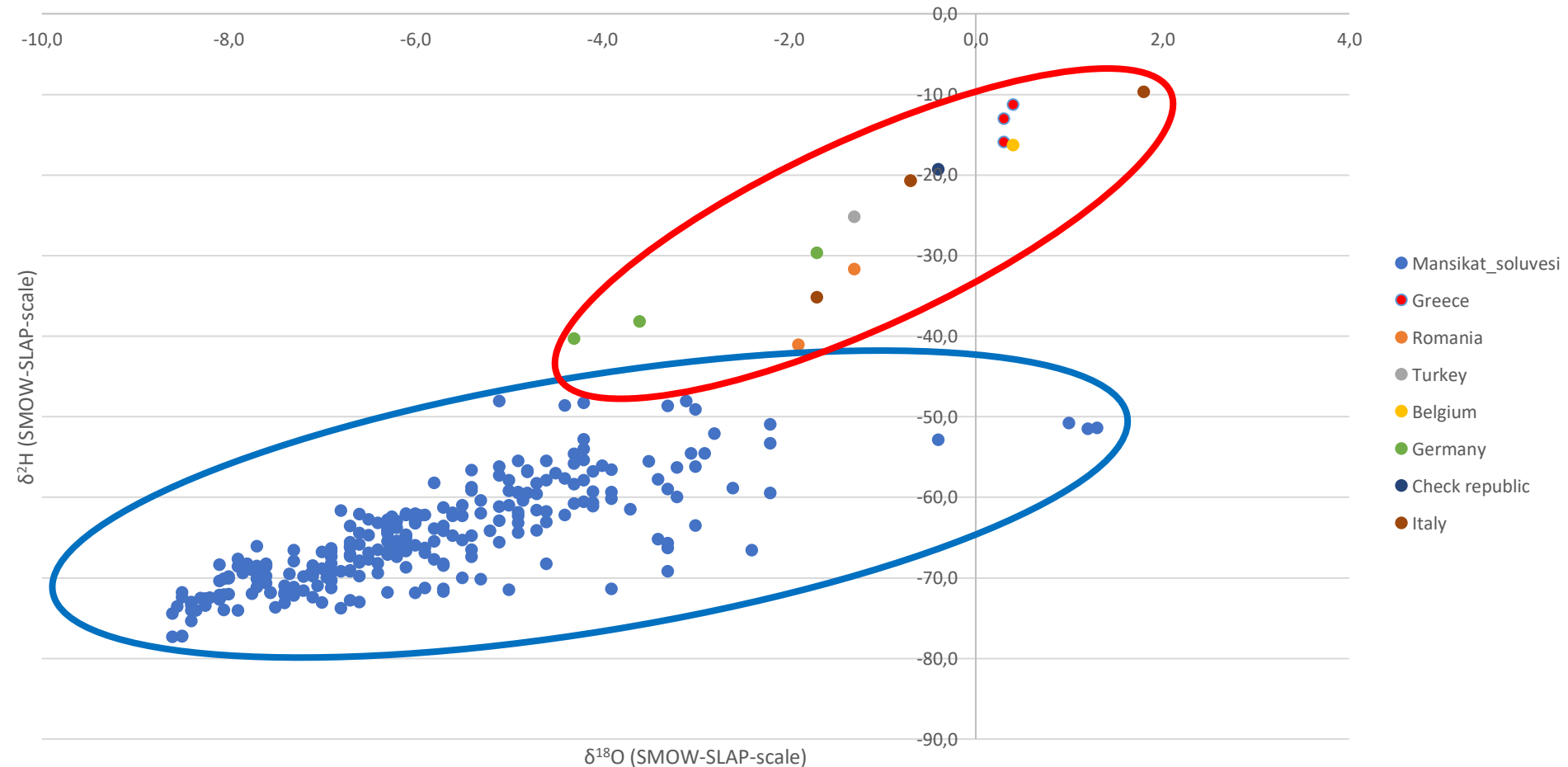


- Suomalaisen mansikan referenssitietokanta Luonnonvarakeskuksen kanssa yhteisprojektissa ”Alkuperältään Aidot”; 2017 – 2019
- Ruokavirastossa alkuaineanalyysit
- Kaupallinen laboratorio teki mansikoista stabiili-isotooppianalyysseja
 - Kiinteä matriisi: $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$
 - Nestematriisi: $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$



Stabiili-isotoopeista nestematriisin hapen ja vedyn isotoopit ovat hyödyllisiä mansikan maantieteellisen alkuperän määrittämisessä

Suomalainen mansikka (2017 – 2018) sekä kirjallisuusarvoja (Covaciu et al, 2016)

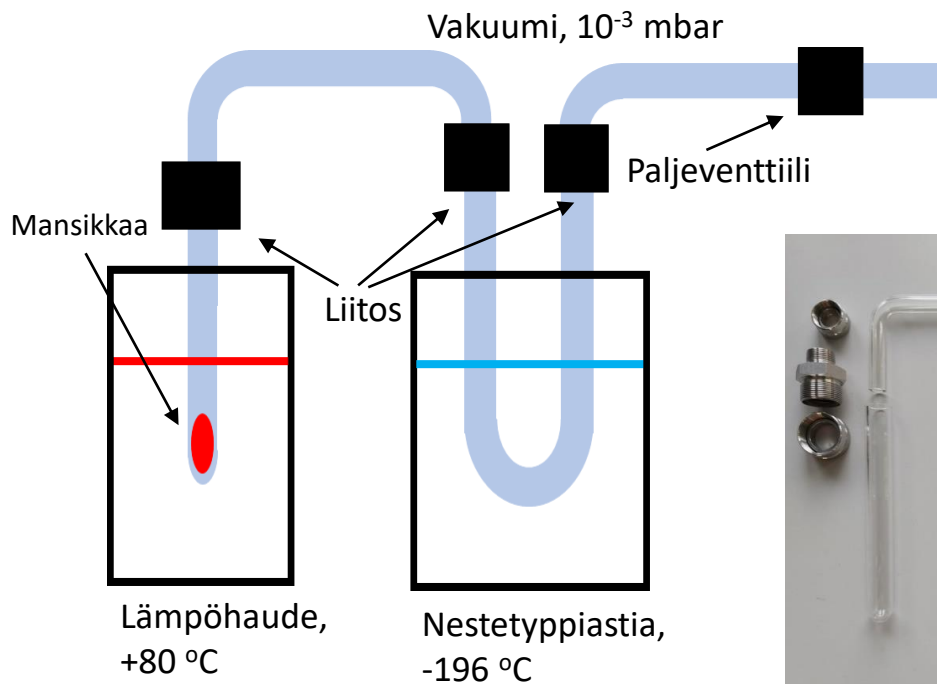


- Suomalaiset mansikat ympäröity sinisellä; osa suomalaisen mansikan referenssitietokantaa
- Ulkomaiset mansikat ympäröity punaisella; kirjallisuudesta löydettyjä ulkomaisten mansikoiden delta-arvoja
- Korrelaatio nestematriisin $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ välillä

Vesinäytteen eristäminen orgaanisesta näytteestä: kryogeeninen vakuumiutto



Orlowski et al, 2013: yksityiskohtainen kuvaus ns. kryogeenisestä vakuumiuttolinjastosta → tätä hyödyntäen Ruokavirastolle vastaava



Huom! Saanto-% oltava yli 98 %!



Ruokaviraston (prototyyppi-) uuttolinjastolla voi tehdä kuusi näytettä saman aikaisesti. Voidaan laajentaa 12 – 18 näytteelle, mikäli tarve kasvaa.

Stabiili-isotooppianalytiikka nestematriisin analyysihin



- Kuva massasta, kesken (ja käytännössä laitehankinnasta/laitteistosta kyse)





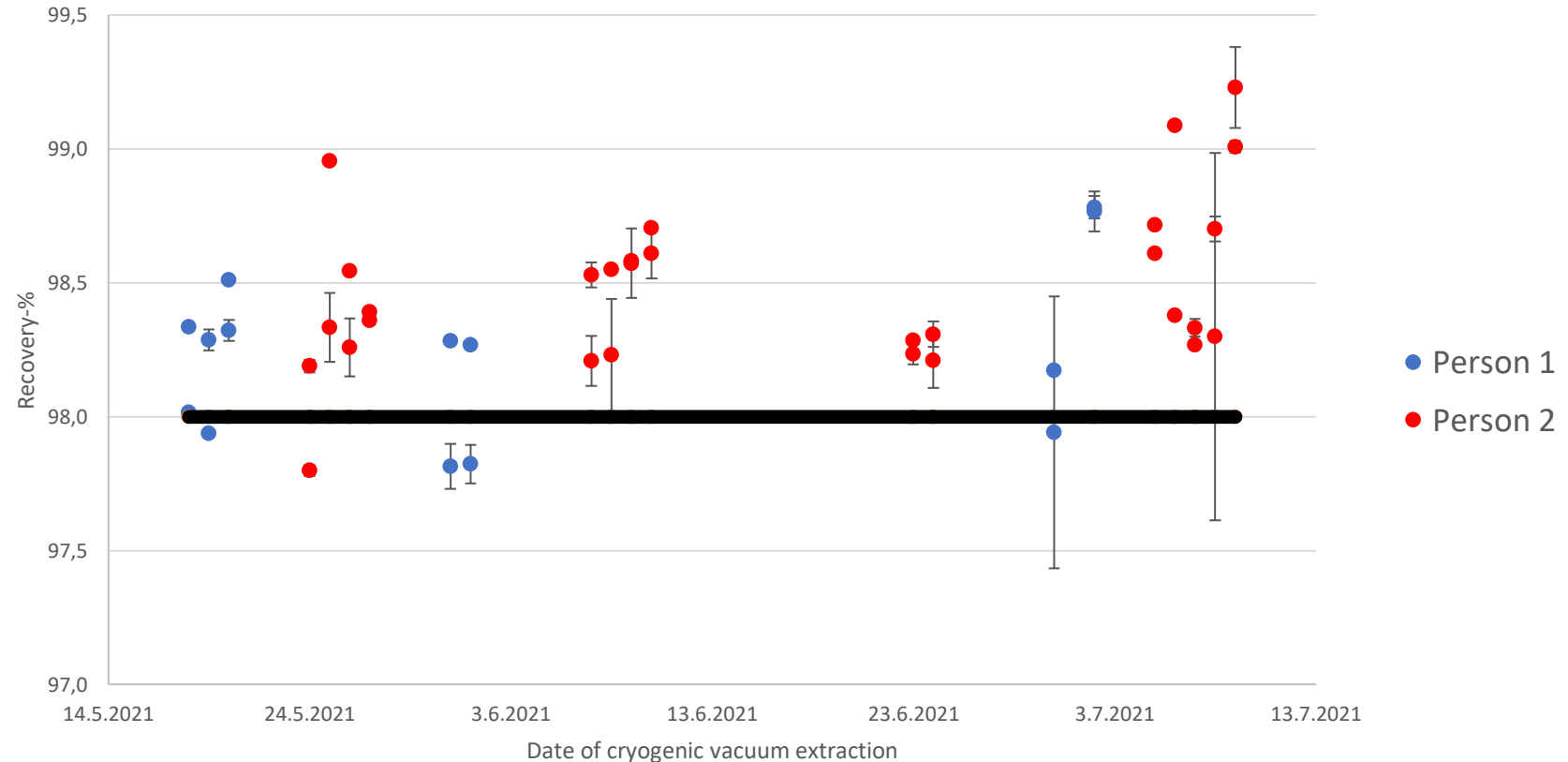
RUOKAVIRASTO
Livsmedelsverket • Finnish Food Authority

Validoinnista

Kryogeeninen vakuumiutto mansikoista: saanto-%



- Validoinnissa aineistona samoja mansikoita, mitä toimitettu ostopalvelulaboratorioon → $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ nestematriisista tunnetaan
- Testattiin 44 mansikkaa; $n = 3$ jokaiselle pisteelle
- Huom! Koska saanto-% on oltava riittävä ($>98\%$), että se edustaa fraktioimattomana näytettä → vakuumiutto näytteen esikäsittelynä toimii hyväksytty/hylätty –periaatteella



Kryogeenisen vakuumiuuton validoinnista: toistettavuus, uusittavuus ja oikeellisuus



Taulukko 1. Toistettavuus ja uusittavuus (yksittäisten päivien uuttotuloksia)

Rinnakkaiset	Tunnusluku	18.5.2021	20.5.2021	24.5.2021	2.7.2022	6.7.2021	7.7.2021	9.7.2021
2	Keskiarvo (%)	98,33	98,32	98,19	98,77	98,38	98,33	99,23
	SD (%)	0,01	0,04	0,02	0,07	0,01	0,03	0,02
	<u>CV (%)</u>	<u>0,01</u>	<u>0,04</u>	<u>0,02</u>	<u>0,08</u>	<u>0,01</u>	<u>0,03</u>	<u>0,02</u>
3	Keskiarvo (%)	98,32	98,33	98,21	98,78	98,41	98,28	99,01
	SD (%)	0,02	0,03	0,03	0,06	0,06	0,02	0,02
	<u>CV (%)</u>	<u>0,02</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,06</u>	<u>0,06</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>

Taulukko 2. Oikeellisuus ja saanto-% (koko uuttoaineisto)

Rinnakkaiset	n (näyte)	Keskiarvo (%)	SD (%)	Minimi (%)	Maksimi (%)	CV (%)
2	37	98,51	0,28	98,17	99,23	0,28
3	40	98,52	0,28	98,17	99,23	0,28

- Yksittäisiä näytteitä yht 132 kpl
- Yht 3 mansikkaa jäi <90 %
(= 2,3 % kaikista)
- Yht 14 mansikan saanto-% oli 97 – 98 % **(= 10,6 % kaikista)**
- Yht 115 mansikan saanto oli >98 % **(= 87,1 % kaikista)**
- Erot kahden tai kolmen rinnakkaisten välillä erittäin pieniä. Kuitenkin, jos kahden rinnakkaisen tapauksessa toinen näytteistä epäonnistuu, pääsee aloittamaan uutot alusta
- **Hyväksytty tulos: >98 % saanto**
→ tämä tulkinta validoinnissa myös

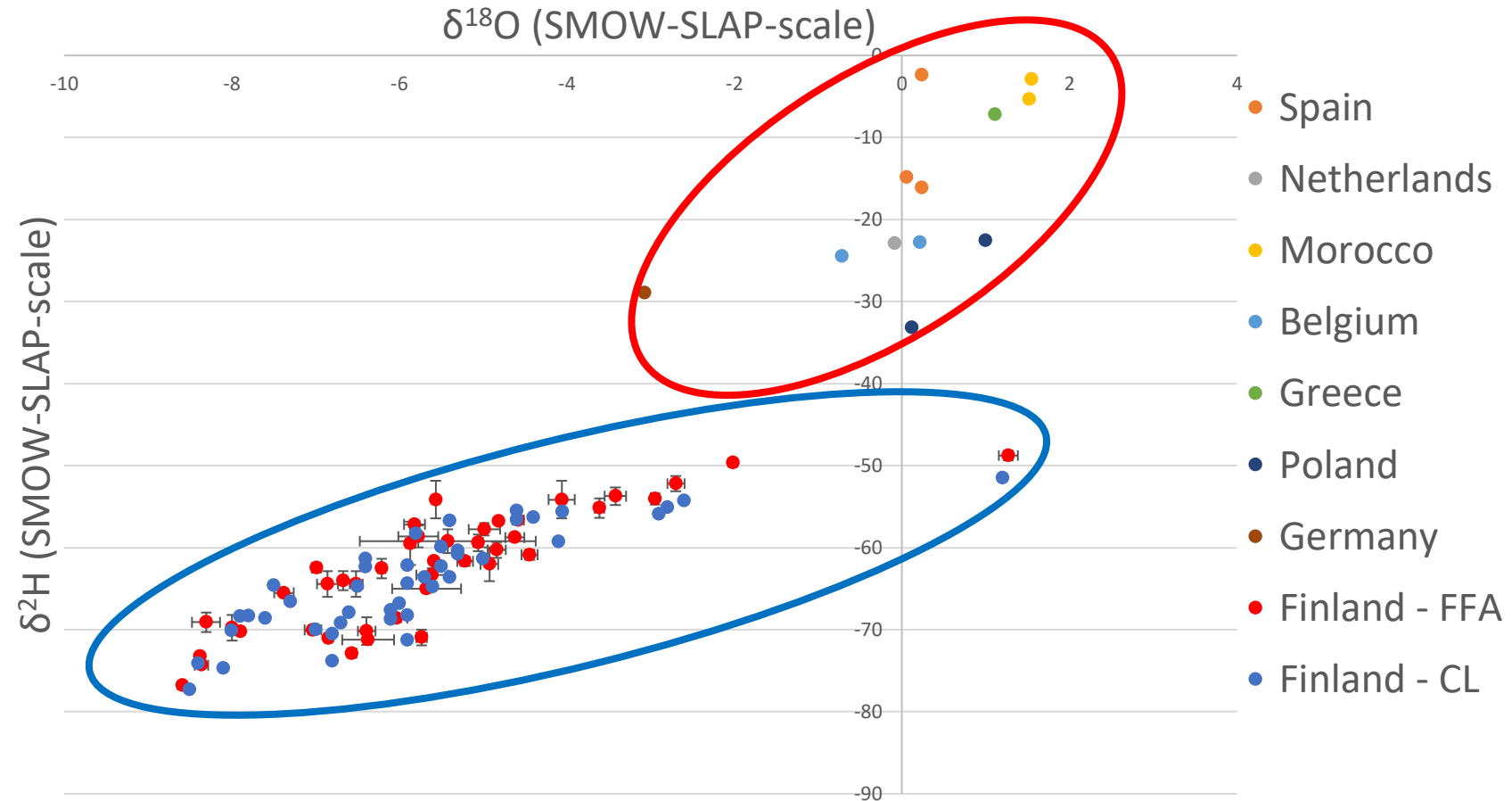


Mansikan nestematriisin $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$

Samat mansikat samat, kuin ostopalvelulaboratorion tekemät

Ulkomaiset mansikat Aleksi Rapon (HY / Elintarviketieteet) pro gradu-tutkielmasta 2021:

”Stable Isotope Analysis and Cryogenic Vacuum Water Extraction: Differentiating Domestic and Foreign Strawberries”



FFA = Finnish Food Authority; n = 3 | CL = Commercial Laboratory; n = 1

Mansikan nestematriisin $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ validoinnista: oikeellisuus



Oikeellisuus

- Validoinnissa verrattiin erotuslaskulla Ruokavirastolla saatuja isotooppituloksia ostopalvelulaboratorion tuloksiin; mitä lähempänä nollaa, sen parempi
- Kun hapen tulos oli lähellä ”oikeaa” arvoa, sama ei välttämättä toteutunut vedylle
- Tuloksien hapen isompi ero vedyn ”oikeaan tulokseen” ja hajontaan liittyvät hyvin todennäköisesti vedyn happea suurempaan tulosalueeseen

Taulukko 3. Oikeellisuus (koko aineistosta)

Analyytti	Rinnakkaiset	Näytteitä (kpl)	Keskiarvo (‰)	SD (‰)
$\delta^{18}\text{O}$	2	36	<u>0,44</u>	<u>0,43</u>
	3	39	<u>0,41</u>	<u>0,40</u>
$\delta^2\text{H}$	2	36	<u>1,94</u>	<u>1,25</u>
	3	38	<u>1,89</u>	<u>1,17</u>

Mansikan nestematriisin $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ validoinnista: toistettavuus ja uusittavuus

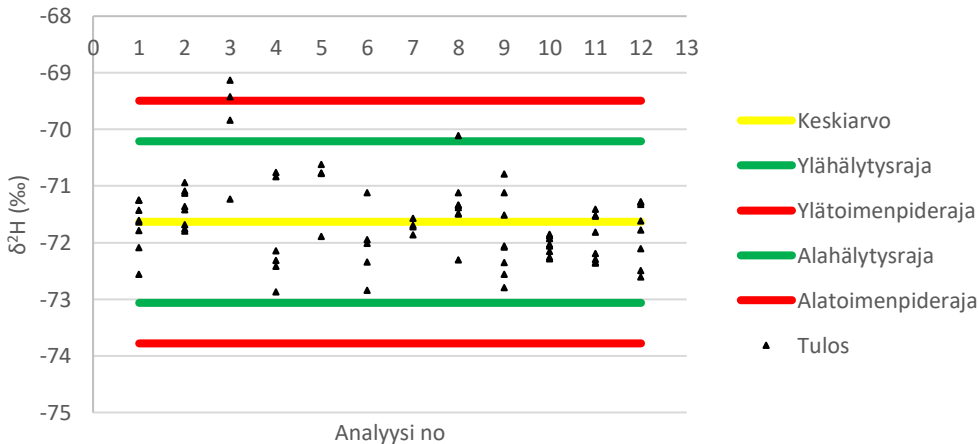
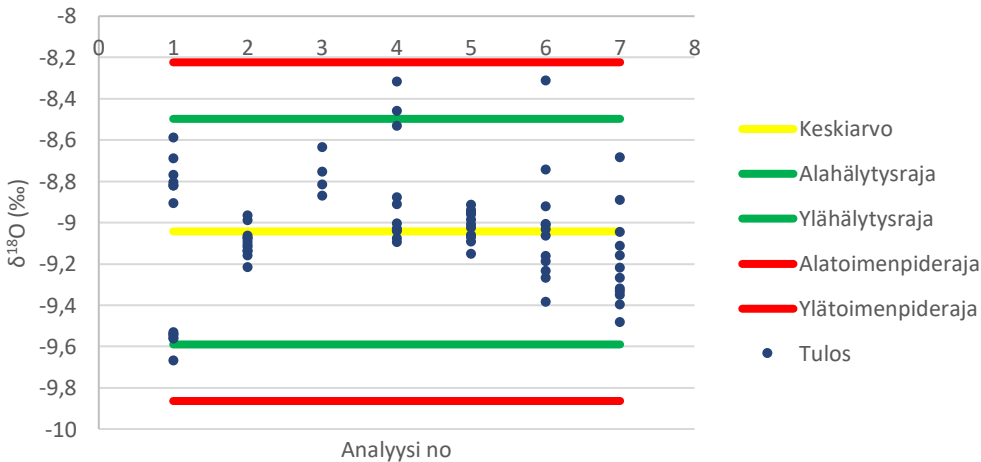


Toistettavuus ja uusittavuus

- Toistettavuutta ja uusittavuutta arvioitiin eri analyysikerroilla käytetyn saman laadunvalvontanäytteen avulla
- dd

Taulukko 4. Toistettavuus ja uusittavuus (koko aineistosta)

Analyytti	Tunnusluku	Analyysi #1	Analyysi #2	Analyysi #3	Analyysi #4	Analyysi #5	Analyysi #6	Analyysi #7	KA	Oikea
$\delta^{18}\text{O}$	Keskiarvo (‰)	-9,1	-9,1	-8,8	-8,9	-9	-9	-9,2	-9	-8,9
	SD (‰)	0,4	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1
$\delta^2\text{H}$	Keskiarvo (‰)	-71,7	-71,4	-69,9	-71,9	-72,1	-71,9	-71,8	-71,6	-71,9
	SD (‰)	0,4	0,3	0,9	0,7	0,2	0,4	0,5	0,6	0,4



Mansikan nestematriisin $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ validoinnista: mittausepävarmuus



Mittausepävarmuus

- Mittausepävarmuus: vesinäytteen $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ sekä mansikan solunesteestä eristetyn nesteen $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$

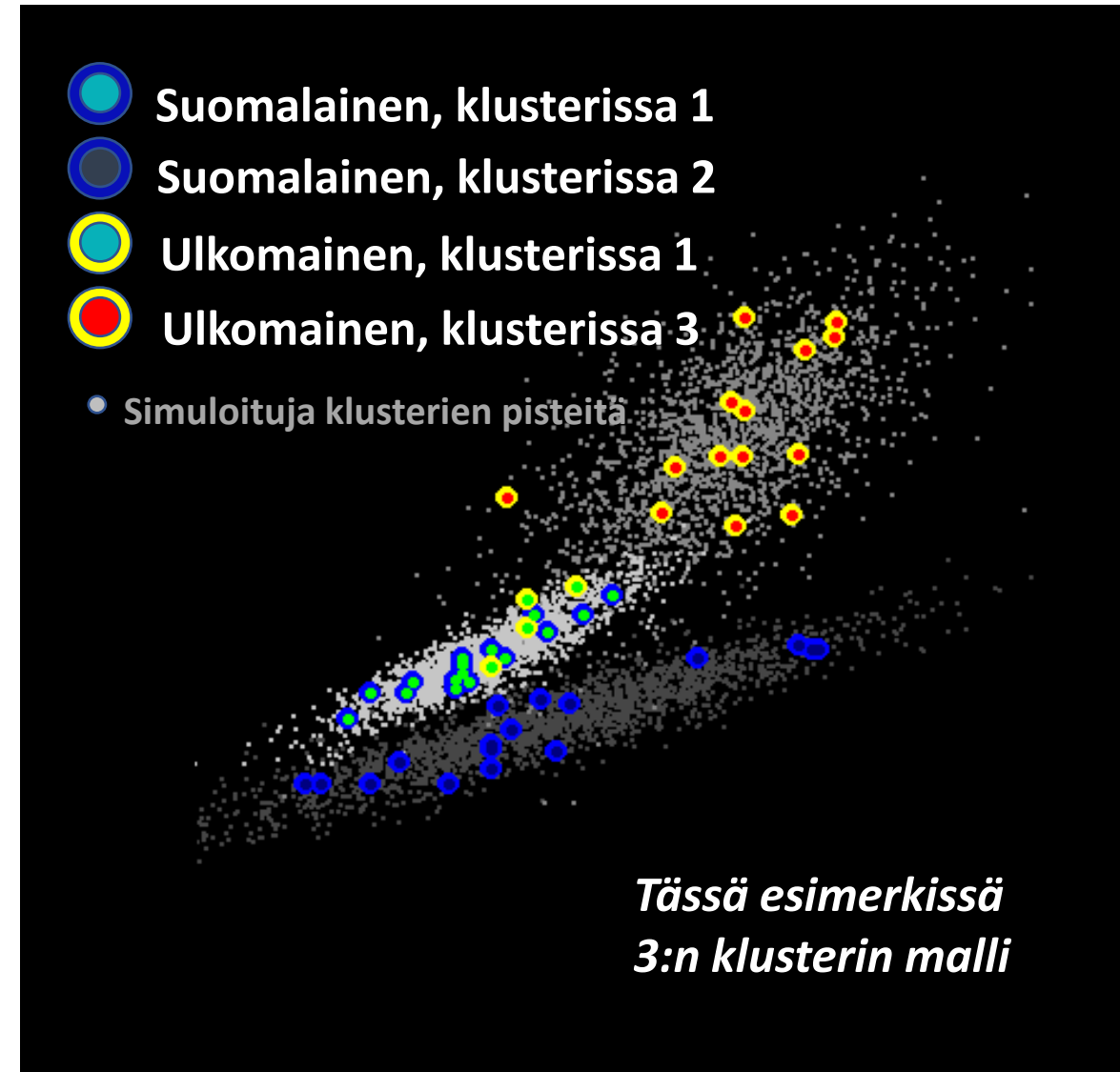
Taulukko 5. Mittausepävarmuus (koko aineistosta)

Näytetyyppi	Rinnakkaiset	$\delta^{18}\text{O}$ mu (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ mU (‰)	$\delta^2\text{H}$ mu (‰)	$\delta^2\text{H}$ mU (‰)
Valvontanäyte I vesinäyte	-	0,36	0,73	0,86	1,72
Mansikka + valvontanäyte	2	0,57	1,15	1,76	3,53
	3	0,58	1,16	1,73	3,46

Bayes-malli: todennäköisesti suomalainen mansikka?



- Klusterointi 'sokkona':
 - Kaikki datapisteet jaetaan ennalta määrittelemättömiin ryhmiin
 - Luokittelu harjoitusaineistolla:
 - Suomalaiset merkattu omaksi ryhmäksi (1:en tai useampaan)
 - Muut (ei-suomalaiset) luokitellaan mihin tahansa ryhmään
 - Jokaiselle luokiteltavalle pisteelle määritetään todennäköisyys kuulua kuhunkin ryhmään → mikä ryhmä saa suurimman todennäköisyyden?
- Mallinnus: RISKI / Tutkimusprofessori Jukka Ranta
- Laskenta: R + OpenBUGS
- Aineisto: mansikan solunesteen $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ (suomi + ulkomaiset)





KIITOS!

Miia Kytö

Soili Nikonen

Mervi Rokka

Annikki Welling

simo.jokinen@ruokavirasto.fi

+ 358 50 4727 874

RUOKAVIRASTO

Livsmedelsverket • Finnish Food Authority

