

**EXPERTIZĂ PE FILIERĂ PRODUSELOR DERIVATE DIN
MATERII PRIME VEGETALE**

ȘEF LUCRĂRI DR. STELUTA RADU

Partea I.1 curs 1-2

Partea I.1

DEFINIREA TERMENILOR

- ▶ EXPERTIZA – se definește ca cercetarea făcută de un EXPERT, activitate în urma căruia se întocmește un RAPORT, ce cuprinde constatările înregistrate și monitorizate de expert pe toată perioada cercetării.
- ▶ EXPERT, Ț – este o persoană care posedă cunoștințe deosebite într-un anumit domeniu de activitate, certificată în acest sens și care este îndrituită sau însărcinată să facă o expertiză. Tipuri de expertize: medicale, medico-legală, tehnice, psihologice.
- ▶ PRODUS DERIVAT, -Ț – se referă la acel produs industrial obținut dintr-o materie primă.
- ▶ PRODUSE DERIVATE DIN MATERII PRIME VEGETALE – se definesc ca fiind totalitatea produselor alimentare obținute industrial din materii prime de origine vegetală.



PRODUSE DERIVATE DIN MATERII PRIME VEGETALE

Produse derivate din cereale : făinuri din cereale, griș alimentar, mălai, făină de orez, etc

Produse derivate din leguminoase- conserve obținute din materii prime vegetale- fasolea, soia, mazărea, năutul, arahidele, linte, bobul.

Produse derivate din oleaginoase sau proteo-oleaginoase sunt : uleiurile comestibile obținute din floarea soarelui, soia, rapița, inul, cânepa, semințe de susan, semințe de dovleac, semințe de struguri, ricinul.

PRODUSE DERIVATE DIN MATERII PRIME VEGETALE

Produse derivate din plante tehnice și industriale : zahărul, produsele zaharoase.

Produse derivate din plante medicinale și aromatice sunt extractele uleioase sau hidroalcoolice de : coada șoricelului, nalba mare, nalba de grădină, anasonul, angelica, pelinul, muștar negru și alb, coriandru, gălbenele, filimica, chimionul, cornul secarei, fenicul, menta creastă, lavanda, roiniță, isopul, măghiranul, cimbrisorul, busuiocul, mușețelul, tarhonul, anghinarea, echinacea, valeriana, sunătoarea, trandafirul pentru ulei, macul, ardeiul iute.

Produsele derivate din legume și fructe : conserve de legume conservate prin sterilizare, murare, conserve de fructe - compoturi, dulcețuri , germenii conservate prin adaos de zahăr.

AUTENTIFICAREA PRODUSELOR ALIMENTARE

- ▶ CONCEPTUL DE AUTENTIC– sinonim cu sintagme din același domeniu semantic :
 - ORIGINAL,
 - VERITABIL,
 - NEÎNDOIELNIC aplicat la produse alimentare (produse derivate din produse agricole), atestă că acestea sunt produse de origine în concordanță cu standardele și normele în vigoare și cu înscrisurile de pe eticheta de prezentare.




AUTENTICITATEA

- ▶ Autenticitatea trebuie să fie certificată, fiind o parte componentă a calității, de aceea fiecare produs alimentar are o denumire însoțită de un set legal de caracteristici pentru a evita confuziile pe piața de desfacere.
- ▶ În mod normal aspectele autenticității alimentare nu ridică probleme de inocuitate.



CRITERIILE CARE DEFINESC AUTENTICITATEA ALIMENTELOR

- ▶ Criteriile care definesc autenticitatea unui produs alimentar sunt numeroase și variabile de la un produs la altul, acestea fiind:
 - Originea geografică;
 - Specia sau rasa din care provine materia primă;
 - Compoziția;
 - Tehnologia de procesare și conservare;
 - Categoria, funcție de natura materiei prime agricole, convenționale, organice sau modificate genetic (AMG, GMF – genetically modified food);
 - Anul de fabricație;
- 

ETAPELE AUTENTIFICĂRII

- ▶ Pentru o autentificare credibilă sunt necesare metode analitice incontestabile capabile să încadreze produsul aflat în cercetare într-un standard.
- ▶ Autentificarea și depistarea unor eventuale fraude presupune parcurgerea a trei faze, cum ar fi : prelevarea probelor, investigarea analitică și prelucrarea și interpretarea datelor obținute.



ETAPELE AUTENTIFICĂRII

Etapa I – Prelevarea probelor

- ▶ Prelevarea probelor din alimentele procesate sau chiar din materia primă reprezintă una din verigile de bază pentru asigurarea exactității rezultatelor obținute.
- ▶ Într-o primă fază se face un plan de eșantionare care detaliază modalitățile de prelevare a probelor, pentru ca acestea să fie suficient de reprezentative pentru produsul supus investigațiilor de autentificare. Erorile de prelevare pot fi uneori mai mari decât cele analitice .



ETAPELE AUTENTIFICĂRII

ETAPA A II -A -

INVESTIGAREA ANALITICĂ


- ▶ Dacă în trecut practicile de falsificare erau empirice putând fi descoperite cu tehnici analitice relativ simple, în prezent acestea au evoluat continuu, devenind uneori imposibil de identificat cu ajutorul metodelor clasice de investigare.
- ▶ Astfel, s-a impus introducerea de noi tehnici analitice și folosirea unor echipamente de laborator performante, în concordanță cu progresele tehnologice și cu practicile actuale de falsificare.

TEHNICI ANALITICE FOLOSITE LA


AUTENTIFICARE

- ▶ Metode clasice de analiză compositională ;
- ▶ Metode care folosesc tehnici de separare
 - GC - cromatografie cu fază mobilă gazoasă;
 - HPLC -cromatografie lichidă de înaltă frecvență;
 - CE -electroforeză capilară;
- ▶ Metode de recunoaștere a structurii chimice a componentelor ;
 - NIR - spectroscopie cu radiații incidente din domeniul infraroșu apropiat;
 - FTIR - spectroscopie cu radiații incidente și interpretare cu ecuații Fourier;
 - NMR - înaltă rezonanță magnetică nucleară.

METODE DE ANALIZĂ

- ▶ Metode de analiză a urmelor de elemente
 - ICP – AES – spectroscopie atomică ;
 - AA – spectroscopie de absorbție atomică;
 - ▶ Metode de analiză structurale
 - MS – spectroscopie de masă;
 - HR – NMR – rezonanță magnetică nucleară;
 - IR – spectroscopie prin absorbție de radiații din domeniul infraroșu;
 - ▶ Metode biochimice de analiză
 - Enzimatic
 - Cu profil ADN – acid dezoxiribonucleic
- 

METODE DE ANALIZĂ

- ▶ Metode statistice multivariate de prelucrare și interpretare a datelor:
 - ▶ Metode de analiză a izotopilor stabili :
 - SNIF – studiul izotopilor naturali fracționați prin rezonanță magnetică nucleară;
 - IR – spectroscopie prin absorbție de radiații din domeniul infraroșu;
- 

- ▶ Conform exigențelor actuale, investigarea analitică trebuie să descopere prezența unor componente chiar și sub formă de urme și să evidențieze unele diferențe minore între produsele originale și cele analoage sau falsificate.
- ▶ Datorită diversificării criteriilor de autentificare și a numărului mare de produse, metodologia de identificare a autenticității și comensurarea amplitudinii manoperelor frauduloase cuprinde o gamă largă de metode și tehnici de investigare generale sau specifice.
- ▶ Important este ca toți cei implicați în evaluarea autenticității produselor alimentare (producători, comercianți, organele de control abilitate) să folosească aceleași metode analitice și să aibă acces la aceeași bază de date.



FALSIFICAREA ALIMENTELOR

- ▶ Este o practică cunoscută de multă vreme fiind consemnată în literatura antică, greacă și română.
- ▶ În sec. al XIX- lea savantul britanic Hasall propune pentru prima dată o metodă de decelare a cicoarei din cafea și trezește interesul statului, astfel în 1855 – Parlamentul britanic aprobă- Actul asupra impurificării alimentelor și băuturilor.
- ▶ Astăzi, UE prin Codex Alimentarius și alte acte normative a stabilit standardele și normele pentru toate țările membre.




FALSIFICAREA ALIMENTELOR

- ▶ Dacă inițial falsificarea vinului, berii, pâinii condimentelor se realiza cu înlocuitori naturali, din sec. XVIII au început să fie folosite și substanțe dăunătoare sănătății consumatorilor.
- ▶ Exemple : oțetul se falsifica prin adaos de acid sulfuric.
- ▶ –produsele vegetale conservate în oțet erau tratate cu săruri de cupru pentru păstrarea culorii;
- ▶ Culoarea unor produse zaharoase se falsifica cu coloranți care conțineau plumb sau arseniu.




DEFINIREA FALSIFICĂRII

- ▶ Falsificarea produselor alimentare , inclusiv a băuturilor reprezintă totalitatea operațiilor ilicite care au ca scop :
 - Substituirea totală sau parțială a uneia sau a mai multor componente ale materiei prime;
 - Adăosul de substanțe naturale sau sintetice care determină modificarea compoziției chimice și a însușirilor senzoriale cu scopul înlocuirii unor componente valoroase cu unele mai ieftine și obținerii unor beneficii nemeritate;
 - Adăosul de substanțe naturale sau sintetice care să mascheze defecte sau să confere proprietăți nejustificate în compoziția materiei prime;
 - Utilizarea unor ingrediente și aditivi alimentari neadmiși sau în doze mai mari decât cele recomandate;
 - Comercializarea unor produse de imitație(surogat) în locul produsului original.



PRACTICILE FRAUDULOASE DE FALSIFICARE A PRODUSELOR ALIMENTARE

- ▶ S-au extins odată cu dezvoltarea producției alimentare ca urmare:
 - a folosirii pe scară largă a aditivilor alimentari;
 - a lipsei unor principii deontologice în producția și comerțul cu alimente;
 - ▶ Reglementările moderne privind comerțul cu alimente a debutat în 1948 prin Acordul general pentru tarife și comerț – Organizația Mondială a Comerțului.
 - ▶ Problema securității și siguranței alimentare a populației a fost statuată prin – Declarația Mondială asupra Alimentației și Nutriției- ONU- FAO/OMS 1992.
 - ▶ Roluri esențiale au : Organizația Internațională de Standardizare și Codex Alimentarius.
- 

SIGURANȚA ALIMENTARĂ

- ▶ Documentele principale ale UE cu privire la siguranța alimentară sunt :
- ▶ Carta Albă a Siguranței Alimentare-2000(tema 1)
- ▶ Reglementarea 178/2002
- ▶ Conform Cartei Albe a Siguranței Alimentare (White Paper on Food Safety) a Comisiei Comunității Europene, UE asigură cele mai înalte standarde pentru siguranța alimentelor, acestea fiind ca o prioritate care este și garantată.



Principiile siguranței alimentare

- ▶ Politica UE urmărește standardele privind siguranța alimentelor, care trebuie să servească la protecția și promovarea sănătății consumatorului;
- ▶ Consumatorilor din statele membre trebuie să le fie oferite o gamă de produse alimentare sigure și de calitate ridicată;
- ▶ Sarcinile celor care activează în lanțul alimentar (producători de nutrețuri, fermieri, procesatori de alimente, autoritățile competente din Statele membre și alte țări terțe, Comisia Europeană și consumatorii trebuie să fie bine definite;



Structura Codex Alimentarius

- ▶ Structura organizatorică a Comisiei Codex Alimentarius este formată din :
 - Comitete pe probleme generale,
 - comitete pe produse,
 - Grupuri de lucru ad-hoc,
 - Comitete coordonatoare regionale (tema 10).
- ▶ Alte organisme internaționale cu preocupări deosebite în domeniul produselor alimentare. FAO,OMS – World Health Organization. (tema 11)



- ▶ Comitetul European de Normalizare (CEN) elaborează standardele europene care sunt obligatorii pentru statele din UE și care înlocuiesc standardele naționale corespunzătoare
- ▶ FAIM – Food Authenticity – Issues and Methodologies – organism constituit dintr-un colectiv de specialiști din diferite domenii (producție, comerț, control, autorități) care a elaborat un program cuprinzând problematica complexă a autentificării produselor alimentare și care facilitează legătura dintre factorii implicați în acest domeniu.



PRODUSELE ALIMENTARE ROMÂNEȘTI

- ▶ Producerea și comercializarea produselor alimentare în țara noastră sunt reglementate de :
 - acte normative reglementate de legi,
 - standarde române -SR,
 - standarde profesionale- SP,
 - standarde de firmă SF,
 - norme interne,
 - ordonanțe de guvern,
 - ordinele Ministerului Agriculturii și Alimentației, ale Ministerului Sănătății și Familiei.

Monitorizarea

- ▶ Monitorizarea se realizează de diverse organ de control :
 - locale, reginoale;
 - Autoritatea Națională pentru Protecția Consumatorului;
 - Inspecția de stat pentru Controlul Tehnic Vitivinic
 - Agenția Națională Sanitară Veterinară;
 - Centrul Național pentru Încercarea și expertiza produselor;

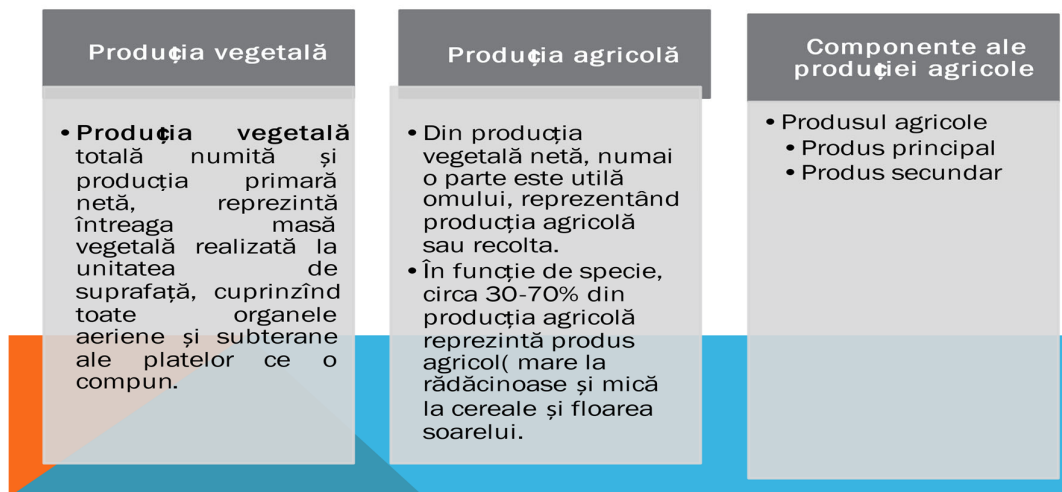
- ▶ Fabricarea și punerea în consum a produselor alimentare falsificate se pedepsește conform Codului penal art. 207, cu închisoare de la 6 luni la 5 ani;
- ▶ Dacă produsele au devenit vătămătoare sănătății sunt aplicabile sancțiunile art. 313 (sancțiune de la 6 luni la 7 ani), noile modificări aduse codului penal mărind pedepsele de la 3 la 10 ani.



CURS 2 EFPA

FACTORII ȘI PROCESSELE CE INFLUENȚEAZĂ CALITATEA PRODUSELOR AGRICOLE

CALITATEA PRODUCȚIEI AGRICOLE



FACTORII CE INFLUENȚEAZĂ CALITATEA PRODUCȚIEI AGRICOLE VEGETALE

FACTORI ECOLOGICI: climatici, edafici, orografici; zonarea ecologică a platelor;

FACTORI BIOLOGICI: soiul sau hibridul cultivat;

FACTORI TEHNOLOGICI: rotația, fertilizarea, lucrările solului, semănatul, lucrările de îngrijire recoltare;

FACTORI SOCIALE/ECONOMICI: asigurarea forței de muncă și a bazei tehnice/materiale, organizarea producției

Cunoșterea și dirijarea factorilor constituie o prioritate în sporirea cantitativă și calitativă a producției agricole vegetale



FACTORII ECOLOGICI

Lumina- intensitatea, calitatea luminii, durata iluminării influențează dezvoltarea, înflorirea , precum și sinteza hidraților de carbon și a proteinelor;(plante de zi scurta porumb, orez, soia, tutun, câneșă) plante de zi lungăgrâu, secară, orz, ovăz, mazăre, sfeclă)

Temperatura determină toate procesele care au loc în plante și în sol și influențează disponibilitatea apei și a substanțelor nutritive, respirația, transpirația, fotosinteza.

Apa – factor de vegetație indispensabil și având un rol deosebit de mare în dezvoltarea plantelor, influențează regimul de aer, căldura, și activitatea plantelor.

Aerul- pentru plante, viața lor este dependentă de componentele aerului atmosferic și aerului din sol.

Solul- Plantele au cerințe diferite față de sol în privința texturii (fiindcă componentele care intră în sol), a structurii, a risca gradului de aprovizionarea cu substanțe nutritive.

FACTORII BIOLOGICI

Determină cantitatea de producție, dar și calitatea producției vegetale :

- Sămânța
- Valoarea biologică
- Valoarea de cultură
- Puritatea
- Masa a 1000 de boabe MMB
- Masa hectolitică MH
- Mărimea semințelor
- Umiditatea semințelor
- Examenul organoleptic.

FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ CALITĂȚILE PANIFICABILE ALE GRÂULUI

Cantitatea de proteine

Cantitatea și calitatea glutenului uscat

Puterea de fermentare a făinii

Compoziția chimică a cerei

Capacitatea de hidratare a făinii

Pe baza însușirilor de panificație în funcție de cantitatea și calitatea glutenului, în schimbul internațional există 3 grupe de calitate :

Clasa A grâne tari ameliorate produse în zona de stepă din climatul temperat;

Clasa B grâne semitari cu însușiri intermediare ale glutenului produse în zona umedă;

Clasa C grâne moi, cu gluten slab panificabil, lipsit de elasticitate și capacitatea de a reține gazele ;

ÎNSUȘIRILE TEHNOLOGICE ALE CEREALELOR

Însușirile tehnologice ale cerealelor sunt caracterizate de următorii indicatori de calitate:

- umiditatea,
- masa hectolitrică,
- masa relativă a 1000 de boabe,
- masa absolută,
- masa specifică,
- mărimea,
- forma și uniformitatea boabelor,
- sticlozitatea și făinozitatea boabelor,
- culoarea boabelor,
- conținutul de impurități,
- forma și uniformitatea boabelor,
- prospețimea cerealelor,
- maturizarea cerealelor

În cazul grâului și a secarei acești indici caracterizează nu numai însușirile de măciniș, ci și însușirile de panificație.

INFLUENȚA PROPRIETĂȚILOR REOLOGICE ASUPRA CALITĂȚII FĂINII

- Calitatea tehnologică a făinii este influențată de cantitatea de glutenine, care determină proprietățile reologice ale aluatului obținut în panificație : elasticitatea, tenacitatea, impermeabilitatea la gaze.
- Proprietățile reologice ale aluatului pot fi determinate prin măsurători cu ajutorul următoarelor echipamente de laborator : farinograful Brabender, alveograful Chopen, extensograful Brabender .
- Farinograful Brabender măsoară consistența aluatului prin intermediul forței de amestecare, la viteză constantă .

CURBE FARINOGRAFICE

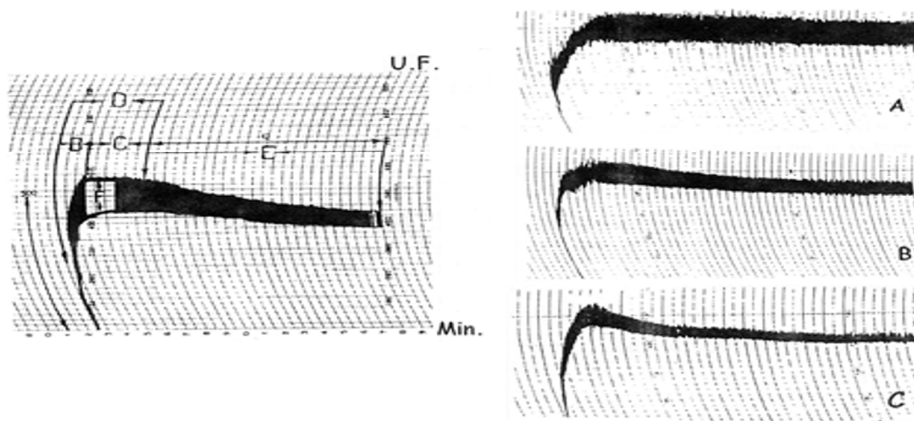


Fig.3.a - Caracteristicile curbei farinografice: A consistența aluatului (UB), B- timpul de formare(min), C- stabilitatea aluatului(min), D- timpul de prelucrare (min), E- indicele de toleranță, F- gradul de înmuiere a aluatului (UB);

Fig. 3.b. - Curbele farinografice pentru făinuri de calitate diferită A- făină de bună calitate pentru panificație; B - făină de calitate medie; C făină de slabă calitate.

Amplitudinea maximă a farinogramei indică atingerea consistenței maxime. Curba se aplatizează când aluatul devine moale.

Farinograful Brabender descrie o curbă caracterizată prin următorii parametri:

-B – perioada de dezvoltare, de dezvoltare, timpul necesar pentru a ajunge la maximă consistență

-C – stabilitatea, care reprezintă intervalul de timp în care se înregistrează consistența maximă;

-D – rezistența aluatului – se referă la suma timpilor de dezvoltare și de stabilitate

-E – gradul de înmuiere – indică pierderea consistenței aluatului sau a pastei și este dată de diferența dintre consistența maximă și cea care se obține după 12 minute;

-F – indicele de elasticitate – indică rezistența aluatului și oscilațiile lui, a cărei mărime este influențată de elasticitate și extensibilitatea amestecului

EXTENSOGRAFUL BRABENDER

Extensibilitatea aluatului se măsoară cu extensograful Brabender, după o perioadă de repaus. Extensograful Brabender măsoară tenacitatea sau capacitatea de întindere a aluatului modelat, în fire. Aluatul modelat în formă cilindrică ia forma camerei extensografului.

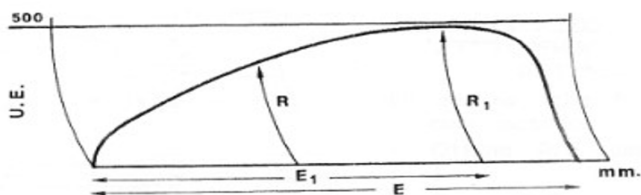


Fig.4 – Caracteristicile extensogramei

Rezistența R – amplitudinea extensogramei care se situează la diviziunea de 5 cm față de punctul 0, al curbei.

Rezistența R_1 – amplitudinea maximă a curbei.

Extensibilitatea E – corespunde cu lungimea bazei de la punctul inițial la punctul final al extensogramei

Extensibilitatea E_1 – corespunde cu lungimea bazei de la punctul 0, la punctul ce indică rezistența R , amplitudinea maximă

Raport R/E – se obține prin împărțirea rezistenței la extensibilitate

Aria extensogramei indică puterea aluatului

Clasificarea făinurilor se poate face după valoarea raportului dintre rezistența și extensibilitatea aluatului R/E :

- făină de calitate optimă, atunci când R/E este 0,5-1;
- făină de calitate bună când R/E este 0,35;
- făină de calitate acceptată când R/E are limită inferioară de 0,25;
- Făină de calitate necorespunzătoare când R/E are limită inferioară de 0,1.

FĂINA DE SECARĂ

Proprietățile de panificație ale făinii de seară sunt influențate de cantitatea și calitatea substanțelor care se umflă (proteine, pentozani), însușirile de gelatinizare ale amidonului și activitatea enzimatică.

Complexul glucide-amilaze se deosebește de cel din făina de grâu prin următoarele:

- făina de seară conține cantități mai mari de glucide simple față de făina de grâu;
- amidonul făinii de seară (prezent sub formă de granule ovale cu diametrul de 30-50 μm) începe să gelatinizeze la 52-55 $^{\circ}\text{C}$, adică la o temperatură mai joasă decât amidonul făinii de grâu (60-65 $^{\circ}\text{C}$);
- rezistența amidonului făinii de seară față de enzimele amilolitice este ceva mai mică în comparație cu amidonul făinii de grâu, aceasta datorându-se și faptului că amidonul gelatinizează la o temperatură mai joasă (amidonul gelatinizat este mult mai ușor hidrolizat de amilaze);

- o altă particularitate a proteinelor de seară este capacitatea lor de a se umfla foarte repede și intens în prezența apei. La fermentare, în prezența acizilor care se formează, o parte importantă a acestora se umflă nelimitat și peptizează, trecând sub formă de soluție coloidală.

- proteinele făinii de seară sunt mai ușor hidrolizate de proteaze față de cele ale făinii de grâu;

- enzimele proteolitice ale făinii de seară sunt asemănătoare cu cele din făina de grâu, o parte a acestora fiind de tipul papainei,

capabile să se activeze în prezența reducătorilor și să se inactiveze în prezența oxidanților. Activează optim la pH 4-5.

- În bobul de seară normal, neîncolțit și în făina provenită din acesta se găsește pe lângă β -amilază, prezentă în cantități ceva mai mici decât în făina de grâu, o cantitate importantă de α -amilază activă.

- Prezența α -amilazei în cantitate mare și rezistența mai mică a amidonului la hidroliză fac ca făina de seară să aibă întotdeauna capacitate mare de formare a glucidelor fermentescibile și a gazelor.

- Pentozanii, deși sunt prezenți în cantități relativ mici (4-6%) din care circa 1,5% reprezintă pentozani solubili (mucine, mucilagii) joacă un rol important în formarea aluatului. Înșușirea principală a acestora este capacitatea mare de a absorbi apa, datorită căreia își măresc considerabil volumul formând soluții coloidale cu vâscozitate mare.

Complexul proteine-proteaze prezintă următoarele particularități

- conținutul de proteine al făinii de seară este asemănător cu cel al făinurilor din grâu moale (8-12%). Ca și grâul, seara conține gliadină și glutenină, deși în cantități ceva mai mici, seara având un conținut mai mare de albumine și globuline

- gliadina și glutenina făinii de seară nu diferă semnificativ din punct de vedere al structurii și masei moleculare față de proteinele grâului. Cu toate acestea ele au proprietăți coloidale diferite. *Cea mai mare diferență față de proteinele grâului constă în faptul că proteinele searei nu formează gluten, nu*

formează deci o structură proteică continuă în aluat, structură care în cazul făinii de grâu se obține chiar și pentru făina de calitate slabă;

DEPOZITAREA CEREALELOR

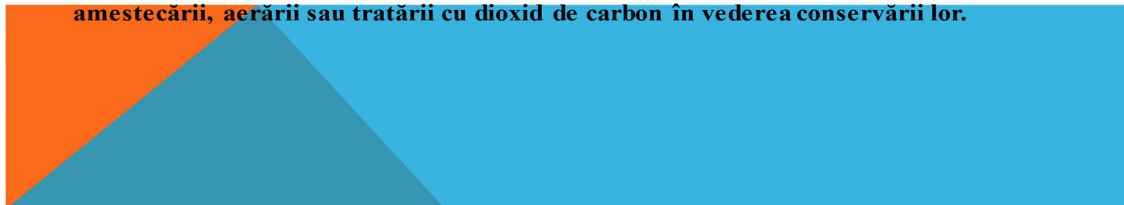
Înainte de depozitare, cerealele trebuie să fie precurățate, deoarece corpurile străine, fiind mai umede decât cerealele, îngreunează uscarea acestora și favorizează infecțiile cu microorganisme. De multe ori cerealele au o umiditate mai mare de 14%, ajungând până la 20%. În aceste condiții, datorită faptului că ele nu se pot depozita în silozuri, se practică uscarea artificială a cerealelor asigurând astfel conservabilitatea, realizând uneori și o îmbunătățirea energiei de germinare (în cazul orzului).

Pentru uscare se folosesc diferite tipuri de uscătoare cu aer cald, cu funcționare continuă, prevăzute cu zone de preîncălzire, uscare și răcire, în care boabele nu trebuie să depășească temperatura de 55°C, durata uscării fiind de 60-90 minute.

Necesitatea depozitelor. Depozitele de cereale sunt necesare deoarece de existența lor depinde în mare măsură asigurarea unei producții continue și a unei calități constante a produselor finite pe o anumită perioadă. Pentru asigurarea unei producții continue și omogene este necesar ca depozitul să aibă o capacitate de stocare de maximum 30 de zile. Această capacitate creează posibilitatea preîntâmpinării oricărei dereglări intervenite în aprovizionarea cu cereale. Spațiul destinat depozitării asigură și condiții optime pentru urmărirea gestiunii.

Tipuri de depozite. Păstrarea cerealelor în industria morăritului folosește mai multe tipuri de depozite. Acestea formează celulele de siloz, care pot fi construite din diverse materiale compatibile cu buna păstrare a cerealelor:

Depozitarea în silozuri celulare permite o compartimentare riguroasă atât din punct de vedere cantitativ cât și calitativ, asigurând și mecanizarea completă a operațiunilor de depozitare și evacuare, precum și manevrarea cerealelor în scopul amestecării, aerării sau tratării cu dioxid de carbon în vederea conservării lor.



FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ CALITATEA SFECLEI DE ZAHĂR

Factorii care determină calitatea tehnologică a sfeclii de zahăr sunt :

- factorii genetici-determinați de caracteristicile specifice soiului sau hibridul de sfeclă cultivat;
- factorii pedoclimatici, determinați de caracteristicile solului în care s-a cultivat sfecla și de particularitățile climatice din zona de cultură,
- forma și dimensiunile rădăcinilor – care influențează procesul de extracție,
- factorii agrotehnici, asigurați prin respectarea tehnologiei optime de cultivare, în funcție de zona de cultură, soiul sau hibridul cultivat;
- modul de recoltare, care asigură și după recoltare menținerea stării de prospețime și sănătate al sfeclii;
- gradul de decoletare, cu rol determinant , în stabilirea calității tehnologice a sfeclii. Coletul sfeclii reprezintă până la 20% din masa rădăcinii și conține foarte mult nezahăr.

RECEPȚIA ȘI DEPOZITAREA SFECLEI DE ZAHĂR

Pe baza rezultatelor analizelor de laborator efectuate prin urmărirea dinamicii creșterii sfeclii și acumulării de zahăr se face o selecție a sfeclii pentru depozitare. După recoltarea sfeclii de zahăr procesele biologice care au avut loc în timpul perioadei de vegetație a plantei își reduc intensitatea, mai importante fiind: pătrunderea apei, substanțelor minerale și a substanțelor nutritive din sol, biosinteza zaharozei, biosinteza aminoacizilor și a proteinelor.

Valoarea de industrializare a sfeclii se modifică după recoltare până la prelucrare, respectiv scade cu creșterea duratei de depozitare, principalele modificări fiind: scăderea conținutului de zahăr din sfeclă, creșterea conținutului de cenușă conductometrică, creșterea conținutului de substanțe reducătoare, creșterea conținutului de azot aminic, scăderea purității sucului celular, scăderea coeficientului de difuziune a zaharozei din celulele sfeclii de zahăr, creșterea modulului de elasticitate, creșterea rezistenței la tăiere a corpului sfeclii

Sfecla de zahăr după recoltare pierde o parte din apa conținută în țesuturi. Fiecare procent de apă pierdut atrage după sine pierderea unei cantități de zahăr, estimată la 0,5-1,0 kg zahăr la tona de sfeclă pe zi.

CONSERVAREA SFECLEI DE ZAHĂR

Metoda uzuală de conservare este aceea de a depozita sfecla în grămezi de dimensiuni mari, numite silozuri. La alegerea sfeclei destinate păstrării stau următoarele criterii:

- * sfecla trebuie să provină dintr-o cultură îngrijită și cu vegetația normală, să fie semănată în perioada optimă și să nu fi suferit de pe urma bolilor și dăunătorilor;
- * sfecla să fie proaspăt recoltată, turgescentă, cu greutate peste 300g, cu impurități puține, să nu fie ruptă, rănită sau ramificată;
- * cantitatea de zahăr invertit să fie mică, respectiv sub 0,18-0,20%.



BOABELE DE CACAO

Proprietățile apreciate în primul rând la boabele de cacao sunt aroma, gustul și culoarea, prezentând interes și următoarele date :

- lungimea medie a boabelor de cacao, care trebuie să fie de 20-25 mm;
- grosimea medie, care trebuie să fie de ~ 1/5 din lungime;
- greutatea medie, care trebuie să fie de minimum 103 g pentru 100 boabe de cacao ;
- proporția de coajă, care trebuie să fie cuprinsă între 11-16% din greutatea totală a boabelor.

MATERII PRIME OLEAGINOASE

Procesarea materiilor prime grase este oarecum diferită în funcție de felul acestora. La

semințele și germeii oleaginoși, în funcție de conținutul lor în ulei, extracția uleiului se poate face numai prin presare (la rece sau la cald) sau numai prin extracție cu solvenți.

Aproape în toate schemele apar operațiile de măcinare și aplatizare ca operații de pregătire a materialului înainte de prăjire -presare. La prelucrarea fructelor oleaginoase, datorită conținutului diferit de apă și coajă, operațiile pregătitoare înainte de extracție diferă de cele ale semințelor, iar la unele fructe (măslin, cacao) diferă chiar și metodele de extracție. Materiile prime prelucrate în România sunt:

- semințele de floarea-soarelui,
- soia,
- in,
- rapita,
- ricin,
- germeii de porumb .

MATERII PRIME ȘI AUXILIARE

-Materiile prime oleaginoase sunt reprezentate de sursele vegetale al căror conținut în ulei sau grăsimi este suficient de mare pentru a face eficientă procesarea industrială.

-Plantele și arborii a căror semințe respectiv fructe reprezintă materii prime propriu-zise la obținerea uleiurilor și grăsimilor vegetale poartă atributul de oleaginoase. În afară de materiile prime principale se utilizează și alte surse vegetale de uleiuri și grăsimi, plantele textile-oleaginoase, subproduse oleaginoase.



MATERII PRIME OLEAGINOASE

Astfel, grăsimile vegetale se găsesc în proporții variabile în următoarele părți ale unor specii de plante:

- semințe de soia între 16 -20% ;
- semințe de floarea-soarelui între 24-40% ;
- semințe de rapită între 23 -42% ;
- semințe de dovleac circa 35% ;
- măsline între 20-35% ;
- arahide între 20 -50% ;
- germeni de porumb între 33-36% ;
- fructul de palmier între 45 și 50% etc.



DEPOZITAREA MATERIILOR PRIME OLEAGINOASE

Materiile prime oleaginoase utilizate în fabricile de ulei au cu precădere un caracter de producție sezonieră (excepție fac germeii de porumb) . Din această cauză depozitarea materiilor prime oleaginoase se face pe perioade de timp lungi, în care pot să apară, în condiții neprielnice, grave deprecieri calitative și însemnate pierderi cantitative .

În fabricile de ulei materiile prime sunt depozitate pe perioade variind între 5-12 zile, durată care asigură rezervele necesare continuității producției și dă posibilitatea efectuării operațiilor pregătitoare procesului de obținere a uleiului.

Depozitarea semințelor oleaginoase trebuie să asigure:

- păstrarea substanțelor valoroase ;
- prevenirea proceselor de degradare ;
- îmbunătățirea caracteristicilor tehnologice ale semințelor ;
- pregătirea de loturi mari, omogene din punct de vedere al caracteristicilor fizico-chimice și tehnologice ;

Compoziția chimică a cerealelor și cartofilor este variabilă, depinzând de : soiul cultivat, condițiile pedoclimatice, condițiile de recoltare și depozitare. Amidonul se găsește în cantitatea cea mai mare la orez. Substanțele azotoase se află în cantitate mult mai mare la porumb, grâu decât la cartofi și provoacă dificultăți în procesul de prelucrare. Procentul de lipide este redus la cartofi și ridicat la porumb, unde este concentrat în germeni

Procesul tehnologic de obținere a amidonului din porumb, grâu, cartofi cuprinde următoarele faze :

- pregătirea materiei prime în vederea prelucrării
- măcinarea
- extractia amidonului
- purificarea și concentrarea suspensiei de amidon.




MATURAREA ȘI SUPRAMATURAREA LEGUMELOR ȘI FRUCTELOR

Legumele și fructele se găsesc în continuă dezvoltare, pe parcursul căreia au loc o serie de transformări biochimice importante .

În dezvoltarea produselor horticoale se deosebesc patru etape distincte : creșterea, prematurarea, maturarea și supramaturarea .

Etapa de creștere se caracterizează prin intense reacții de biosinteză, ce conduc la acumularea de acizi, amidon și protopectină, simultan cu multiplicarea și dezvoltarea rapidă a celulelor.

Etapa de prematurare se caracterizează prin scăderea reacțiilor de polimerizare și amplificarea reacțiilor de hidroliză, în principal amidonul se transformă în zaharuri simple (la struguri transformarea este totală, iar la mere reacția este parțială) . În același timp se constată micșorarea conținutului de acizi, taninuri, protopectina se transformă parțial în pectină și se derulează formarea substanțelor colorante și a aromelor.



În timpul *etapei de maturare* se continuă procesele de biosinteză și de oxidare, reacția predominantă fiind formarea glucidelor datorită procesului de fotosinteză. Această reacție are loc și în perioada de post-recoltare la nivelul tuturor organelor verzi ale legumelor și fructelor și încetează odată cu dispariția clorofilei.

Paralel cu formarea glucidelor are loc sinteza lipidelor, protidelor, polifenolilor, pigmentilor, vitaminelor, substanțelor de aromă.

Senzorial, apar indicii specifici de culoare, aromă, gust, care la fructe devine plăcut, dulce-acid, se atenuază astringența, pulpa se înmoaie, semințele se brunifică, pielea se subțiază și se acoperă cu stratul de ceară.

Concomitent cu reacțiile de biosinteză au loc procese de oxidare, când se eliberează o parte din energia încorporată în substanțele energetice (glucide, lipide, protide). O parte din energia rezultată se degajă sub formă de căldură, iar altă parte este utilizată la formarea legăturilor macroergice în vederea reutilizării în alte procese de sinteză.



Etapa de postmaturare sau supramaturare (senescență, îmbătrânire) este ultima etapă a existenței produselor horticole. Ea se caracterizează prin scăderea conținutului de zaharuri în valoare absolută, în cazul fructelor (creșterea conținutului de zaharuri în suc), scăderea acidității și a conținutului de taninuri, impregnarea pereților celulari cu pectină, scăderea intensității respiratorii, a proceselor de sinteză, cu formarea de peroxizi toxici pentru țesutul vegetal.

Etapa poate conduce la declanșarea fermentației intracelulare cu formarea de alcool etilic și aldehide, substanțe toxice pentru țesuturi.



INDICII TEHNOLOGICI DE CALITATE LA FRUCTE ȘI LEGUME

Pentru aprecierea calității legumelor și fructelor se utilizează o serie de criterii specifice produsului conform unor acte normative : standarde, norme interne, caiete de sarcini.

Conform reglementărilor naționale și internaționale calitatea se diferențiază pe categorii sau clase de calitate. Astfel, la majoritatea fructelor și legumelor se prevăd pe baza indicilor tehnologici ca grupe de calitate : extra, calitatea I-a și a II-a, iar uneori numai calitatea I-a și a II-a.

Examinarea produselor și aprecierea calității se referă la următorii indici fizici, chimici și senzoriali care dau valoarea în sine a produselor și direcțiile de valorificare a acestora: consum în stare proaspătă, depozitare și industrializare.



- *Autenticitatea soiului* se referă la omogenitatea lotului privind originea soiului și se apreciază eventual proporția produselor autentice din lotul examinat. Originea soiului se stabilește pe baza însușirilor fizice și senzoriale comparate cu caracteristicile preluate din standarde de ramură sau de firmă, norme interne.
- *Forma* produselor horticole este o caracteristică ce depinde de specie și soi. Ea se apreciază vizual sau prin măsurători și se exprimă prin referiri la forme geometrice sau tipice unor produse.
- *Mărimea* este dată de greutatea, dimensiunea sau volumul produselor și se apreciază prin cântărire, măsurare ca atare sau prin numărul de bucăți la un kilogram produs. Acest indice variază în limite largi: cireșe 3-20 g și varză 1-10 kg. Diametrul produselor constituie criteriul de bază la operația de calibrare.

În funcție de mărime, produsele horticole sunt în general grupate în mari, mijlocii și mici, limitele acestor grupe fiind determinate de specie sau soi



- *Culoarea și aspectul pielei* constituie un indice de calitate în funcție de specie și soi în special la produsele la care se consumă fructele, rădăcinile sau tulpinile . În general, se apreciază pielea curată, lucioasă, fără crăpături, netedă, fără zbârcituri sau loviri, fără urme de pesticide, iar culoarea să fie uniformă și specifică soiului .
- *Starea de prospețime* se apreciază după gradul de turgescență a produselor horticole . Acest indice ne dă informații despre momentul recoltării, tehnologia de cultură aplicată și modul cum au fost păstrate.
- *Prezența pedunculului* la unele specii (cireșe, căpșuni, mere, castraveți, tomate, vinete, pere, ardei etc.) constituie un indice de calitate, deoarece eliminarea acestuia conduce la pierderea integrității pulpei și a aspectului produsului .



- *Starea de sănătate și curățenie* apreciază existența și intensitatea atacului de boli sau dăunători, prezența pesticidelor, a urmelor de praf și pământ etc.. La legumele rădăcinoase și bulboase se stabilește conținutul de pământ aderent care trebuie să se încadreze în limitele cerute de actele normative .
- *Gradul de maturitate* se determină după aprecierea unei serii de indici senzoriali (mărime, formă, culoare, gust, aromă, consistența pulpei) și indici chimici (zaharuri simple, amidon, substanță solubilă, aciditate etc.) care trebuie să corespundă speciei și soiului în corelație cu destinația valorificării .

Fermitatea structural-texturală și culoarea pulpei sunt funcție de specie, soi, gradul de maturitate și starea de sănătate a produsului. Fermitatea reprezintă gradul de rezistență a țesutului supus unei presiuni exterioare. De exemplu, valoarea acestui indice determinat cu penetrometrul cu Φ 11 mm, în cazul merelor, este de 12 -13 kgf în perioada de pârgă, 8 -9 kgf la recoltare și 6 -7 kgf după păstrare .



**EXPERTIZĂ PE FILIERĂ PRODUSELOR DERIVATE DIN
MATERII PRIME VEGETALE**

ȘEF LUCRĂRI DR. STELUTA RADU

Partea a II-a

PARTEA A II_A

AUTENTIFICAREA ULEIURILOR ȘI GRĂSIMILOR ȘI METODE DE IDENTIFICARE A FALSIFICĂRILOR

10.1. Definirea produsului

Lipidele (grăsimile și uleiurile) constituie o categorie importantă de substanțe naturale, răspândite în țesutul tuturor plantelor și animalelor, precum și în microorganisme.

Pentru organism îndeplinesc roluri importante; plastic, energetic, nutrițional, dizolvant (pentru compușii liposolubili), de protecție ș.a.

După consistență, lipidele se clasifică în: uleiuri, lichide la temperatura camerei, și grăsimi, solide la temperatura camerei, iar după proveniență: vegetale și animale (terestre și acvatice).

Grăsimile și uleiurile utilizate în alimentație nu au o structură omogenă, fiind un amestec de acilgliceroli (gliceride) cu mici cantități de substanțe de însoțire (1-4%), constituie din fosfați, acizi grași liberi, ceruri, compuși nesaponificabili, substanțe colorante, vitamine etc.

Atât în materia primă cât și în produsul finit predomină acilglicerolii (grăsimile neutre), ce se găsesc sub formă de mono-di, și trigliceroli.

Principalele caracteristici ale lipidelor sunt dependente de natura, gradul de nesaturare și de masa moleculară a acizilor grași participanți. Aceștia sunt acizi organici monocarboxilici cu număr par de atomi de carbon (celmai adesea), saturați, mono-sau polinesaturați, cu mase moleculare diferite (funcție de numărul de atomi de carbon), cu o configurație sterică *cis* sau *trans*, cei din produsele naturale găsindu-se sub formă *cis*.

Tabelul 10.2

Conținutul de acizi grași ale unor materii prime oleaginoase, %

Natura acizilor grași	Materia primă oleaginoasă							
	Arahide	Muștar	Susan	Floarea - soarelui	Rapiță	Soia	Bumbac	Măsline
Suma acizilor grași	42,8	29,10	45,70	50,10	35,60	16,0	-	-
Acizi grași saturați	8,3	1,4	6,60	5,70	1,10	2,50	-	-
- miristic C _{14:0}	0,10	Urme	-	-	-	-	0,30	-
-palmitic C _{16:0}	4,80	0,90	4,20	3,20	0,80	1,00	7,50	3,40
- stearic C _{18:0}	1,50	0,40	2,30	2,10	0,30	0,60	1,10	0,30
- arahinic C _{20:0}	0,70	-	0,10	urme	-	-	urme	Urme
- begenovic C _{22:0}	1,10	-	urme	-0,30	-	urme	-	-
- lignoceric C _{24:0}	0,10	-	urme	-	-	-	-	-
Acizi grași mononesaturați:	19,30	20,70	19,50	12,50	26,10	3,50	7,0	15,10
- palmitoleic C _{16:1}	-	urme	0,1	urme	urme	-	0,30	0,50
- oleic C _{18:1}	18,80	6,60	19,40	12,50	10,60	3,50	6,70	14,50
-gadolenic C _{20:1}	0,50	4,70	urme	urme	3,30	-	-	-
- erucic C _{22:1}	urme	9,40	-	-	12,20	-	-	-
Acizi grași polinesaturați:	15,20	7,0	19,60	31,90	8,40	10,60	18,60	3,60
- linoleic C _{18:2}	15,0	5,30	19,60	31,80	5,20	8,80	18,50	3,60
- linolenic C _{18:3}	urme	1,70	urme	-	3,20	1,80	urme	urme

Din punct de vedere nutrițional, cel mai mare aport îl aduc acizii grași nesaturați, cei polinesaturați fiind clasificați în patru grupe (după numărul atomilor de carbon de la gruparea metil până la dubla legătură): palmitoleică (ω -7), oleică (ω -9), linoleică (ω -6) și linolenică (ω -3), cele mai active metabolic fiind ω -3 și ω -6.

Gliceridele animale au un conținut mai ridicat în acizi grași saturați față de gliceridele vegetale, raportul dintre acizii grași saturați și cei nesaturați fiind de 38/62 pentru grăsimea de porc 60/40 pentru unt și de 10/80 pentru uleiuri, gliceridele animalelor avcatice fiind caracterizate printr-un conținut ridicat de acizi grași superiori nesaturați (C₁₆ –C₂₂).

Cel mai bun impact nutrițional îl au uleiurile și grăsimile la care raportul dintre acizii grași polinesaturați și cei saturați are valoarea 1. Când este mai mic de 2 are efect hipercolesterolemiant, iar când este mai mare de 2 hipocolesterolemiant.

Există o mare diversitate de materii prime folosite pentru producerea uleiurilor și grăsimilor. Cele de origine animală provin din țesutul adipos al diferitelor specii de animale, iar cele de origine vegetală din peste 40 de plante oleaginoase, grupate în 14 familii botanice. În afara semințelor plantelor oleaginoase propriu – zis (cultivate sau necultivate), se utilizează și alte surse vegetale de uleiuri cum sunt: semințele plantelor textilo-oleaginoase (bumbac, cânepă); fructele oleaginoase (măslin, cocos, palmier, nuc, cacao, migdal ș.a) și suprodusele oleaginoase: semințele de tutun și tomate, germenii de grâu și porumb, sâmburii (ardei, struguri, vișine, prun ș.a), deșeurile oleaginoase ale industriei uleiurilor volatile (anason, coriandru, chimion) ș.a.

Compoziția chimică a materiilor prime este dependentă de originea botanică, de stadiul de maturare, de condițiile ecologice și cele agrotehnice (tabelele 10.1 și 10.2).

10.2 AUTENTIFICAREA ULEIURILOR ȘI GRĂSIMILOR

Autentificarea uleiurilor și grăsimilor urmărește mai multe obiective, de la corectitudinea informării consumatorilor (prin înscrisurile de pe etichetă, dar și prin alte mijloace) până la depistarea practicilor frauduloase. Cele mai importante se referă la autentificarea originii botanice sau a speciei de animale, a metodelor de procesare a materiilor prime și de conversare a produselor finite, prezența unor compuși neautorizați sau în doze mai mari decât cele acceptate (produse esterificate, coloranți, antioxidanți etc) și într-o măsură mai mică autentificarea originii geografice.

Compoziția chimică a uleiurilor și grăsimilor este complexă (peste 400 compuși diferiți), fiind puternic influențată de o multitudine de factori referitori la specie/varietate, locul de cultivare/de creștere, condițiile climatice, agrotehnica utilizată, tehnologia de obținere.

Aprecierea calității și a autenticității se realizează prin analiză senzorială și investigare analitică cu metode convenționale sau moderne.

Din punct de vedere senzorial, materiile grase se caracterizează prin consistență, culoare, gust și miros.

Grăsimile sunt albe sau albe-gălbui, iar uleiurile au o gamă diversă de culori și nuanțe, de la galben deschis până la brun închis, dar există uleiuri și de alte culori: roșcată (din germenii de porumb sau semințele de dovleac), cu nuanță verde (din semințele de rapiță și cânepă), ș.a.

Gustul și mirosul sunt caracteristice, determinate de proveniența materiei prime.

Uleiurile se deosebesc și prin valoarea unor anumiți indici fizici cum sunt vâscozitatea (8-15°E la 20°C, cu excepția uleiurilor de ricin, care avea valori de până la 140°E la 20°C), densitatea (0,910-0,970

km/m³), conductivitatea termică (0,14-0,16 kcal/m h grd), punctul de fumegare (185-242°C), punctul de aprindere (314-333°C), căldura de combustie (9020-9680 kcal/kg) ș.a însă cei implicați în autentificarea diverselor categorii de grăsimi și uleiuri și în decelarea falsificărilor sunt prezentați în tabelele 2,3 și 10,1.

Caracteristicile psiho-senzoriale ale grăsimilor de origine animală (consistență, culoare, miros și gust) sunt specifice și variază în funcție de specie, sex, vârstă etc.

Consistența variază mult, funcție de conținutul de acizi grași nesaturați. Astfel, o grăsime de pește, având o proporție mare de acizi grași nesaturați, este lichidă la temperatura camerei, pentru același motiv, grăsimea de pasăre are o consistență moale, chiar semifluidă. Seul de la rumeșătoare se caracterizează printr-o consistență tare (punct de topire 40-50°C), în contrast cu untura de porc care este o consistență moale, asemănătoare cu grăsimea de pasăre. Grăsimea din lapte este grăsimea cu cea mai mică proporție de acizi grași nesaturați, ce determină o consistență moale, specifică („onctuoasă”) și un punct de topire relativ scăzut (30-35°C). Ordinea scăderii consistenței grăsimii, pe specii de animale, este următoarea: rumeșătoare, porc, lapte, cal, pasăre, pește.

În ceea ce privește indicele de refracție, dependent tot de natura și proporția de acizi grași nesaturați, ordinea este aproape inversă față de cea a consistenței și anume: pește (55-60), cal (52-58), pasăre (50-55), porc (48-54), rumeșătoare (44-49), lapte (40-48).

Examinarea microscopică a grăsimilor brute, analiza senzorială și determinarea unor indici fizico-chimici (tabel 10.1) oferă informațiile necesare pentru a aprecia calitatea grăsimii animale, specia de la care provine și chiar decelarea substituirii parțiale sau totale a grăsimii de calitate superioară cu altele de calitate inferioară.

Asocierea analizelor senzoriale cu cele analitice, convenționale sau moderne, crează premisele efectuării unei autentificări certe. Valorile obținute sunt comparate cu cele ale produselor autentice din banca de date, rezultatele fiind plauzibile numai în măsura în care banca de date este constituită din eșantioane reprezentative, având în vedere marea diversitate de tipuri și sortimente de uleiuri și grăsimi.

Metodele clasice se pot grupa în două categorii. Prima se bazează pe determinarea întregului spectru de compuși, ceea ce necesită un mare volum de muncă și o interpretare statistică modernă (multivariată). Cea de a doua presupune analiza compușilor care nu se găsesc sau apar numai sub formă de urme în produsele originale, dar sunt prezenți în cele falsificate.

Procedeele moderne se focalizează mai ales asupra tehnicilor cromatografice (HPLC, HRGC), și cele spectrometrice (PyMS), iar cele în curs de promovare sunt reprezentate de : IR, FT-Raman, NMR, SCIR ș.a.

10.2.1. Autentificarea originii botanice a uleiurilor

Valoarea uleiurilor și grăsimilor vegetale este condiționată în primul rând de originea materiei prime. Cele mai apreciate sunt uleiurile de măsline, de arahide, de cacao, de palmier ș.a, astfel încât recunoașterea lor constituie obiectivul principal al autentificării.

Uleiul de măsline (undelelemnul), deși reprezintă numai 3% din uleiurile și grăsimile comestibile din producția mondială, este căutat și mult apreciat de consumatori, atât pentru atributele sale senzoriale și culinare, dar și pentru potențialul său benefic asupra sănătății. Se caracterizează printr-un conținut ridicat în acid oleic (56-83%) și linoleic (3,5 – 20%), iar dintre compușii nesaponificabilii, uleiul de măsline este bogat în squalen și β -sitosterol.

Există o mare diversitate de tipuri și sortimente, a căror parametri compozițională și senzoriali sunt dependenți de familie/specie, locul și condițiile de cultivare, dar și de procedeele de obținere.

Se pot clasifica după mai multe criterii. Astfel, după tehnologia de procesare se deosebesc uleiuri nerafinate (brute, „virgine”), rafinate și copundate. În funcție de conținutul de acizi grași liberi se împart în: uleiuri extra, cu o aciditate liberă sub 1%, uleiuri fine a căror aciditate liberă este cuprinsă între 1 și 1,5 și uleiuri comune cu o aciditate liberă ce se încadrează între 1,5 și 3,3%. Cel mai apreciat și mai scump este uleiul nerafinat („extra-virgin olive oil”), supus cel mai adesea substituirii parțiale cu ulei de măsline esterificat.

Analiza senzorială și cea instrumentală, prin care se determină profilul unor compuși, îndeosebi a acizilor grași a acilglicerolilor și a sterolilor, valoarea unor indici fizico-chimici (de refracție, de iod, de saponificare ș.a) și prezența unor substanțe străine, oferă în cele mai multe cazuri informațiile necesare pentru identificarea aparentei originii uleiului.

Dintre celelalte uleiuri și grăsimi vegetale supuse mai frecvent falsificărilor menționăm: uleiul/untul de cocos (mai scump), cu cel de palmier, întru-cât ambele au o compoziție asemănătoare (conținut ridicat în acizi grași saturați, îndeosebi lauric, circa 47%), uleiul de șofrănel, foarte apreciat datorită conținutului ridicat în acid linoleic și lipsit (sau cantități foarte mici) de acid linolenic, cu ulei de floarea soarelui (are o consistență asemănătoare), uleiul de floarea soarelui cu ulei de soia, sau cel de arahide cu ulei de soia etc.

Nu este de neglijat nici fraudarea uleiului din germeni de porumb, apreciat pentru valențele sale nutriționale și dietetice (bogat în acizi grași polinesaturați și cu cantități însemnate de fosfolipide, tocoferoli, vitamine etc).

Întru-cât profilul acizilor grași ai uleiului din germeni de porumb este asemănător cu al altor uleiuri vegetale, deseori este falsificat prin confundarea cu acestea. Identificarea fraudei prin metode convenționale se bazează pe determinarea conținutului de fitosteroli (β – sitosterol, campesterol), întrucât aceștia se găsesc în cantități mai mari în uleiul de germeni de porumb.

Deoarece acizii grași reprezintă componenta variabilă, ce determină însușirile specifice, diferențierea uleiurilor și grăsimilor se face în primul rând după natura și proporția acizilor grași ce intră în alcătuirea lor.

10.2.2 Autentificarea originii geografice.

Locul de cultivare al plantelor oleaginoase influențează compoziția și calitatea uleiurilor, prin condițiile climatice, caracteristicile solului, agrotehnica aplicată și alți factori (altitudinea, latitudine etc.), fără să determine o diferențiere majoră între uleiurile de același timp, cu excepția uleiului de arahide, la care factorul edafic își pune mai mult aparența. De exemplu, uleiul de arahide din SUA are cel mai scăzut conținut în C_{18} în timp ce uleiurile din vestul Africii și cel din America de Sud au cel mai mic, respectiv cel mai mare conținut în $C_{18:2}$. Și nivelul unor alcooli terpenici (C_{22} - C_{28}) înregistrează unele diferențe funcție de originea geografică a uleiurilor/grăsimilor.

Climatul tropical facilitează biosinteza acizilor grași saturați cu masă moleculară mică (acid caprinic, lauric și miristic), iar cel temperat (dar mai ales arctic) favorizează formarea acizilor grași polinesaturați.

Profilul acizilor grași, al substanțelor volatile, al elementelor minerale și al izotopilor stabili oferă informații edificatoare pentru identificarea originii geografice a uleiurilor/grăsimilor pure, unele dificultăți întâmpinându-se în cazul produselor compunodate (natural sau fraudulos).

10.2.3. Autentificarea tehnologiilor de procesare ale materiilor prime

Procesul de elaborare a uleiurilor este realmente factorul esențial ce-și pune amprenta asupra calității și naturaleții uleiurilor și grăsimilor, condiționând nivelul prețurilor.

În principiu, uleiurile se obțin din materii prime oleaginoase, prin simpla sau dubla presare), uleiurile brute fiind supuse rafinării.

Uleiurile obținute numai prin procedee mecanice (presare, centrifugare), fără procesarea termică și în absența altor tratamente se numesc „uleiuri presate la rece”. Acestea sunt de cea mai bună calitate, caracterizate prin aromă pregnantă, nemodificată, specifică materiei prime de proveniență. Randamentul de extracție prin presare este relativ scăzut și de aceea aceste uleiuri sunt mai scumpe.

Presarea la cald și/sau extracția cu solvenți favorizează obținerea de randamente mai mari, în schimb, produsele sunt mai puțin valoroase, întru-cât își diminuează valențele senzoriale și nutriționale și în consecință sunt mai ieftine.

Uleiurile brute, cel mai adesea, dar în mod deosebit cele provenite din semințe decalitate inferioară sau care au fost depozitate necorespunzător, pentru a deveni comestibile, sunt supuse rafinării. Rafinarea are ca scop îmbunătățirea proprietăților senzoriale și creșterea stabilității prin diminuarea conținutului sau îndepărtarea unor componente cum sunt: fosfolipidele, glicolipidele, cerurile, acizii grași liberi, pigmentii,

metalele ș.a. În același timp tratamentele folosite aduc prejudicii valorii psihosenzoriale și nutritive, întrucât se micșorează conținutul în unii compuși utili (substanțe odorante, vitamine ș.a).

Datorită diferențelor semnificative de ordin senzorial și nutrițional, ce se referă și în preț, uleiurile brute, naturale („virgin”, „extravirgin”) sunt substituite cu uleiuri rafinate, esterificate sau provenite din sămburi sau din pulpa fructului epuizat în ulei (tescovină).

Frauda este mai ușor de decelat dacă substituirea este totală sau într-o proporție ridicată, prin analiză senzorială (culoare, gust miros) și instrumentală (dozarea substanțelor de însoțire ale acilglicerolilor), dar dificilă de descoperit în cazul substituirilor în proporții reduse.

Determinarea conținutului și structurii gliceridelor, a acizilor grași și a indicilor fizico-chimici ce le caracterizează și compararea lor cu valorile corespunzătoare a probelor autentice din baza de date asigură o bună identificare a uleiurilor obținute prin diverse procedee.

Cele mai edificatoare informații se obțin când autentificarea este abordată cu tehnici instrumentale noi, unele dintre ele fiind prezentate în tabelele 10.5 și 10.6. Astfel, una din analizele moderne, deja oficializată a metodă de diferențiere a uleiului brut de cel rafinat, constă în determinarea stigmastadienelor (se exprimă în β sitosterol, Δ 5.23 și Δ 5.24 strigmastadienol, β sitosterol, Δ 5 avenasterol, sitostanol, clerosterol), care în uleiul brut apar doar sub forme de urme, dar se găsesc în doze însemnate în cel rafinat.

Diferențierea celor două sortimente, în cazul uleiurilor de măsline, se face și după conținutul în eritrodiol, ce se află în cantități mai mari de extracție și supus rafinării, față de uleiul brut.

Determinarea spectrofotometrică a trienelor conjugate, la 268-270 nm, dar mai ales la 301-320 nm, a confirmat dependența compoziției chimice și de procedeele de obținerea a uleiurilor. Astfel s-a constatat că tenele conjugate sunt abente (sau se găsesc în cantități foarte mici) în uleiul brut, dar apar în cel rafinat.

În prezent, sunt promovate tehnici de vârf cum sunt: spectroscopia vibrațională (NIR, MIR, Raman) care identifică autenticitatea uleiurilor după „amprenta” vibrațională a moleculelor din unele componente, rezonanța magnetică nucleară (^{13}C -NMR) ș.a.

Deși în ultima perioadă s-au înregistrat progrese semnificative, iar în UE s-au oficializat unele metode (sophisticate), cu deosebire pentru analiza uleiurilor de măsline, problema încă nu este complet rezolvată, mai ales în ceea ce privește decelarea adaosurilor de ulei obținut prin presare la cald. Procedeele moderne sunt incapabile pentru analize „on-line”, putând fi abordate numai în laboratoare ultradotote.

10.2.4. Autentificarea uleiurilor și grăsimilor provenite din materii prime mutante sau care au suferit manipulări genetice

Un nou obiectiv al autentificării constă în decelarea uleiurilor și grăsimilor provenite din organisme mutante sau modificate genetic. Ingineria genetică urmărește creșterea rezistenței plantelor oleaginoase la îmbolnăviri secetă etc, ameliorarea randamentului în ulei, mărirea ponderii în unii compuși utili, funcție de

destinația produsului, în detrimentul componentelor dăunătoare sau cu o importanță mai mică, creșterea calității nutriționale și a stabilității termooxidative ale produselor etc.

De altfel, ingineria genetică nu este singura modalitate de a „manipula” natura în vederea modificării compoziției și a însușirilor uleiurilor și grăsimilor. Diferitele tehnici de fracționare cristalografică, hidrogenare și interesterificare ș.a., reușesc să schimbe structura nativă a materiilor grase, pentru a deveni mai atractive atât din punct de vedere nutrițional, dar și pentru personalizarea lor, funcție de direcțiile de utilizare și preferințele consumatorilor.

De exemplu, pentru salate și alte trebuințe culinare, este recomandat ca uleiul să aibă un nivel redus de acizi grași saturați și ridicat de acizi oleic și linoleic, dar și un raport benefic între lipoproteinele LDL (cu densitate mică) și HDL (cu densitate mare); cel folosit la pregătirea alimentelor prin prelucrarea termică (îndeosebi prin prăjire) trebuie să se caracterizeze printr-un conținut redus de acizi linoleic și linolenic; margarinele și schortening-urile trebuie să se evedențieze printr-un nivel crescut de acizi grași saturați, iar produsele hidrogenate printr-un conținut ridicat în acid stearic, în detrimentul acidului oleic și linoleic.

10.3. FALSIFICĂRILE ULEIURILOR ȘI GRĂSIMILOR ȘI METODE DE IDENTIFICARE

Uleiurile și grăsimile sunt alimente susceptibile de falsificare. Cele mai frecvente practici frauduloase se referă la: substituirea parțială sau totală a uleiurilor/grăsimilor de calitate superioară (ulei de măsline, unt ș.a) cu uleiuri/grăsimi mai puțin valoroase; substituirea uleiurilor brute („virgin”), obținute prin presare la rece, cu cele produse prin extracție la cald și rafinate; înlocuirea gliceridelor din uleiuri/grăsimi cu lipide esterificate sau hidrogenate; adaosuri de aditivi neautorizați sau în doze mai mari; folosirea produselor provenite din materii prime mutante sau care au fost supuse ingineriei genetice etc.

Ca și în cazul autentificării, investigarea falsificărilor se poate realiza cu metode convenționale sau cu tehnici moderne, acestea din urmă fiind mai puțin răspândite pentru determinări curente.

Metodele convenționale constau în examinarea senzorială, încă tributară subiectivismului uman, completată cu analize instrumentale.

Determinările analitice investighează pe de o parte compoziția lipidică (prioritar fiind profilul acizilor grași și acilglicerolilor) și indicii fizico-chimici care caracterizează fiecare ulei/grăsimi (tabelul 2.3), iar pe de altă parte substanțele însoțitoare prezente în mod natural sau adăugate.

Dintre grăsimile de origine animală, cel mai des supus fraudelor este untul, iar dintre cele de origine vegetală, uleiul de măsline (foarte scump) și într-o mai mică măsură cel de floarea soarelui.

Evaluarea parametrilor senzoriali și compoziționali, precum și determinarea indicilor fizico-chimici și compararea lor cu valorile normale, constituie și în acest caz principalul mijloc de descoperire a unor eventuale fraude.

În continuare se vor prezenta cîteva metode uzuale de decelare a falsificării untului și a altor grăsimi.

Untul, așa cum s-a arătat într-un capitol anterior, este produsul obținut prin procesarea smântînii fermentate a laptelui de vacă sau de bivoliță. Ca și alte grăsimi de origine animală sau vegetală, untul poate fi falsificat prin: substituie parțială cu grăsimi străine cu valoare redusă, adaos de substanțe străine (apă, făină, cartofi ș.a), adaos de coloranți și substanțe conservante (acid salicilic, acid boric, aldehydă formică) etc.

Decelarea falsificării untului și a altor grăsimi, prin substituie cu altele de calitate inferioară sau cu produse asemănătoare, se realizează îndeosebi prin determinarea indicilor fizico-chimici, cea mai mare relevanță avînd-o indicele Reichert – Meissl și indicele Polenske.

- **Indicele de saponificare** are valori cuprinse între 190 și 200 la grăsimile animale și mult mai mici la uleiurile vegetale. Întrucît la unt valorile sunt mai mari încadrîndu-se în intervalul 218 – 235, fără să existe o zonă de interferență cu ale celorlalte grăsimi, evaluarea acestui indice reprezintă un criteriu demn de încredere pentru verificarea autenticității untului

- **Indicele de iod**, dependent de proporția de acizi grași nesaturați, înregistrează cele mai mici valori la unt (21-36), untura de porc și seul avînd valori moderate (40-70, respectiv 30-47), iar la grăsimea de pasăre și de cal valorile se situează între 60 și 90. Uleiurile vegetale (nehidrogenate), datorită conținutului ridicat în acizi grași nesaturați, au un indice de iod foarte mare (110-140).

- **Indicii Reichert – Meissl și Polenske**, ce caracterizează acizi grași saturați inferiori (solubili în apă) ce se găsesc numai în grăsimea laptelui (deci numai în unt), vor avea valori concrete (21-36, respectiv 1,5-3,5) numai pentru grăsimea din unt, la celelalte grăsimi animale sau vegetale valorile fiind extrem de mici (tînd către zero).

10.3.1. Identificarea prezenței grăsimii de porc (untura)

Compoziția chimică a unei grăsimi animale fiind relativ constantă (natura și proporția acilglicerolilor și a acizilor grași), face ca și punctul de topire ale acestei grăsimi să aibă valori constante, ceea ce constituie un criteriu pentru verificarea purității grăsimii.

Astfel, pentru identificarea prezenței unturii în unt se folosește metoda Bommer-Limprick care se bazează pe diferențierea punctelor de topire și constă în următoarele: 50 g grăsime de unt se cristalizează mai întîi cu 199 ml acetonă anhidră și apoi de cîteva ori cu 100 ml eter, pînă ce se depun atîtea gliceride cîte sunt necesare pentru determinarea punctului de topire al gliceridelor și pentru separarea și determinarea punctului de topire al acizilor grași. De obicei sunt de ajuns 4-5 cristalizări.

Gliceridele astfel obținute au puncte de topire evidențiate în tabelul 10.3. Dacă s-au întrebuițat 100 g grăsime din unt, cantitățile solvenților (acetonă și eter) se aleg astfel încît 6-12 cristalizări să fie suficiente. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 10.4

10.3.2. Identificarea prezenței grăsimii de vacă (seul)

Existența în unt a unei cantități mai mari de 12% seu sau uleiuri hidrogenate se recunoaște după conținutul în gliceride greu solubile în eter. Pentru identificare, din grăsimea topită la 40-50°C se cântăresc 31 g într-un balon cu fundul rotund de 100 ml, la cald. Se completează cu eter până la semn și se așează într-o baie de apă la 15°C, agitându-se puternic, balonul fiind bine astupat. În continuare, balonul se agită puternic, din oră în oră, menținându-se pe baia de apă timp de două ore.

Dacă nu se formează un precipitat, grăsimea respectivă nu are seu, dacă însă apare un precipitat chiar în cantități foarte mici, grăsimea conține un adaos de seu de până la 12%.

Precipitatul format se filtrează la trompă printr-o pâlnie Buchner de 4+5 cm diametru și un filtru cu pori mari. Partea din precipitat rămasă pe balon se tratează cu 3-4 ml eter, care conține 20% alcool. După acest tratament, gliceridele se separă ușor cu spatula și, după uscare pe o sticlă de ceas, se cântăresc.

Din cantitatea gliceridelor separate se deduce cantitatea de seu adăugată, conform tabelului 10.5.

Pe un principiu analog se bazează și tehnica următoare (Ganyal) : 1 g de grăsime topită se dizolvă în 3 ml eter sau acid acetic neutralizat și uscat de clorură de calciu; se adaugă 4 ml de alcool 93% la 30°C și se ține amestecul timp de 30 minute în baie de apă. Grăsimea din untul de vacă sau bivoliță rămâne clară, pe când la un adaos de 5 g grăsime animală (seu) sau de 12 % ulei hidrogenat se obține un precipitat.

Tabelul 10.5

Corelația dintre cantitatea de gliceride și cantitatea de seu adăugat

Gliceridele separate, g	Cantitatea de seu adăugată la 100 g grăsime de unt
0,80	5
0,35	10
0,95	15
1,55	20
2,55	30
3,60	40
4,60	50

Când animalele au fost hrănite cu ulei de semințe de bumbac, se obține un precipitat ușor, care nu mai apare când se utilizează 4 ml de eter și 3 ml alcool 93%.

10.3.3. Identificarea prezenței margarinei în unt

Margarinele sunt produse alimentare grase, cu un conținut de minimum 80% grăsime, obținute prin amestecarea de ulei fluide, hidrogenate și grăsimi solide sau semisolide (vegetale sau animale).

faza apoasă (dispersată) reprezintă maximum 16,6% și este formată din apă sau apă și lapte (6-10%).

Margarina conține și o serie de aditivi: emulgatori, vitamine aromatizanți și conservanți.

Având o compoziție asemănătoare cu cea a untului (tabelul 10.6), margarina este un potențial înlocuitor al acestuia, frecvent folosit la fraudarea untului.

Tabelul 10.6

Compoziția chimică a margarinei și untului

Componentele	Conținutului, %	
	Margarină	Unt
Materii grase	82-84	82-84
Substanțe proteice	0,5-0,74	0,5-10,0
Hidrați de carbon	0,3-0,75	0,1-1,0
Cenușă + sare	0,15-2,00	0,25-2,0
Fosfatide	0,05	0,75
Apă	< 16,0	< 16,0

Analiza senzorială nu este întotdeauna relevantă, întrucât margarina poate să conțină o serie de compuși „identici naturali” (β -caroten, diacetil, acid acetic ș.a) care se găsesc în mod normal în unt și căruia îi conferă însușiri senzoriale asemănătoare, de aceea numai analiza fizico-chimică este capabilă să deceleze falsificarea.

Așa cum s-a menționat anterior, determinarea naturii și structurii acil-glicerolilor și a acizilor grași, precum și indicilor ce caracterizează faza grasă, îndeosebi a indicilor de saponificare, Reichert –Meissl și Polenske, oferă cele mai viabile informații pentru decelarea falsificării, ceilalți indici (punctul de topire, indicele de refracție, indicele de iod) oferind doar informații ajutătoare, întrucât în cazul margarinelor valoarea lor depinde în principal de gradul de hidrogenare a grăsimilor din care provin.

Pe de altă parte, întrucât acizi grași naturali în mod obișnuit se găsesc sub formă cis, prin hidrogenare fiind transformați parțial în forma trans, prezența acestora în unt constituie o dovadă a falsificării cu margarină sau cu alte grăsimi hidrogenate.

10.3.4. Diferențierea uleiurilor din semințe, de uleiurile din fructe sau grăsimi animale

În acest scop se apelează la reacția Bellier, uleiurile de semințe dând o reacție pozitivă, se colorează până la albastru-violet, iar pătura acidă în galben, în maximum 5 secunde, în timp ce uleiul de măsline și grăsimile animale nu se colorează în timpul considerat (5 secunde).

Procedeeul constă în următoarele: 5 ml de ulei sau grăsime topită se tratează cu 5 ml HNO_3 ($d=1,45$) și 5 cm^3 de soluție de rezorcină saturată la rece în benzen. Amestecul se agită timp de 5 secunde într-un cilindru cu dop rotat.

În prezența uleiului de semințe apare imediat o colorație ce trece în pătura benzenică.

Pentru identificarea fiecărui tip de ulei se apelează la reacții specifice. Astfel pentru identificarea uleiului de susan și măsline se apelează la reacția cu clorură stanoasă (reactivul Bellindorf) sau cu apă

oxigenată – acid sulfuric (metoda Kreiss), identificarea uleiului de bumbac se poate face cu ajutorul reacției Haphen (alcool amilic și soluție de sulf în sulfura de carbon 1%) sau prin reacția Bechi

Prezența uleiurilor de animale marine se determină fie cu reacția Tortelli-Jaffa care identifică prezența ergosteronului din uleiul de pește cu reactivul Hanus, uleiurile de pește dând o colorație verde-închisă cu soluție de brom-cloroform, pe când celelalte uleiuri nu se colorează, sau cu ajutorul reacției Panopiolos (reactiv Can-Price, $SbCl_3$ și cloroform) pentru identificarea uleiurilor de pește hidrogenate.

Identificarea uleiurilor solidificate în grăsimile alimentare se bazează pe determinarea unor acizi nesaturați solizi, îndeosebi a acidului elaidinic (acid izooleic), care se precipită cu acetat bazic de plumb. Precipitatul se dizolvă în alcool- acid acetic și apoi se determină indicele de iod, iar excesul de iod se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N, în prezența amidonului ca indicator, în paralel efectuându-se și o probă martor).

10.3.5 Identificarea făinii, cartofilor și a altor produse amidonoase

Prin dezvoltarea grăsimii într-un amestec de alcool și eter, substanțele amidonoase se depun la baza vasului (împreună cu substanțele minerale). Rezidul rămas după filtrare se tratează cu câteva picături de iod, în prezența substanțelor amidonoase formându-se o culoare albastră.

10.3.6. Identificarea prezenței uleiurilor vegetale

Prezența uleiurilor vegetale în grăsimile de origine animală se decelează astfel; 5 g grăsime se tratează cu 5 ml acid acetic concentrat și cu o soluție saturată la rece de rezorcină în benzen. Dacă în timp de 5 secunde se formează o colorație roșie, violet sau verde, se estimează prezența uleiurilor vegetale; colorațiile ce apar mai târziu nu se iau în considerare.

Procedeu deschis trebuie considerat ca un test calitativ, rezultatele edificatoare obținându-se prin determinări cantitative, cum este de exemplu dozarea fitosterolilor (β -sitosterolul, stigmasterolul ș.a)

Menționăm și posibilitatea identificării prezenței unor uleiuri minerale cum sunt: parafina, vaselina, cele din rășini și gudroane ș.a. Întrucât folosirea lor la falsificarea uleiurilor alimentare are o incidență extrem de rară, nu este util prezentarea procedeelelor de decelare a acestora.

În prezent, întrucât practicile frauduloase au evoluat și au devenit din ce în ce mai anevoioase de decelat, descoperirea lor se realizează cu noi metode bazate pe cele mai recente progrese științifice și analitice, unele dintre ele fiind prezentate în tabelele 10.7 și 10.8.

Tabelul 10.7

Metodele moderne de autentificare a uleiurilor de măsline și de identificarea a falsificărilor

Metoda analitică	Parametrii determinați	Aplicabilitate
1	2	3
HPLC	Trigliceride clorofile	Decelarea uleiului brut de cel rafinat
FT-IR	-	Decelarea uleiului brut de cel rafinat
NMR	Squaleni, steroli	Decelarea uleiului de tescovină de măsline de cel rafinat
UV	²³⁵ K	Decelarea uleiului brut (virgin) de cel rafinat
GC	Acizii grași	Identificarea uleiului rafinat de măsline
HRGC	Stigmastadiene	Decelarea uleiului de măsline din tescovină și a uleiului rafinat în uleiul brut de măsline
HRGC	Stigmastadiene	Decelarea uleiului de floarea-soarelui cu conținut ridicat de acid oleic în uleiul brut de măsline
FT-Raman	Serii de compuși	Decelarea uleiului de floarea-soarelui cu conținut ridicat de acid oleic în uleiul brut de măsline
HRGC	Alcoolii alifatici	Identificarea uleiului de măsline obținut prin presare/centrifugare
LC-GC	Sitosterol/campestrol	Identificarea uleiului de floarea-soarelui, de soia, palmier și din semințele de strugure în uleiul brut de măsline.
HPLC	Triacilgliceroli	Identificarea uleiului de germeni de porumb, de bumbac, de floarea-soarelui, de rapiță, de soia în uleiul de măsline
LC-GC	Acid palmitic în poziția 2	Identificarea uleiurilor comestibile esterificate în uleiul de măsline
LC-GC	Steroli	Decelarea falsificării uleiului de măsline brut cu ulei de rapiță, de soia, floarea-soarelui, semințe de strugure
GC	Compuși volatili	Identificarea unor varietăți de măsline din diverse zone geografice
RP-HPLC	Tocoferoli, tocotrienoli	Identificarea uleiului brut de măsline, uleiului lampant de măsline, uleiului din semințe de struguri, uleiului de floarea-soarelui bogat în acid oleic, uleiului de soia
1	2	3
Py MS	-	Identificarea uleiurilor de soia, de floarea soarelui, de porumb, uleiului rafinat de măsline, uleiului de arahide în uleiul brut de măsline
GC	Steroli	Identificarea uleiului de floarea-soarelui și a uleiului de porumb în uleiul de măsline
HRGC	Serii de compuși	Identificarea uleiurilor de măsline de diverse varietăți europene
FT-IR	Serii de compuși	Diferențierea uleiului brut de măsline de celelalte uleiuri comestibile

Sacchi, R., Addeo, F. ș.a. 1995. *A high resolution ¹³C-NMR study of vegetable margarines*, Ital. j. Food Sci. 7, 27-36

Safar, M., Bertrand, D. ș.a. 1994. *Characterisation of edible oils, butters and margarines by Fourier transform IR spectroscopy with attenuated total reflectance*, JAOCS 71, 371-377.

Salivaras, M., McCurdy, A.R. 1992. *Detection of olive oil adulteration with Canola oil from triacylglycerol analysis by reversed-phase HPLC*, JAOCS 69, 935-939.

Sato, T. 1994. *Appcation of principal components analysis on near-IR, spectroscopic data of vegetable oils for their classification*, JAOCS 71, 293-298.

Ulberth, F., Heider, H. 1992. *Determination of low level trans unsaturation in fats by Fourier transform IR spectroscopy*, J.Food Sci. 57, 1444-1447.

Van der Voort, F.R., Sedman, J. ș.a. 1992, *Rapid and direct iodine value and saponification number determination of fats and oils by atfenuated total reflectance Fourier transform IR spectroscopy*, JAOCS 69, 1118-1123.

Van der Voort, F.R., Ismail, A.A. 1995. *A rapid, automated method for the determination of cis and trans content of fats and oils by Fourier transform IR spectroscopy*, JAOCS 72, 873-880.

Woodbury, S.E., Evershed, R.P. ș.a. 1995. *Detection of vedetable oil adulteration using gas chromatography combustion/isotope ratio mass spectrometry*, Anal. Chem. 67, 2685-2690.

AUTENTIFICAREA ȘI METODE DE IDENTIFICAREA FALSIFICĂRILOR LA CAFEA, CACAO ȘI CIOCOLATĂ

11.1. AUTENTIFICAREA ȘI METODE DE IDENTIFICARE A FALSIFICĂRILOR CAFELEI

11.1.1. Definirea produsului

Cafeaua este sămânța fructului arborilor de cafea din familia Rubiaceae, ce cuprinde peste 60 de specii. Dintre acestea, două specii: *Coffea canephora* Piene (*Coffea robusta*) și *Coffea arabica* contribuie în proporție de 99% la producția mondială de cafea, celelalte (*Liberica*, *Excelsa* ș.a) reprezentând doar 1%.

Organizația internațională a cafelei (ICO), în anul 1994, deosebește următoarele categorii de cafea: cafea păstăi, cafea verde (boabe), cafea prăjită (roasted sau toastată), cafea solubilă (numită cafea instant sau extract uscat de cafea) și cafea decafeinizată.

Cafeaua poate fi un condiment când se adaugă la diferite produse, dar în cele mai multe cazuri este consumată sub formă de băutură pentru satisfacerea unor plăceri senzoriale și pentru efectele ei stimulante.

Cafeaua are efect stimulator asupra sistemului nervos central și efect termogenic, îmbunătățește acuitatea vizuală, are efect laxativ rapid etc, însă consumul regulat și în cantități mari induce și consecințe negative cum sunt: promovarea bolilor cardiovasculare, creșterea secrețiilor gastrice, insomnie etc.

Compoziția chimică a cafelei oscilează în limite largi, funcție de o multitudine de factori, mai importanții fiind: originea geografică, specia, tehnologia de procesare etc.

11.1.2. Autentificarea cafelei

Probleme legate de autentificarea cafelei comportă două aspecte. Pentru cei ce comercializează cafeaua este oportun de știut originea (țara producătoare) și specia, în timp ce pentru cei ce o procesează, pentru organisme de control și pentru consumatori, interesează încadrarea parametrilor compoziționali și senzoriali în limitele corespunzătoare sortimentului declarat și depistarea unor eventuale fraude. Compoziția chimică a boabelor de cafea verde este arătată în tabelul 11.1.

11.1.2.1 Autentificarea originii geografice.

Întrucât condițiile de mediu, ca și cele agrotehnice, condiționează în mare măsură compoziția dar mai ales însușirile senzoriale ale cafelei verzi, cunoașterea locului de cultivare (continent, țară, zona geografică din țară) este una din prioritățile autentificării cafelei.

Tabelul 11.1

Compoziția chimică a boabelor de cafea verde

Componentul	Conținutul mediu, % față de s.u.	
	Arabica	Robusta
Alcaloizi (cafeina)	1,2	2,2
Trigonellina	1,0	0,7
Minerale	4,2	4,4
Acizi – clorogenici	6,5	10,0
- alifatici	1,0	1,0
- quinic	0,4	0,4
Yaharuri – zaharoză	8,0	4,0
- zaharuri reducătoare	0,1	0,4

- arabanogalactani, manani, glucani - alte zaharuri	44,0 1,0	48,0 2,0
Lignină	3,0	3,0
Pectine	2,0	2,0
Proteine	11,0	11,0
Aminoacizi liberi	0,5	0,8

Cu toate eforturile depuse, până în prezent nu s-a putut găsi o metodă sau un ansamblu de procedee care să dea rezultate sigure, cele mai promițătoare fiind tehnicile moderne cum sunt Py MS, NIR, GC ș.a.

Deoarece profilul chimic al solului influențează parametrii compoziționali ai cafelei, primele studii s-au orientat în direcția stabilirii unei corelații între originea geografică (compoziția solului) și conținutul în macronutrienți naturali.

Studiile întreprinse asupra conținutului cafelei în diverse elemente minerale printre care: carbon, cobalt, cesiu, rubidiu, mangan ș.a. au relevat că procentul de mangan reflectă cel mai bine originea geografică a cafelei, fiind considerat indicatorul principal al originii cafelei.

Determinarea unor izotopi stabili, dar mai ales a rapoartelor izotopice $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, a dovedit că valoarea acestora este dependentă de originea geografică, de aceea această analiză s-a utilizat cu succes pentru diferențierea cafelei de origine americană față de cea africană.

Deși ponderea acizilor clorogenici din cafea este condiționată de zona de cultivare, dozarea numai a acestora nu constituie un procedeu viabil pentru a-i stabili proveniența, întrucât în timpul procesării cafelei verzi (prăjirii) se produc transformări profunde de ordin cantitativ și calitativ care afectează și compușii clorogenici (tabelul 11.2)

Tabelul11.2

Compoziția chimică a boabelor de cafea toastată

Componentul	Conținutul mediu, % față de s.u.	
	Arabica	Robusta
Alcaloizi (cafeina)	1,3	2,4
Trigonellina	1,0	1,7
Minerale	4,5	4,7
Acizi – clorogenici	2,5	3,8
- alifatici	1,6	1,0
- quinie	0,8	1,6
Zaharuri: - zaharoză	0	0
- zaharuri reducătoare	0,3	0,3
Polizaharide	33,0	37,0
Lignină	3,0	3,0
Pectine	2,0	2,0
Proteine	7,5	7,5

Aminoacizi liberi	0	0
Lipide (ulei de cafea + nesaponificabile)	17,0	11,0
Prođuși de condensare/caramelizare (prin diferență)	25	25
Substanțe volatile, altele decât acizii	0,7-0,8	0,7-0,8

Sfera preocupărilor în direcția identificării originii geografice a cuprins și analiza profilului compușilor volatili. Deși s-au înregistrat unele rezultate, deoarece componența și ponderea substanțelor volatile sunt condiționate de o multitudine de factori naturali și tehnologici, profilul lor fiind modificat semnificativ în timpul toastării cafelei verzi, analiza profilului volatil nu este edificatoare.

11.1.2.2. Autentificarea originii botanice (specia)

Întrucât cafeaua Arabica posedă calități superioare față de cafeaua Robusta (de aceea are și un preț mai mare), substituirea nedeclarată în diverse proporții a cafelei Arabica cu Robusta, în scopul obținerii unor câștiguri ilicite, constituie o fraudă.

Analiza senzorială a cafelei boabe (verde sau prăjită) poate da unele indicații (aspect, mărime, gust, aromă), însă acestea sunt subiective și insuficiente pentru a autentifica specia, mai ales în cazul cafelei măcinate. Analizele fizico-chimice, îndeosebi cele moderne, pot confirma cu siguranță sortimentul de cafea, deși nu întotdeauna dau rezultate certe.

Analiza profilului mineral al cafelei a generat găsirea unor corelații între conținutul unor elemente și specia de cafea. Astfel boabele de cafea Arabica au un conținut mai ridicat în potasiu, bromuri și cioruri și mai scăzut în cupru, în comparație cu boabele de cafea Robusta. Diferențieri semnificative s-au înregistrat și în privința conținutului de mangan, în cafeaua Arabica aflându-se în proporție de 25-60 ppm, iar la cafeaua Robusta de 10-33 ppm.

Cele mai multe oportunități de a deosebi cele două specii principale de cafea le oferă analiza componentei lipidice. Aceasta diferă funcție de specie, atât în ceea ce privește ponderea, dar mai ales structura.

Cafeaua Arabica conține în medie 15% lipide, acidul stearic și oleic găsindu-se în proporții aproximativ egale, față de cafeaua Robusta, la care fracțiunea lipidică reprezintă cca.10%, acidul stearic aflându-se într-o cantitate mult mai mică decât acidul oleic.

Deși trigliceridele sunt componentele cu ponderea cea mai mare, pentru identificarea speciei prezintă interes alți compuși lipidici cum sunt: diterpenele, sterolii acidul 5-hidroxitriptamidic ș.a Foarte utilă este determinarea 16-o-metilcafestolului, compus caracteristic cafelei Robusta dar absent în cafeaua Arabica. Dozarea lui permite atât identificarea celor două specii, dar și stabilirea proporției, dintr-un amestec comercial, de cafea măcinată sau solubilă.

Și analiza diferitelor componente ale fracției lipidice nesaponificabile poate contribui la identificarea diverselor specii de cafea. Astfel, un anumit conținut de steroli și alcoolii diterpenici atestă prezența cafelei Robusta în amestec cu Arabica (decelabil la un procent de impurificare de minimum 5-10%).

Profilul compușilor volatili care se formează în timpul operației de prăjire a cafelei verzi și care diferențiază aroma diferențelor sortimente de cafea este determinat în mare măsură de compoziția chimică a boabelor verzi.

S-au stabilit cu certitudine corelații directe între conținutul și structura fracțiunii aminoacidice și compușii de aromă ce se formează în timpul prăjirii.

Întrucât cafeaua Robusta are un conținut mai ridicat în aminoacizi liberi, mai ales în ceea ce privește compușii „Strecker-active” cum sunt: glicolul, alanina, fenilalanina și tirozina, în aminoacizi heterociclici și în acizi clorogenici, se caracterizează prin concentrații mai mari în pirazine, fenoli, estei fenolici, în comparație cu cafeaua Arabica. Aceasta în schimb, având o proporție mai mare de gliceride, este mai bogată în compuși de degradare a acestora, cum sunt furanii volatili, hidroximetilfuralul ș.a.

Ponderea compușilor cu sulf reprezintă un alt indicator pentru diferențierea celor două specii.

Cafeaua Robusta se caracterizează întotdeauna printr-un procent mai ridicat în compuși cu sulf față de cafeaua Arabica, dozarea lor constituind un mijloc sigur de a decela falsificarea cafelei Arabica prin substituție parțială cu cafea Robusta, chiar și atunci când aceasta se găsește într-o proporție de numai 1%. O altă posibilitate de decelare a cafelei Robusta constă în dozarea 2-metil-suborneolului, compus specific numai acestei specii, căreia îl conferă aroma caracteristică.

Problema autentificării cafelei, îndeosebi a aoriginii geografice, rămâne în continuare o provocare. În viitor se impune ca printr-o strategie globală să se creeze o bază de date unde să se găsească „amprentate” cele mai importante caracteristici ale principalelor sortimente de cafea, pentru a fi comparate cu cele ale probelor necunoscute asupra examinării.

11.1.3. Falsificările cafelei și metode de identificare

Falsificarea cafelei este facilitată de faptul că atât însușirile senzoriale cât și cele compoziționale sunt dependente de o serie de factori legați de origine (condiții pedoclimatice și agrotehnice), de specie, condițiile de procesare (umedă sau uscată), de prăjire (temperatura 190-240°C, durată) ș.a.

Boabele întregi de cafea se presează mai puțin la falsificări și se referă la acoperirea lor cu diverse substanțe pentru a le da un aspect cât mai atrăgător, la mărirea conținutului în umiditate etc. Cafeaua prăjită și măcinată, precum și extractele de cafea, sunt mult mai ușor de falsificat, obiectivul principal urmărind fiind substituția cafelei cu cicoare, malț, năut, cereale, caramel, amidon, maltodextrine sau coji și deșeuri celulozice ale boabelor de cafea.

Descoperirea fraudelor se realizează prin metode clasice (uzuale) sau prin procedee moderne.

În prima categorie sunt incluse: analiza senzorială prin care se apreciază aspectul, culoarea, mirosul ș.a., examenul microscopic care permite evidențierea existenței boabelor străine sau a impurităților, investigările analitice ș.a. Aria analizelor fizico-chimice clasice cuprinde determinarea principalilor parametri compoziționali (apa, glucide, substanțe minerale.ș.a) și în mod deosebit conținutul de cafeină (1, 3, 7 trimexilxantină).

- Determinarea cafeinei

Pentru dozarea ei după metoda clasică se procedează astfel: 20 g de cafea fin măcinată se titrează într-un pahar Berzelius cu 10 ml amoniac 10% și se lasă în repaos 2 ore, după care se amestecă bine cu nisip calcinat și se aduce cantitativ într-un cartuș de extracție. Extracția se face cu un aparat Soxhlet, timp de 8 ore, cu tetraclorură de carbon.

În extractul obținut se adaugă 1 g parafină solidă și se distilă tetraclorura de carbon. Reziduul se „spală” mai întâi cu 50 ml apă fierbinte, iar apoi de 2-3 ori cu câte 25 ml apă fierbinte. După răcire, extractul apos se filtrează printr-un filtru umectat și filtratul se tratează cu 10 ml soluție de KMnO_4 1%. După 15 minunte de repaus, se adaugă picătură cu picătură apă oxigenată 3% care conține 1% acid acetic, până dispăre culoarea roz a soluției, rămânând numai precipitatul de MnO_2 . Soluția se încălzește pe o baie de apă 15 min. și se filtrează, spălându-se precipitatul cu apă caldă, după care se evaporă filtratul, iar reziduul se usucă într-o etuvă cu apă, 15 min.

Se extrage apoi reziduul cu cloroform, se filtrează extractul cloroformic, filtratul distilându-se. Reziduul se usucă în etuvă și se cântărește, rezultatul raportându-se la 100 g cafea.

- Identificarea surogatelor de cafea

Surogatele de cafea sunt constituite din înlocuitori ai cafelei, care pot fi rădăcini, semințe sau fructe prăjite, ale căror infuzii au un aspect asemănător infuziei de cafea, dar sunt lipsite de componenții caracteristici ai cafelei (cafeină, substanțe volatile etc).

Cele mai utilizate sunt cicoarea, care se obține din rădăcinile prăjite de cicoare, smochinele, malțul și diverse cereale. Se întrebuințează ca atare sau în amestec cu cafeaua.

Decelarea acestor substituenți și a proporțiilor în care se găsesc într-un amestec de cafea se realizează prin diverse procedee, unele din ele fiind prezentate în continuare.

Culoarea pe care o dă extractul apos filtrat, când este amestecat cu diverși reactivi, evidențiază prezența unor înlocuitori.

Astfel, absența apariției unei colorații intense când filtratul este tratat cu FeCl_3 , dovedește lipsa în totalitate a cafelei din amestec; apariția unei culori albastre la tratarea cu tinctură de iod atestă prezența unor cereale, iar dacă prin tratarea cu soluție Fehling se formează un precipitat roșu, înseamnă că amestecul conține cicoare sau smochine.

Pentru a stabili precis proporția dintre cafea și înlocuitori se determină doi indici:

Indicele de extract (Ex). Exprimă conținutul de substanță uscată a unei infuzii obținută din 5 g cafea în 100 ml apă.

Indicele de cloramină (Chl). Reprezintă diferența dintre cantitatea de cloramină cu care se titrează filtratul amestecului și cantitatea de tiosulfat întrebuințat la retrarea iodului pus în libertate prin adăugarea de KI.

Determinarea se face astfel: 10 ml din filtratul infuziei de la determinarea indicelui de extract se difuzează cu apă într-un balon cotat de 100 ml. În 8 baloane Erlenmayer se pune câte 10 ml din soluția diluată și se adaugă câte 10, 20 și 40 ml soluție 0.01 n cloramină (1,4082 g %) și câte 8 ml soluție tampon de acetat de sodiu (părți egale de soluție 2N acid acetic și NaOH 0,1 N). Se lasă în repaus la întuneric 10 minute după care se adaugă 5 ml soluție KI 20%, se acidulează cu H₂SO₄ (1:4) și se titrează iodul pus în libertate cu Na₂S₃O₃ 0,01 N în prezența amidonului ca indicator.

Diferența dintre cantitatea de soluție de cloramină și cantitatea de tiosulfat întrebuințat la titrare dă indicele de cloramină (Chl).

În funcție de valorile acestor doi indici de mai sus se stabilește conținutul în cafea și surogat, folosindu-se următoarele relații empirice:

- în cazul surogatelor de cereale:

$$g \text{ cafea} = 0,5645 \text{ Chl} - 1,3970 \text{ Ex}$$

$$g \text{ surogat} = 7,124 \text{ Ex} - 0,3794 \text{ Chl}$$

- în cazul surogatelor de cicoare sau amochine:

$$g \text{ cafea} = 0,587 \text{ Chl} - 1,824 \text{ Ex}$$

$$g \text{ surogat} = 3,414 \text{ Ex} - 0,187 \text{ Chl}$$

- în cazul amestecului din ambele categorii de surogate, se face o medie între valorile date de toate cele

patru relații de mai sus.

Identificarea falsificărilor și stabilirea autenticității cafelei sunt investigate astăzi cu ajutorul unor noi metode de evaluare, bazate pe cele mai recente tehnici analitice, unele dintre ele fiind prezentate în tabelul 11.3.

HPLC se folosește pentru dozarea zaharurilor, acizilor organici, a altor compuși cu structură asemănătoare, precum și a unor substanțe volatile, rezultate notabile înregistrându-se pentru cafeaua verde, deoarece prăjirea cafelei induce importante modificări cantitative și calitative ale acestor produși.

Tehnica analitică cromatografică AE – PAD permite dozarea simultană a zaharurilor totale și a celor libere și decelarea unor substituenți mai ieftini ai cafelei.

O pondere însemnată în unele glucide libere cum sunt: zaharoza, glucoza, fructoza și xiloza, precum și în manitol, constituie o dovadă incontestabilă a falsificării cafelei cu diverși înlocuitori.

Astfel, pentru cafeaua soluțilă, nivelul maxim acceptat pentru xiloza este de 0,4%, iar pentru manitol de 0,3%. Depășirea lor indică falsificarea prin substituire cu coji sau deșeuri celulozice ale boabelor de cafea. Prezența unui conținut mai mare de glucăză (maximum 2,6%) dovedește substituirea cu cereale sau zahăr caramelizat, în timp ce conținutul ridicat de fructoză (maximum 1% fructoză liberă) indică falsificarea prin adaos de cicoare.

Determinarea pe cale enzimatică a glucozei și fructozei (după hidroliza acidă controlată) creează posibilitatea decelării unor doze foarte mici de substituenți cum sunt: 1,5-2,0% pentru cicoare, 2,5% pentru produsele cerealiere, 3,5% pentru caramel etc. Procedul poate fi aplicat și la depistarea unor niveluri scăzute și ale altor înlocuitori ai cafelei precum maltodextrine, siropul de glucoză, resturile celulozice ale boabelor de cafea ș.a.

Metodele spectroscopice (FES, FAAD, dar mai ales spectroscopia de emisie atomică și arc electric, DC-Arc-AES) au fost folosite cu succes pentru evaluarea ponderii unor elemente minerale, dar în special a raporturilor dintre ele. Valoarea raporturilor Zn/Rb, K/Na, Cu/Mn ș.a. se modifică semnificativ la adaosul unor substanțe străine. Astfel, un adaos mai mare de 6% orz modifică valoarea raportului Yn/Rb și Sr/Cu, iar la adaosul de mazăre în aceeași proporție schimbă mărimea raportului Cu/Mn.

Tabelul 11.3

Metode moderne de autentificare și de identificare a falsificărilor cafelei

Metoda analitică	Parametrii determinați	Aplicabilitate
FAAS	Mn	Determinarea originii geografice (Arabica)
HRGC	Substanțe volatile	Determinarea originii geografice (Arabica)
HSGC + HPLC - UV	Substanțe volatile + extract	Determinarea originii geografice (Arabica)
HPLC-UV	HCl	Determinarea originii geografice (Arabica)
HPLC-UV	HCl	Determinarea originii geografice (Robusta)
SNIF-NMR și IRMS	D/H, ¹³ C/ ¹² C, ¹⁵ N/ ¹⁴ N	Determinarea originii geografice (cafea africană/americană)
Spectroscopie NIR	Lungimea de undă	Determinarea speciei (boabe întregi)
Spectroscopie FTIR		Determinarea speciei (cafea măcinată)
Spectroscopie NIR	Lungimea de undă	Determinarea speciilor (amestecuri de cafea măcinată)
Spectroscopie FTIR		Determinarea speciei (cafea uscată)
Spectroscopie FTIR		Determinarea proporției amestecului Arabica/Robusta
HRGC	Diterpene nesaponificate	Determinarea proporției amestecului Arabica/Robusta (prăjită)
HPLC, GC	16-o-metilcafestol	Determinarea proporției amestecului Arabica/Robusta (prăjită)

HRGC	Steroli nesaponificabili	Determinarea populației amestecului Arabia/Robusta (prăjită)
Spectroscopie NIR	Lungimea de undă	Determinarea proporției amestecului Arabica/Robusta (amestecuri de cafea uscată)
Spectroscopie fotoacustică	Orz măcinat, coji de cafea etc.	Identificarea produselor străine (cafea măcinată)
Enzimatică	Zaharuri (glucoză și fructoză)	Identificarea produselor străine (cafea solubilă)
HPAEC-PAD	Zaharuri	Identificarea produselor străine (cafea solubilă).

Dozarea spectroscopică a conținutului de acizi clorogenici din diverse sortimente de cafea solubilă este o altă posibilitate rapidă și eficace de a decela falsificarea prin adaos de cicoare.

Deoarece ponderea acizilor clorogenici din cicoare este mult mai mică față de cea din cafea, falsificarea acesteia prin adaos de cicoare va induce o diminuare a conținutului în acești compuși, proporțional cu procentul de substituent folosit.

11.2 AUTENTIFICAREA ȘI METODE DE IDENTIFICARE A FALSIFICĂRILOR LA CACAO ȘI CIOCOLATĂ

11.2.1. Autentificarea la cacao și ciocolată

Cacaua se obține din bomboane de cacao, care reprezintă semințele fructelor arborelui din familia Sterculiaceelor cu denumirea botanică de *Theobroma cacao* L. Există o diversitate de specii și soiuri, multe din ele purtând denumirea locului de proveniență: Ceylon sau Java, de foarte bună calitate, dar cele mai răspândite sunt sciurile Accra din Ghana și Bahia din Brazilia, de calitate inferioară.

După recoltare și uscare, boabele sunt supuse fermentării, când au loc o serie de transformări ce determină caracteristicile specifice, însușiri ce se diversifică și se amplifică în procesul de prăjire (100-170°C).

Calitatea boabelor de cacao se apreciază după așa zisul „index”, valoarea 100 fiind atribuită produsului de cea mai bună calitate.

Componentul cel mai important este untul de cacao, reprezentat de substanțele grase din bob și constituit în cea mai mare proporție din acilgliceroli. Lipidele sunt distribuite neuniform în diferite părți ale bobului, cantitatea cea mai mare găsindu-se în miez (45-54%). Se caracterizează prin proprietăți de polimorfism, forma cea stabilă, indice de iod foarte mic (1-8) și o temperatură de solidificare cuprinsă între 22-28°C.

Dintre ceilalți componenți, în doze mai însemnate se află: substanțele proteice, amidonul, substanțele tanante, celuloza, acizii organici ș.a. (tabelul 11.4)

Tabelul 11.4

Compoziția chimică a boabelor de cacao

Componentul	Miez, %	Coajă, %	Germeni, %
Apă	4-6	6-12	5-7
Grăsimi	45-54	1,2-4,0	2,3-3,5
Substanțe proteice	11,8-15,2	12,2-15,8	24,5
Amidon	6,5-10,0	3,0-5,4	-
Substanțe tanante	3,2-7,0	0,7-1,3	-
Teobromină	0,8-1,7	0,4-1,0	1,7
Cafeină	0,1-0,3	0,1-0,2	0,2
Celuloză	2,8-3,5	13,0-18,0	2,6-3,0
Zaharuri	1,0-2,0	7,5-10,5	-
Acizi organici	0,7-2,3	-	-
Cenușă	2,2-3,0	6,5-9,0	6,2-7,2
Cenușă insolubilă în HCl	0,1-0,2	0,2-1,1	0,02-0,04
Substanțe neazotoase extractibile	7,0-10,0	-	44,3-46,4

Specific boabelor de cacao este prezența teobrominei (3,7 – dimetil – xantina), 0,1-1,75, care ca și cafeina (1,3,7- trimetil-xantina), 0,1-0,3%, are acțiunea excitantă asupra sistemului cardio-vascular, precum și a unor substanțe de aromă cum sunt: aldehidele (izovalerianică, izobutirică, propionică), acizii grași inferiori, metil-acetatul, diacetilul, esterii, unii compuși terpenici (geraniolul) ș.a., multe dintre ele formate în procesul de fermentare și de toastare (prăjire) a boabelor verzi, cele mai importante fiind substanțele de aromă mai puțin volatile.

Boabele de cacao se utilizează sub diferite forme și anume: pudră de cacao (cacao degresată), ce se obține prin măcinarea turtelor de cacao rezultate în urma extragerii prin presare a majorității substanțelor grase (untul de cacao), și care se comercializează în două sortimente: C cu 22% grăsime și I cu 13% grăsime, pastă de cacao, cacao solubilă și sub formă de ciocolată.

Ciocolata este un produs zaharos obținut din masa de cacao; unt de cacao, zahăr pudră și unele adaosuri (lapte, alune, nuci, aromatizanți ș.a).

Ciocolata trebuie să se caracterizeze prin onctuozitate, miros și gust fin, grad mare de dispersie a adaosurilor, fără a se putea decela prezența adaosurilor mai mici de 20-25 μm.

Există o mare diversitate de tipuri de ciocolate, funcție de conținut în zahăr, de compoziția umpluturilor, modul de formare a învelișurilor etc.

Problemele legate de autentificarea boabelor de cacao și a produselor obținute din acestea comportă aceleași aspecte ca și la cafea.

Deoarece specia/soiul arborelui de cacao, precum și originea geografică au cea mai mare influență asupra însușirilor calitative și în primul rând asupra celor senzoriale, indentificarea lor constituie obiectivele prioritare ale autentificării.

Pentru aceasta, se folosește un ansamblu de tehnici analitice clasice sau moderne, mult dintre ele fiind utilizate și la autentificarea cafelei, descrise anterior.

11.2.2. Falsificări la cacao și ciocolată și metode de identificare

Cacaua și produsele din cacao se pot falsifica prin adaosuri de substanțe amidonoase, coji de migdale sau de boabe de cacao, dextrină, gelatină, dar mai ales prin substituirea grăsimilor proprii untului de cacao cu substanțe grase străine.

Pentru depistarea fraudelor se apelează la metoda fizico-chimice curente, cu ajutorul cărora se determină principalele caracteristici: apa, substanțele grase, conținutul de teobromină, cofeina etc. Sau se recurge la o serie de reacții specifice.

11.2.2.1. Examenul microscopic al ciocolatei

Se elimină substanțelor grase din câteva grame de ciocolată cu ajutorul tetraclorurii de carbon, iar zahărul cu ajutorul spălării, pe un filtru, cu alcool și apoi cu apă fierbinte.

Reziduul bine mojarat se examinează la microscop cu grosimentul 300 – 400 și, de preferat, prin comparație cu produse etalon.

Prin acest examen se constată atât prezența componentelor normali ai ciocolatei, dar și a unor substanțe străine, cum sunt: amidonul de tuberculi, făina de cereale și de castane, fragmente din bomboane de cacao etc.

11.2.2.2. Falsificarea ciocolatei prin adaos de amidon

Dozarea se face într-o probă de unde s-a extras zahărul, cu alcool 40%, la cald. Prin încălzire la presiune de 3 bari și învertire, amidonul este transformat în zahăr reducător, ce este dozat prin metodele cunoscute (ex. Schoorl).

În boabele de cacao amidonul reprezintă în medie 17% dar trebuie avut în vedere că unele adaosuri din rețeta de fabricație au un conținut de amidon mai mare (făina de castane 36 - 41%). Determinarea se completează cu un examen microscopic.

11.2.2.3. Falsificarea ciocolatei prin adaos de substanțe grase străine.

În afară de determinarea conținutului total de substanțe grase (clasic se folosește aparatul Soxhlet), trebuie cercetată și prezența unor grăsimi străine, foarte des fiind utilizate grăsimile vegetale solide sau solidificate prin hidrogenare. Pentru aceasta, pe lângă determinarea principalilor indici ce caracterizează grăsimile (punct de topire, indicele de refracție, de iod, de saponificare etc), se face și o probă specifică, „proba lui Ejörklund”.

Aceasta constă în dizolvarea produsului la temperatura camerei într-o soluție eterică și aducerea amestecului la 0°C. Apoi se așteaptă până când amestecul se tulbură și devine lăptos sau când apare prima

particulă de grăsime solidă. În prezența untului de cacao lichidul se tulbură după 7 minute iar în prezența grăsimii de vacă mai devreme

Prezența grăsimilor vegetale solidificate se stabilește prin determinarea indicelui de iod (în extractul alcoolic de 90% al grăsimii), care nu trebuie să fie mai mic de 40, iar indicele de saponificare mai mare de 190.

11.2.2.4. Falsificarea ciocolatei prin adaos de dextrine, gume sau gelatină.

Prezența dextrinelor și gumelor se face prin extragerea lor cu apă din proba degresată. Apariția unei turbureli, în proba degresată și tratarea cu alcool etilic în proporție de 1:4, atestă prezența dextrinei și gumei în produs.

Gelatina este decelată în extractul apos obținut la fierbere și defecat cu acetat de plumb. Dacă filtratul tratat cu câteva picături de acid picric formează un precipitat galben amorf, gelatina este prezentă în produs.

11.2.2.5. Unele metode (aproximative) de identificare a naturaleții ciocolatei

Aceste procedee, fără a avea o mare exactitate, pot da unele informații privind gradul de naturalitate al ciocolatei. Aceste metode se bazează pe faptul că substanțele grase (untul de cacao) reprezintă în medie 50% în cacaua naturală.

- În cazul ciocolatei pure, scăzând procentul de apă, zahăr și substanțe grase, se obține procentul de cacao fără grăsime. Acesta înmulțit cu 2 arată cantitatea de cacao naturală prezentă. Din conținutul de grăsime determinat, se scade grăsimea conținută de cacao și se găsește deci grăsimea adăugată:

- În cazul ciocolatei cu amidon de tuberculi, cacaua fără grăsimi se calculează scăzând umiditatea, procentului de zahăr, cel de grăsime și de amidon. Cacaua naturală și grăsimea adăugată se calculează ca mai sus;

- Ciocolata cu lapte. Dacă nu are substanțe străine se admite procentul de cazeină aproximativ egal cu cel al lactozei determinate. Cacaua se calculează scăzând procentul de apă, zahăr, grăsime, lactoză înmulțită cu 2. Cacaua naturală și grăsimea adăugată se calculează ca în celelalte cazuri;

- În cazul ciocolatei cu făină de plante oleaginoase, sau a fraudelor prin adăugarea de substanțe străine, nu este posibilă determinarea cantității de cacao prin diferențe. Aceasta se face numai dacă se cunoaște compoziția făinii de semințe oleaginoase folosite și se calculează procentul de grăsime străină. Când nu este posibil, se apreciază conținutul de cacao ca fiind aproximativ egal cu proporția de alcaloizi. În produsele vegetale aceștia au o pondere de cca. 1,5% cu variații foarte mari, de aceea rezultatul obținut este incert.

BIBLIOGRAFIE

- Ashunst, P.R., Dennis, M.J. 1996. *Food Authentificacation* Blackie Academic & Profesional, London.
- Banu,C. ș.a. 1999. *Manualul inginerului de industrie alimentară*, vol .II, Ed. Tehnică, București.
- Beckett, S.T. 1998. *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, Blackie, Glasgow, Scotland.
- Blăjan, N., Crețu, T., Tănăsoaie, C. 1980. *Substituirea de componente în produsele alimentare și de alimentație publică*, Ministerul Comerțului Interior, București.
- Bulancea, M., Râpeanu, Gabriela. 2001. *Metode de detrminare a falsificărilor produselor alimentare*, Ed. Fundația Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați.
- Ghimicescu, Gh. 1977. *Chimia și analiza alimentelor, băuturilor și condimentrlor*. Ed. Junimea, Iași.
- Jeffery, M.S. 1993. *Key functional proper*

AUTENTIFICAREA CEAIULUI ȘI A UNOR CONDIMENTE ȘI METODE DE IDENTIFICARE A FALSIFICĂRILOR

12.1 AUTENTIFICAREA CEAIULUI ȘI METODE DE IDENTIFICARE A FALSIFICĂRILOR

12.1.1 Definirea produsului

Ceaiul este una din cele mai apreciate băuturi din alimentație datorită însușirilor senzoriale plăcute, efectelor favorabile asupra organismului și prețului relativ scăzut.

Se obține din frunzele arbustului *Camellia sinensis*, originar din China, cu două varietăți principale: *sinensis* și *assamica*. Se pot hibridiza natural în plantații, la hibridul obținut predominând caracteristicile unei din cele două varietăți.

Există o mare diversitate de ceai, determinată de originea botanică, de originea geografică, de procedeele de obținere etc, cele mai importante fiind prezentate în tabelul 12.1

Se cunosc mai multe tipuri de sortimente de ceai, două fiind predominante: ceaiul negru și ceaiul verde.

Ceaiul negru se obține din frunze tinere, supuse ofiliri, fermentării și uscării la un regim termic mai ridicat ce determină formarea unei culori neagră- argintie. Se consumă cu precădere în emisfera vestică.

Ceaiul verde, nefermentat, obținut prin tratarea frunzelor cu vapori de apă (85-90°C, timp de 1-2 minute) pentru fixarea culorii și inactivarea enzimelor, după care frunzele se răsucesc și se usucă. Se produce și se consumă cel mai mult în China și Japonia, dar se consumă și în Indonezia, Thailanda, Malaezia, Africa de Nord etc.

Se mai deosebesc și alte sortimente cum sunt: ceaiul galben (obținut prin uscarea frunzelor la umbră, fără fermentare), ceaiul instant (extract solubil în apă, sub formă de pudră sau granule), ceaiul aromatizat (cu uleiuri eterice sau amestecat cu petale de flori, condimente) ș.a.

Tabelul 12.1

**Originea și caracteristicile principalelor soiuri de ceai
(după Wilson și Cifford)**

Denumirea	Originea și caracteristici
Darjelling	Original din N-V Indiei, de la poalele munților Himalaia. Are o culoare pală, de „lichior” și o aromă delicată de muscat. Este considerat cel mai bun, de aceea este și cel mai scump.
Assam	Original din Bengal, India. Are o culoare intensă și o aromă puternică, specifică ceaiului indian.
Nilgiri	Original din N-V Indiei, mai puțin cunoscut. Aromă mai puțin pregnantă ca la Assam, dar mai proaspătă și plăcută.
Dimbula	Original din Sri-Lanka, cunoscut sub denumirea de „ceai de Ceylon”. Are caracteristici specifice determinate de „creșterea rapidă”.
Ouvah	Cultivat pe plantele de est ale munților centrali din Sri-Lanka. Ceai de bună calitate, bogat în substanțe volatile.
Lasangsauchong	Original din China. Ceai cu însușiri calitative superioare, cu gust generos și aromă remanentă, caracterizat ca „ceai complet”.
Oolong	Se cultivă în China și Taiwan. Ceai fin, cu aromă de pirsică, dă un extract apos de culoare roșiatică,

Tabelul 12.2

Compoziția chimică a frunzelor de ceai (varietate Assam)

Componenți	% raport la substanța uscată
Solubili în apă	-
Fenoli	30
Faivonoli	18-32
Flavonol glicozide	3-4
Pracantocianidine	2-3
Acizi fenolici	4
Teina (cafeina)	3-4
Aminoacizi	4
Teanina	2
Alții	2
Glucide	4
Acizi organici	0,5
Parțial solubili în apă	-
Amidon	2,5
Alte polizaharide	12
Proteine	15
Cenușă	5

Insolubili în apă	-
Celuloză	7
Lignină	6
Lipide	3
Pigmenți	-

Parametrii senzoriali și fizico-chimici variază în funcție de mai mulți factori, specia/varietatea, originea geografică și procedeele de procesare fiind printre cei mai importanți (tabelul 12.2).

Polifenolii suscită un interes deosebit, nu numai prin faptul că se găsesc în proporția cea mai mare, ci mai ales prin implicațiile lor asupra însușirilor senzoriale (culoare, gust, extrativitate ș.a). În afara componenților prezentați în tabelul 12.2. s-au identificat și alții, cu o structură chimică neelucidată complet, cum sunt: teafulvinele, teacitrinele. tearubinginele ș.a.

Alături de polifenoli, complexul de substanțe volatile (peste 600) au o contribuție hotărâtoare la formarea însușirilor senzoriale.

Metilxantinele constituie o altă clasă de compuși caracteristică ceaiului. Reprezentantul cel mai de seamă este teina (cafeina), care de obicei se găsește în combinație cu acidul tanic, sub forma unui compus solubil în apă fierbinte și insolubil în apă rece. În cantități reduse sunt prezente teofilina și teobromina și numai sub formă de urme xantina, hipoxantina și acidul tetrametiluric.

Și alți compuși cum sunt: aminoacizii, teanina (5-N-etilglutamina), clorofilele și carotenoizii, substanțele minerale (Al, Mn, Cu) ș.a participă la formarea gustului și aromei specifice ceaiului verde.

12.1.2. Autentificarea ceaiului și metode de identificarea a falsificărilor

Autentificarea ceaiului are ca obiective evaluarea calității și identificarea sortimentului și a provenienței botanice și geografice.

Cele mai multe investigații s-au efectuat asupra ceaiului negru, care este definit de către ISO 3720 ca fiind ceaiul care provine numai din frunzele, mugurii și ramurile fragede (tinere) ale varietăților speciei *Camellia sinensis*. Pentru comercializare trebuie să se încadreze în parametri fizico-chimici din tabelul 12.3.

Tabelul 12.3

Principali parametri fizico-chimici ai ceaiului negru

Parametrul	Conținut%	
	Minimum	Maximum
Extractul apos	32,0	-
Cenușa totală	4,0	8,0
Cenușa solubilă în apă față de cenușa totală	45,0	-
Alcalinitatea cenușii solubilă în apă (mMKOH/100 g)	17,8	53,6
Cenușa insolubilă în acizi	-	1,0
Masa fibroasă	-	16,5

Evaluarea științifică a calității ceaiului nu este încă pe deplin rezolvată. Și în continuare analiza senzorială, bazată pe profesionalismului și abilitatea degustătorilor de ceai, rămâne cel mai răspândit procedeu pentru analizele de rutină.

Aprecierile organoleptice se completează și se corelează cu cele obținute pe cale analitică. În această privință, deși încă nu au fost omologate pe plan internațional, au fost elaborate și propuse unele metode.

Întrucât caracterul aromatic este însușirea cea mai de preț, conținutul în substanțe volatile a fost desemnat ca marker al calității ceaiului.

În ceai se găsește o gamă mare și diversă de compuși volatili (peste 600) care se solubilizează și se extrag cu ajutorul unor solvenți, se separă prin cromatografie în fază gazoasă și se dozează prin spectrometria de masă.

Acești compuși au fost împărțiți în două grupe: cei incluși în grupa I, care deși sunt compuși volatili importanți, în cantități mari au o influență negativă asupra aromei (aldehida izovalerianică, 2-etifuranul, pentanalul, hexanalul, heptanalul, 2,4-heptadienalul, nonanalul ș.a) și cei din grupa II, care conferă ceaiului o aromă fină, plăcută (aldehida benzoică, fenilacetaldehida, linalolul, α -terpiniolul, nerolul, geraniolul, nerolidolul, β -ciclocitralul ș.a).

Calitatea ceaiului se apreciază după valoarea indecelui de aromă (FI) care reprezintă raportul dintre conținutul de compuși volatili din grupa a II-a și cei din grupa I-a. Deci cu cât valoarea raportului este mai mare, ceaiurile au o aromă delicată și distinsă.

Nu trebuie neglijat nici aportul adus de compuși nevolatili, considerați compuși improprii de aromă, cum sunt unele substanțe fenolice (teaflavinele și tearubinginele), care au contribuție însemnată la formarea gustului, culorii și extractului. Astfel un nivel mai ridicat al ceaiului în rubingine îi conferă acestuia un gust catifelat, „moale” și o culoare estompată.

Autentificarea originii botanice vizează identificarea speciei/varietății. Cu toate că parametrii senzoriali și compoziționali sunt dependenți și de locul de cultivare, condițiile climatice și de procesare, analiza senzorială completată de cea instrumentală oferă date pertinente, capabile să permită identificarea speciilor/varietăților.

Cele mai edificatoare informații se obțin prin evaluarea conținutului și profilului compușilor volatili, îndeosebi a celor terpenici.

Deși conținutul și structura substanțelor volatile primare ale frunzelor de ceai suferă modificări importante de ordin cantitativ și calitativ, dozarea lor constituie un mijloc important de decelare a speciei/varietății. De exemplu, varietatea *assamica* are un conținut mai ridicat în linalol decât varietatea *sinensis*, care este mai bogată în geraniol, în timp ce varietățile hibride au nivele intermediare.

Calitatea ceaiului este dependentă în mare măsură și de originea geografică, așa încât identificarea ei constituie un alt obiectiv al autentificării.

Compoziția chimică și proprietățile fizice ale solului își pun în mod hotărâtor amprenta asupra parametrilor compoziționali și senzoriali ai ceaiului. Acestea condiționează apreciabil conținutul de substanțe minerale, dar mai ales compoziția cenușii, de aceea evaluarea lor reprezintă un alt mijloc analitic important de decelare a locului de proveniență.

Dintre celelalte tehnici promovate în acest scop menținem determinarea izotopilor stabili și a rapoartelor izotopice a D/H; $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$; $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, precum și dozarea unor componente specifice (teaflavine ș.a) prin metode moderne.

Falsificările ceaiului constau în substituirea unui ceai de calitate superioară cu cel de calitate inferioară, amestecarea ceaiurilor de diferite calități, utilizarea ceaiului deja folosit (epuizat în principii active), sau a unor frunze ale altor plante, adaosul unor coloranți naturali sau sintetici, aromatizanți etc.

Posibilele falsificări se decelează prin analiză senzorială, examinare microscopică și prin determinări analitice.

Examenul senzorial permite aprecierea aspectului, culorii, mirosului, gustului etc., cel microscopic descoperă prezența unor frunze străine (măceș, arbore de cafea, fragi, soc, măslin ș.a), iar cel chimic dozarea unor compuși.

12.2. AUTENTIFICAREA UNOR CONDIMENTE ȘI METODE DE IDENTIFICARE A FALSIFICĂRILOR

12.2.1 Definirea produsului

Condimentele sunt substanțe fără valoare nutritivă sau cu valoare nutritivă redusă, care conțin o serie de principii active specifice. Adăugate în cantități mici alimentelor, le conferă anumite însușiri olfactivo-gustative, producând în același timp și o simulare a secrețiilor gastrice (mărind apetitul) și ușurarea digestiei.

Există o mare diversitate de condimente, determinată despecia plantelor, regiunea geografică, metodele de procesare etc.

Se clasifică după diferite criterii, funcție de zona geografică de cultivare se deosebesc:

- Componente din zone temperate: muștar, coriandru, chimen, chimion, anason, ardei roșu, fenicul ș.a.;
- Condimente din zone tropicale: piper, ienibahar, cuișoare, scorțișoară, chimbir, vanilie, nușoară ș.a.;
- Condimente din zona mediteraneană: dafin, șofran, capere ș.a.

Se obțin prin prelucrarea unor organe sau părți din plante: flori, fructe, semințe, frunze, rizomi, scoarță etc.

Se utilizează singular sau în amestec (condimente mixte), ca atare sau sub diferite forme: pulbere, pastă, sosuri alimentare, iar în prezent ca uleiuri eterice și oleozine, datorită multiplelor avantaje de ordin calitativ, tehnologic și economic.

Sunt pe cale să se răspândească și condimentele sintetice, datele prezente în continuare referindu-se exclusiv la condimentele naturale (propriu-zise).

Principalele active ale condimentelor sunt substanțe cu o structură chimică variată printre care: uleiuri eterice, hidrocarburi terpenice, esteri, alcooli, aldehide, cetone, rășini etc. Dintre acestea, contribuția cea mai mare o au substanțele volatile, deci cele a căror temperatură de evaporare este relativ scăzută, atribut pe care îl posedă compușii cu mai puțin de zece atomi de carbon, Cei cu un număr mai mare se volatilizează mai greu la temperatura camerei, dar în schimb au un miros mai persistent.

Substanțele odorante sunt reprezentate de așa zisele uleiuri volatile, eterice sau esențiale, constituite dintr-un amestec complex de hidrocarburi terpenice, alcooli, aldehide, cetone, esteri, fenoli și esteri fenolici, compuși cu azot și cu sulf, etc.

Substanțele nevolatile, la temperatura mediului ambiant nu stimulează simțul olfactiv, în schimb excită stimulii gustativi (papilele gustative), fiind astfel implicate în apariția și diversificarea gustului alimentar.

12.2.2 Autentificarea condimentelor și metode de Identificare a falsificărilor

Obiectivele autentificării vizează concordanța dintre caracteristicile condimentelor și cele declarate și înscrise pe ambalaje (etichete) sau în documentele ce le însoțesc, referitoare la natura, sortimentul, calitatea, procedeele de prelucrare și conservare etc. Precum și decelarea unor eventuale fraude.

Atributele calității condimentelor sunt conferite de calitatea microbiologică, puritate, nivelul umidității și conținutul în principii active (uleiuri volatile).

- Datorită condițiilor igienico-sanitare precare din majoritatea zonelor producătoare, condimentele au o microbioză bogată, formată din întreaga gamă de microorganisme, inclusiv sporulate, termorezistente și patogene (*Escherichia coli*, *Salmonella*), fapt ce impune un control microbiologic riguros.

Ditrugerea florei microbiene prezintă unele dificultăți, utilizarea unor temperaturi ridicate nefiind recomandată întrucât determină pierderi apreciabile de principii active, de aceea se apelează la procedee atermice, cel mai eficient fiind tratarea cu oxid de etilenă.

- De multe ori condimentele sunt infestate cu insecte sau alți dăunători și impurificate cu corpuri străine (nisip, pietre, materiale fibroase ș.a.).

Nu este de neglijat nici prezența unor compuși chimici remanenți, consecință a unor tratamente

chimice. Astfel, pentru albire, uneori ghimbirul, este supus unui tratament chimice. Astfel, pentru albire, uneori ghimbirul, este supus unui tratament cu lapte de var, condimentele granulate sunt tratate cu agenți împotriva aglomerării, cum este dioxidul de siliciu etc. Prezența lor se decelează vizual, prin examinare microscopică și determinări analitice (cenușa totală, cenușa insolubilă în acizi ș.a.).

- Umiditatea este unparametru cu implicații majore în menținerea calității și asigurarea unei durate cât mai mari de conservare a condimentelor.

Nivelul umidității, care în general oscilează între 7-12%, condiționează în mare măsură activitatea microbiană. Conținutul ridicat de umiditate stimulează activitatea și multiplicarea celulelor microbiene, îndeosebi a mucegaiurilor, însă nici o umiditate redusă nu este de dorit, întrucât sunt afectate proprietățile tehnologice (de măcinș ș.a.) ale anumitor condimente, și se înregistrează pierderi însemnate de substanțe odorate.

Determinarea umidității condimentelor prezintă unele particularități. Eliminarea apei din proba de analizat prin menținerea la etuvă la o temperatură ridicată ($103^{\circ}\text{C}\pm 2$) până la masa constantă, cum se procedează în mod obișnuit în cazul alimentelor, nu este oportună pentru condimente, întrucât o dată cu apa se îndepărtează și substanțele volatile aflate în cantități apreciabile, denaturând astfel rezultatul (valori mai mari). Pentru a evita această situație se recurge la antrenarea apei din produs cu un solvent, cel mai adesea toluen (operația se desfășoară la temperaturi mai scăzute), condensarea distilatului și măsurarea apei (separată de toluen).

- Indicatorul de calitate cel mai apreciat pentru majoritatea condimentelor este conținutul în uleiuri volatile (deși pentru unele, cum este ardeii roșu, este mai puțin relevant).

Se determină prin antrenarea uleiurilor volatile cu vapori de apă și dozarea lor după separare de vaporii de apă condensați, rezultatul fiind exprimat în ml/100 g. În situația când au o densitate apropiată de cea a apei, se adaugă o anumită cantitate de xilen, de care se va ține cont la rezultatul final (se scade).

Falsificările condimentelor naturale întregi constau în substituirea părții vegetative cu o alta asemănătoare, dar lipsită de compuși activi, extragerea parțială sau integrală a substanțelor active a condimentului original, sporirea masei de condiment prin adaos de substanțe străine, inclusiv de materii minerale etc.

În cazul condimentelor măcinate, incidența falsificărilor este mult mai mare și se referă mai ales la substituirea produsului original cu substanțe străine, vegetale sau minerale.

Decelarea falsificărilor se realizează prin analiza senzorială (aspect, culoare, gust, miros), examinarea microscopică, prin care se constată prezența substanțelor străine și determinări analitice cu tehnici uzuale sau moderne.

Dat fiind multitudinea și diversitatea condimentelor, procedeele de identificare a fraudelor, în afara unora cu caracter general, sunt specifice pentru fiecare tip sau grup, așa cum se va arăta în continuare pentru câteva din cele mai reprezentative condimente utilizate în țara noastră.

- **Piperul (*Piper nigrum L*)**

Este fructul arbustului *Piper nigrum L*. Originar din India, cunoscut și utilizat de foarte multă vreme.

Se prezintă sub formă de piper negru, provenit din boabele verzi, supuse fermentării (ce induce modificări ale culorii și altor parametri) și uscării, și piper alb, obținut din fructele culese la maturitate (culoare roșie), procesate prin decojire și uscare. Principalii parametri fizico-chimici ai piperului sunt arătați în tabelul 12.4.

Compoziția piperului este variabilă, dependentă de origine, condițiile de cultivare etc, în doze mai însemnate găsindu-se; amidonul, substanțele azotoase, lipidele, celuloza, materiile pectice, substanțele minerale ș.a.

Cele mai importante și caracteristice componente, care conferă și particularizează însușirile senzoriale, sunt uleiurile esențiale, constituie din peste 100 de componente (α -pinenul, β -pinenul, limonenul etc) și ansamblul de compuși care generează gustul și mirosul specific (iute, amar) cunoscut sub denumirea de piperină.

Tabelul 12.4

Principalii parametri fizico-chimici ai boabelor depiper (%)

Parametrul	Piper negru	Piper alb
Umiditatea, maximum	12,0	14,0
Uleiuri valabile, minimum	2,0	1,5
Cenușă, maximum	5,0	1,5
Cenușă insolubilă în acizi, maximum	0,5	0,3

Componenta care conferă caracterul picant al piperului este constituită din piperină (trans-trans 1 – piperoil – piperidină) și cantități mai mici de alți alcaloizi (piperitina, piperilina, piperoleina A și B ș.a.).

Dintre metodele clasice folosite pentru dozarea piperinei menționăm: determinarea extractului eteric nevolatil, dozarea substanțelor azotoase cu metoda Kjeldahl, dozarea fotocolorimetrică a grupării metilenice dioxidice, în prezent fiind utilizate metodele cromatografice, spectroscopice ș.a.

Falsificarea se poate realiza prin colorarea boabelor avariate cu cărbune amestecat cu dextrină sau gumă, amestecarea piperului cu boabe străine sau chiar cu boabe contrafăcute din aluat, argilă etc. Piperul măcinat este mai facil de supus falsificărilor, putând fi amestecat cu coji măcinate de migdale, nuci, cereale

, dar mai ales cu pudră din sâmburi de măslina. Decelarea acesteia se realizează cu ajutorul unui reactiv pe bază de dimetil-parafenilen-diamină, care prin încălzire cu piperul falsificat se colorează roșu.

Ca și pentru celelalte condimente, evaluarea senzorială, examinarea microscopică și mai ales determinarea principalilor parametri fizico-chimici și în primul rând a conținutului de piperină, sunt procedeele adecvate pentru decelarea falsificărilor.

O metodă accesibilă de a releva prezența unor substanțe străine și a decela unele fraude constă în examenul microscopic a pudrei de piper (tabelul 12.5).

Tabelul 12.5.

Decelarea unor falsificări ale piperului prin examen microscopic

Frauda	Aspect microscopic	Originea compușilor străini
Prezența amidonurilor străine în pudra de piper	a. Amidon poliedric, granule strânse în celule poligonale alungite, resturi de tegument	Hrișcă
	b. Amidon poliedric, granule și îngrămădiri cu contur neregulat	Orez
	c. Amidon poliedric, granule și îngrămădiri cu contur rotunjit.	Ovăz
	d. Granule ovoide, destul de groase, însoțite de celule fibroase cu pereți ondulați, mai mult sau mai puțin, în formă de dinți de ferăstrău.	Orz sau mei
	e. Amidon cu granule foarte voluminoase, cu striatii concentrice, însoțite de celule cu pereți subțiri sau vase.	Mirodenii de Auvergne
	f. Amidon cu granule mari, cu striatii concentrice, ascuțite la vârf, fibre-vase mari striate, celule de rășini.	Pudră de ghimbir
În pudra de piper sunt numeroase celule fibroase care nu aparțin piperului negru	a. Celule fibroase neregulate cu pereți foarte groși și canicule, fibre scurte și îndesate, vase spiralete înguste.	Sâmburi de măslin
	b. Celule fibroase poliedrice, cu ornamente alungite sau reticulare	Coji de arahide
	c. Celule fibroase mai mult sau mai puțin regulate, unele prezentând pereți foarte groși și punctați	Coji de nucă
	d. Celule fibroase înzestrate cu pereți groși și punctați, de dimensiuni inegale, câteva celule cu peri conici, scurți, unicelulari.	Coși de alune
	e. Celule fibroase cu pereți groși, net caniculați, de forme și dimensiuni variabile	Coajă de migdale
	f. Celule fibroase, mari, cu contururi sinuoase (celule numite cerebroide), plăci roșii ale pericarpului.	Pudră de ardei
	g. Celule fibroase înzestrate cu pereți puternic îngrășați, caniculari și un lumen îngust, în care se distinge net un mic cristal prismatic	Bob de ienupăr
	h. Îngrămădiri de celule de albumen cornos, alungite sau regulat poliedrice caniculare, caracteristice	Sâmburi de curmale
În pudră de piper sunt numeroase celule de albumen	a. Resturi de tegument brun închis, lăsând să se vadă prin transparență o rețea de ochiuri hexagonale: - rețea foarte clară - rețea puțin vizibilă.	Muștar negru Rapiță Muștar alb
	b. Urme de tegument colorate în galben, celule subepidermice, calenchimatice.	Turte de arahide

	c. Urme de tegument brune, formate din celule poligonale, cu ornamente franjate caracteristice.	Turde de in
	d. Urme de tegument brun închis cu celule fibroase foarte alungite.	Turtă de sămânță de cânepă
	e. Urme de tegument formate din celule foarte groase, cu contur sinuos și din celule alungite cu grosimi neregulate.	Turte de migdale
	f. Urme de tegument brun formate din celule mari cu papile caracteristice. Bacă de <i>Daphina merezum</i>	
Pudră de piper conține urme epidermice înzestrate cu stomate	a. Având, mai ales la capul octocelular, peri secretori (dispuși în rozetă)	Vârfuri înflorite de labiate (cimbrisor, saponel)
	b. Fără peri și stomate caracteristice, fibre fragmentate verzi ale mezofilului cu celule de esență.	Foi de dafin
	Pudra de piper conține numeroase fibre cu direcții paralele, întretându-se un strat cu altul, granule de alauronă cu o malcă închisă de oxalat de calciu.	Pudră de coriandru

- **Boiaua de ardei**

Este condimentul obținut prin măcinarea ardeilor în prealabil uscați. Se deosebesc trei grupe de ardei ce provin din genul *Caspicum*: **paprika**, ce aparține speciei *Caspicum Annuum L.*, **ardei roșu** (Cayenne) și **ardei chilli**, aceștia din urmă făcând parte din specia *Caspicum frutescens L.*

Boiaua de ardei se prezintă sub forma unei pulberi cu o culoare de la roșu aprins până la brună cărămiziu, cu gust dulceag, slab iute sau iute. Trebuie să aibă o umiditate de maximum 11%, cenușă maximum 8%, din care 1% insolubilă în acizi (3% pentru paprika) etc.

Întrucât conținutul de uleiuri volatile este redus și fără relevanță pentru boia, aprecierea calității este cuantificată cu ajutorul altor indicatori.

Pentru boiaua de ardei paprika, cea mai prețioasă însușite este culoarea, conferită de către un ansamblu de carotenoizi, având ca reprezentant principal capsantina, alături de capsarubină, zeaxantină, luteină, α și β caroten ș.a. Se determină prin extracție cu soluție de acetonă și dozare spectrofotometrică.

Gustul picant, iute, este atributul cel mai important al boielei de ardei roșu, imprimat de către capsaicinoide, reprezentate de către dihidrocapsaicina la o diluție de 1/15-17 milioane. Se găsește în diferite proporții, de la 0.05% la boiaua de ardei paprika, 0,1% la cea de ardei roșu, până la 1,3% la boiaua foarte iute, cum este cea din ardei chilli.

Capsicina este oleorezina extrasă din ardei de Cayenne, ce se caracterizează printr-un gust iute extrem de puternic. În afară de capsaicină conține și alți alcaloizi, uleiuri eterice, rășini, etc. De regulă se diluează pentru a fi mai ușor de întrebuințat, iar uneori, pentru îmbunătățirea și păstrarea culorii, se amestecă cu boia de ardei paprika și/sau ulei.

Boiaua de ardei roșu (Cayenne) este apreciată după gradul de intensitate a gustului iute, arzător (heat level), indus îndeosebi de conținutul de capsaicinoide, dar și de alți compuși.

Gustul, ca și mirosul, nu pot fi măsurate, ci comparate (mai slab, mai puternic decât altul), de aceea contificarea lor se realizează senzorial, pentru boia fiind folosită metoda Scoville care constă în analiza, de către o echipă de cinci degustători, a unor soluții alcoolice diluate de substanțe extractibile iuți din boia. Când trei din cei cinci degustători decelează senzația de iute, proba (doza) este considerată ca prag minim, în funcție de care se stabilește intensitatea gustului iute.

Analiza senzorială are totuși un caracter subiectiv, dependentă de competența și personalitatea degustătorului, de aceea de multe ori rezultatele nu sunt reproductibile și edificatoare, așa încât, în prezent, se apelează la tehnici analitice moderne, cum sunt: cromatografia, spectroscopia ș.a., care dozează de fapt conținutul de capsaicinoide în funcție de care se apreciază intensitatea gustului iute.

Gama de fraude la care este expusă boiaua de ardei este mai restrânsă și constă în substituirea parțială cu diverși înlocuitori, îndeosebi cu produse amidonoase (făină de grâu sau de porumb), colorarea cu coloranți naturali sau sintetici ș.a.

Depistarea se face prin reacții specifice pentru fiecare falsificare în parte. Astfel, prezența amidonului se pune în evidență prin apariția unei colorații albastre când boiaua degresată (cu clor) este tratată cu tinctură de iod, coloranții străini prin colorarea firului de lână degresat, introdus în extractul de boia etc.

- **Muștarul**

Muștarul sub formă de pastă sau pulbere (făina de muștar) se obține din semințele plantei de muștar, din familia cruciferelor. Se cunosc mai multe varietăți, cele mai cunoscute și utilizate fiind muștarul alb și muștarul negru.

Muștarul alb (*Sinapis albe*, *Brassica alba* sau *hirta*) are semințe de culoare albă sau gălbuie, cu o compoziție chimică formată din apă 7-8%, substanțe grase 28-30%, substanțe azotoase 29-30%, celulăză 10-11%, substanțe minerale 4-5% ș.a. principiul activ este sinalbina, care se găsește în proporție de 2%.

8888888888888888

Spre deosebire de alte condimente, specific este faptul că la ambele varietăți substanțele responsabile pentru aroma specifică, picantă, asemănătoare cu cea a hreanului și gustul iute, ce constituie „ulei volatil al muștarului”, se formează în urma unor reacții biochimice cu participarea enzimei mirozinază, care catalizează reacția de transformare a sinalbinei în prezența apei (la un pH mai mic de 5) în izotiocianat de p-hidroxibenzil, denumit „ulei de muștar alb”, nevolatil, lipsit de miros, dar cu un gust iute persistent.

Muștarul negru (*Sinapis nigra*, *Brassica nigra* Kock) are semințele de culoare roșie brună, aproape neagră, cu o compoziție asemănătoare muștarului alb. Principiul activ este glucozidul sinigrina, ce se găsește în proporție de 2,38-2,81% (0,6-0,7% izotiocianat de alil).

Sub acțiunea mirozinazei, formează izotiocianatul de alil, denumit și alil senevol, ulei volatil cu miros înțepător și gust arzător.

8888888888888888

Controlul muștarului vizează încadrarea în parametrii declarați (înscriși pe etichetă) și constă în analiză senzorială și determinări analitice (umiditate, cenușă, coloranți, metale grele).

Falsificările sunt ma rare în cazul semințelor și se referă la impurificarea cu semințele altor plante sau cu corpuri străine, iar la cel sub formăde pastă, substituirea sortimentelor superioare cu cele comune, adaosul unor substanțe străine sau înțerzise (coloranți, aromatizanți, emulgatori).

- **Oțetul**

Oțetul este un acid alimentar cu o concentrație în acid acetic de 3-12%, caracterizat printr-un gust acru, aromă plăctă, specifică, în funcție de origine, incolor sau colorat.

În alimentație, când se folosește în cantități mici, este considerat condiment, dar este utilizat și ca agent de conservare a unor produse vegetale (castraveți, gogoșari, ardei iute, conopidă etc) și a unor semiconserve de pește denumite „marinate”.

Oțetul alimentar se obține numai prin fermentația acetică a lichidelor alcoolice diluate (vin, bere, rachiu de fructe, alcool etilic ș.a).

Trebuie să îndeplinească condițiile impuse de standarde sau normativele în vigoare pentru fiecare sortiment. Conținutul de alcool etilic este limitat la maximum 1,5%, iar cel de alcool metilic de maximum 0,05 g/100 ml (numai la oțetul de fermentație).

Parametrii senzoriali și chimici se diferențiază după proveniență (tabelul 12.5).

Oțetul de vin are o culoare ce variază de la galben pal la roșu, gust și aromă plăcută, un conținut apreciabil de extract (1,5-3 g %) și de săruri, printre care și tartratul acid de potasiu, a cărui prezență permite diferențierea față de alte sortimente (de bere, fructe ș.a).

Tabelul 12.5

Caracteristicile unor tipuri comerciale de oțet (după Banu, C)

Indicatorul	Tipul de oțet						
	Oțet din vin	Oțet de mere	Oțet de malț	Oțet de spirt	Oțet de orez	Oțet balsamic	Oțet
Densitate, Kg/m ³	1013-1020	1013-1024	1011-1022	1015-1020	-	-	1007-1022
Extract, g/l	8,71-24,88	19,00-35,00	3,00-28,00	0,50-6,0	-	336,7-873,9	1,00-4,50
Cenușă, g/l	1,47-3,10	2,00-4,50	0,60-7,60	0,20-0,50	0,50-7,60	4,00-18,80	0,20-0,50
Aciditate totală. % acid acetic	5,94-9,20	3,90-9,00	4,30-5,90	11,50-12,20	4,00-5,24	6,25-14,88	4,10-5,30
Aciditate volatili, %	5,55-7,95	-	-	-	3,79-5,16	3,90-13,60	-
Acizi nevolatili, % acid acetic	0,20-0,55	0,10-0,55	0,20-0,40	-	0,05-0,65	1,58-2,27	-
Alcool etilic, %	0,00-0,081	-	-	0,05-0,15	0,05-0,68	0,04-0,08	-
Azot total, %	1,15-1,85	-	0,40-0,40	0,03-0,30	0,80-1,29	1,02-2,16	-
Glucide, g/l	0,00-6,20	1,50-7,00	0,00-6,20	-	0,00-91,00	351,0-689,7	-

Aldehidă acetică, mg/l	19,9-114,4	-	18,9-114,4	-	-	84,9-374,7	-
Acetat de etil, mg/l	206,0-590,0	-	206,0-590	-	-	-	-
Acid citric, g/l	0,26-0,39	-	0,26-0,39	-	-	1,66-3,47	-
Acid malic, g/l	0,47-0,80	0,47-0,80	0,47-0,80	-	-	8,00-37,40	-

Oțetul de bere are un gust acru-amăru și o cantitate însemnată de extract, în care sunt prezente dextrina și substanțele pectice.

Oțetul de fructe se caracterizează prin însușiri senzoriale specifice fructelor de la care provine și printr-un conținut apreciabil de acid malic, cel mai cunoscut fiind oțetul de mere.

Oțetul obținut din alcool etilic are o reacție neutră și cantități reduse de extract și cenușă, în mod obișnuit este incolor și fără aromă („oțet alb”).

Oțetul balsamic este un produs special, obținut printr-o tehnologie specială de lungă durată (5-12 ani). Se pleacă de la mustul de struguri ce se concentrează parțial prin evaporare. În continuare este supus simultan fermentațiile alcoolice și acetice și se păstrează în butoaie o perioadă mai îndelungată, căpătând însușiri senzoriale specifice..

Autentificarea oțetului constă în verificarea încadrării parametrilor senzoriali și fizico-chimici în valorile corespunzătoare fiecărui sortiment, o atenție sporită fiind acordată controlului concentrației în acid acetic. Oțetul de sinteză poate fi comercializat (dacă legislația este permisivă), cu obligația de a se menționa explicit proveniența. Examinarea organoleptică și determinările analitice ale principalilor parametri chimici oferă datele necesare autentificării.

Falsificarea cea mai facilă și frecventă este diluarea cu apă, fraudă fiind decelată prin dozarea conținutului de acid acetic. Aceasta se determină prin antrenarea cu valori de apă și titrarea distilatului cu o bază, Ba(OH)₂ sau NaOH în prezența unui indicator.

Oțetul se mai falsifică prin adaosul unor acizi minerali sau organici, coloranți, aromatizanți, condimente etc. neadmiși sau în doze mai mari, sau prin amestecarea sortimentelor de diverse origini sau calități.

Acizi minerali se decelează fiind printr-o determinare calitativă, bazată pe reacția de culoare pe care o dau aceștia cu violetul de metil (îi schimbă culoarea în albastru verzui sau verde) sau prin una cantitativă. Pentru aceasta, 10 ml oțet se titrează cu NaOH a,1 N, în prezența fenolftaleinei ca indicator.până la vitaj roz slab persistent; se adaugă apoi câteva picături de dimetil-amino-azobenzol 0,1% (în alcool de 90%) și se titrează cu HCl 0,1 n, până se conține o culoare oranj, când pentru fiecare 10 ml soluție de titrat se adaugă 0,5 ml acetonă neutră prin care se obține din nou culoarea oranj.

Diferența dintre cele două titrări dă conținutul de acizi minerali liberi.

Determinarea calitativă a adaosurilor de continente (ardei, piper) se realizează prin analiza extractului neutralizat obținut prin evaporarea pe baie de apă (gust iute sau amar).

Dextrina se pune în evidență prin precipitarea (aspect uleios) cu HCl și alcool, lucrându-se cu oțetul de proteinizat cu tanin.

AUTENTIFICAREA PRODUSELOR ALIMENTARE MODIFICATE GENETIC (AMG) SAU IRADIATE ȘI METODE DE IDENTIFICARE

13.1. AUTENTIFICAREA PRODUSELOR ALIMENTARE MODIFICATE GENETIC (AMG) ȘI METODE DE IDENTIFICARE

Dacă secolul XX a fost denumit secolul dezvoltării fizicii, chimiei, și secolul cuceririi cosmosului și al dezvoltării energiei atomului, secolul XXI poate fi definit ca secolul cuceririlor și al descoperirilor secretelor celulei și ale componentelor sale, adică secolul „Biologiei celulare”.

Dezvoltarea în continuare a biotehnologiei secolului Xxi se bazează atât pe utilizarea organismelor existente, dar și pe crearea de noi organisme vegetale și animale, folosind tehnicile genetice și biocelulare cum sunt: clonarea, transferul de gene și optimizarea genomului, ultimele două promovând apariția organismelor modificate genetic (OMG).

Acest domeniu științific și tehnologic prezintă un interes uriaș pentru sectorul agroalimentar care ar putea în viitorul apropiat să asigure majoritatea materiilor prime necesare hrănirii omenirii.

Biotehnologia agricolă și alimentară, utilizatoare a ingineriei genetice, este capabilă să rezolve cu succes unele obiective prioritare care:

- ameliorarea producțiilor și a calității culturilor existente prin accelerarea creșterii plantelor, mărirea rezistenței la îmbolnăviri, dăunători, condiții vitrege etc, și găsirea unor noi resurse vegetale cu performanțe biologice superioare;
- îmbunătățirea performanțelor de creștere și utilizare a hranei animalelor și a potențialului

productiv (lapte, carne);

- ameliorarea compoziției și a însușirilor nutriționale și senzoriale ale produselor alimentare;
- creșterea duratei de folosință și de păstrare în stare proaspătă a fructelor și legumelor;
- mărirea gradului de pretabilitate la procesare a materiilor prime agricole;
- amplificarea, diversificarea și îmbunătățirea randamentului activității microorganismelor;
- reducerea poluării mediului înconjurător prin utilizarea biopesticidelor și biofertilizatorilor și a

unortehnici de procesare a materiilor prime eficiente economic, dar și în ceea ce privește protecția mediului. Efectele favorabile ale utilizării OMG se vor reflecta în final în reducerea deficitului alimentar, a malnutriției și subnutriției, îmbunătățirea calității alimentelor și, nu în ultimul rând, în beneficii economice. În același timp nu pot fi ignorate nici potențialele consecințe negative, greu predictibile pe termen lung, legate de „poluarea genetică”, creșterea rezistenței plantelor la acțiunea pesticidelor și antibioticelor, alergenitate etc.

Primul produs modificat genetic comercializat în 1994 a fost tomata Flavos Savr™ care conținea o genă introdusă artificial, transmisă printr-un ARN mesager (m ARN) antisens, care modifică activitatea de depolimerizare a substanțelor pectice și se previne astfel înmuierea tomatelor.

Până în prezent, au fost autorizate și comercializate următoarele produse agricole transgenice: porumb rapită, orez, cartofi și soia. Ardeiul, floarea-soarelui și alunele sunt pe cale să fie acceptate, iar sfecla de zahăr, grâul, dovlecelul, ananasul, banana ș.a. se găsesc în diferite stadii de obținere a aprobării.

În prezent, ingineria genetică vizează cu prioritate consumatorul, abordând aspecte legate de starea de sănătate a animalelor și de ameliorarea conținutului nutrițional al alimentelor.

Din punct de vedere a originii materiilor prime există trei mari grupe de alimente pe care le consumăm și anume:

- *alimente convenționale*, provenite prin procesarea materiilor prime obținute din agricultura convențională (folosește îngrășăminte chimice, pesticide ș.a.).
- *alimente organice*, provenite prin procesarea materiilor prime din agricultura ecologică (organică, biologică);
- *alimente modificate genetic* (AMG), provenite prin procesarea materiilor prime din agricultura care utilizează organisme modificate genetic (OMG).

O vedere de ansamblu a situației culturilor transgenice este redată în tabelele 13.1 și 13.2 (după James, C.).

Alimentele modificate genetic, denumite și „genetically-modified foods” (GMF), incluse în

categoria „novell foods” alături de „future foods”, „funcțional foods”, sunt alimente obținute din organisme transgenice, deci din plante, animale sau microorganisme care au în celule gene (ADN) introduse pe altă cale decât cea naturală.

Tehnologia transgenică la plante se realizează pe două căi: cu ajutorul vectorilor (vectori plasmidiali bacterieni) și fără vectori (microinjectări de ADN în celule, bombardament cu particole încărcate cu ADN exogen, permeabilizarea indusă electric a membranei celulare față de ADN).

Tot AMG sunt considerate și alimentele care conțin aditivi și/sau ingrediente de uz alimentar realizate prin biotehnologii de inginerie genetică, precum și cele procesate cu ajutorul unor microorganisme sau enzime transgenice cum sunt drojdia de panificație, drojdia de bere sau chimozina (primul agent obținut genetic și comercializate, cu utilizări în industria alimentară).

Beneficiile ingineriei genetice sunt enorme, cu implicații etice și sociale, esențial este însă ținerea sub control și informarea corectă a populației, pe baza unor evaluări individuale și comparative ale alimentelor convenționale, ecologice (organice) și a AMG, din punct de vedere a siguranței, calității și nu în ultimul rând a economicității.

De la apariția lor, AMG au fost privite cu rezervă sau chiar cu reticență de către un segment apreciabil de consumatori, dar și de către unii oameni de știință, ecologiști și a.a., întrucât nici în prezent și nici într-o perioadă previzibilă nu se va cunoaște cu precizie impactul tehnologiei genetice asupra mediului, dar mai ales asupra organismului uman.

Atitudinea consumatorilor față de AMG a fost diferită în funcție de originea geografică, de cultură, religie etc. Astfel, dacă în SUA au fost acceptate cu ușurință atât de către consumatori cât și de către autorități, acestea efectuând un control riguros al producerii și comercializării lor, europenii le-au asimilat mai greu și într-o măsură mult mai mică (îndeosebi cei din Germania, Austria și Eveția).

În țara noastră, ca în majoritatea țărilor din centru și estul Europei, AMG au o arie de răspândire limitată, consumatorii fiind puțin interesați, de aceea nu s-a format încă o opinie de masă.

Primele experimente cu porumb modificat genetic s-au efectuat în anul 1997, iar în 1999, Ministerul Agriculturii și Alimentației a aprobat cultivarea soiei transgenice și experimentarea pe scară largă a culturilor de porumb, cartofi și floarea-soarelui.

În condițiile lărgirii și diversificării pieței cu AMG, a fost imperios necesar promovarea unor măsuri privind reglementarea și controlul producerii și comercializării „alimentelor noi”. Soluționarea acestei problematici complexe comportă rezolvarea a două aspecte majore: unul de ordin legislativ, care să elaboreze un set de reglementări referitoare la cele mai importante subiecte legate de AMG și la cererea unei rețele de instituții (de stat și private) interne și internaționale pentru controlul și certificarea AMG, iar al doilea are ca obiective promovarea de metode noi sau asimilarea unora deja existente și standardizarea lor în vederea identificării materiilor prime, a ingredientelor și a AMG.

Primul aspect a fost abordat încă din 1996, pentru ca în 1997, în UE să intre în vigoare Legea EC 49/2000, care statuează clar că toate alimentele și ingredientele care au un conținut mai mare de 1% de produse agricole modificate genetic sunt considerate AMG. Directiva EC 1139/98 stabilește indicațiile obligatorii ce trebuie înscrise pe eticheta AMG, iar Directiva 79/112/EEC face unele precizări privind posibilitatea ca alimentele contaminate cu material modificat genetic, sau care au conținut redus de astfel de produs, să nu fie etichetate ca AMG.

În continuare, atât în Europa, SUA și în alte țări ale lumii (China, Japonia, Vietnam ș.a), s-au implementat sau sunt în curs de elaborare noi reglementări privind, producerea comercializarea și controlul AMG.

Mult mai anevoioase și costisitoare, ce fac în prezent obiectul unor ample investigații, sunt strategiile analitice pentru controlul și cuantificarea AMG.

Deși s-au înregistrat progrese remarcabile, încă nu s-a reușit să se elaboreze o metodologie standard de identificare și certificare a AMG. Comitetul European de Standardizare pregătind promovarea doar a unui prestandard (ENV).

Dificultățile întâmpinate la identificarea AMG sunt generale de trei cauze principale: marea diversitate a alimentelor, gama largă de procedee de procesare și conservare, dar mai ales, necesitatea de a cunoaște aprioric secvența nucleotidelor și tehnica de modificare genetică (genă nouă, gena proprie dar modificată, copie a unei gene proprii) a probelor supusei analizei.

O etapă importantă, care își pune amprenta asupra corectitudinii rezultatelor, este metodologia de prelevare a probelor, deoarece, așa cum s-a mai relevat, erorile de prelevare sunt adesea mai mari decât cele analitice și cresc pe măsură ce scade concentrația componentului ce urmează a și dozat.

Acțiunea de recoltare a probelor din produsele modificate genetic trebuie să țină seama de cele trei situații în care acestea se pot afla: materii prime sub formă de boabe sau semințe (porumb, soia, floarea-soarelui ș.a.), ingrediente total sau parțial provenite din OMG și produse finite.

Cu toate că în timpul procesării se realizează un anumit grad de omogenizare, nu este asigurată întotdeauna o distribuție uniformă a diverselor componente participante în produsul finit.

De aceea, pentru ca proba să fie cât mai reprezentativă, în prealabil trebuie conceput un plan să fie cât mai reprezentativă, în prealabil trebuie conceput un plan de prelevare adecvat, bazat pe calcule statistice și pe monitorizarea omogenității lotului de produse din care se va recolta proba.

Pentru identificarea alimentelor și ingredientelor modificate genetic se utilizează două procedee: determinarea ADN modificat genetic, desemnat ca marker pentru identificarea organismelor și produselor transgenice, și dozarea proteinelor modificate sau a celor noi introduse.

- Separarea și analiza acizilor nucleici constituie un mijloc eficient și sigur de apreciere a calității și autenticității alimentelor, utilizat frecvent la identificarea speciilor.

Metodele calitative și cantitative de determinare a ADN-ului sunt extrem de stabile, fiind capabile să evidențieze chiar și urme de ADN recombinat, atât în OMG precum și în alimentele puternic procesate.

Metoda frecvent folosită pentru analiza ADN se bazează pe reacția în lanț cu polimează (PCR), capabilă să localizeze și să amplifice secvența de ADN modificată. Aceasta este extrasă cel mai adesea prin electroforeză în gel de agar și supusă investigației prin diverse tehnici. Se determină secvența resturilor nucleotidice și se compară cu cele din baza de date, sau produsul este „digerat” cu enzime adecvate (endonucleaze), care acționează numai asupra unor secvențe specifice de nucleotide. Se supune electroforezei în gel de agar și prin examinarea în lumină ultravioletă se evidențiază benzile fluorescente specifice.

Deși folosită multă vreme, în prezent, reacția în lanț cu polimerază (PCR) în forma inițială, este considerată depășită și ineficientă întrucât necesită un volum mare de muncă, deoarece pentru identificarea fiecărui segment modificat genetic este necesar o analiză PCR.

- Dozarea proteinelor modificate sau a celor noi reprezintă un alt procedeu de identificare a AMG. Se cunoaște că cele mai utilizate procedee de a doza conținutul de proteine dintr-un produs sunt metodele electroforetice și cele imunologice. Dintre ele, atât pentru dozări calitative cât și pentru cele cantitative, pentru identificarea și cuantificarea conținutului de material genetic dintr-un produs alimentar, se folosesc cu succes cele imunologice, testul ELISA fiind cel mai răspândit

Metoda calitativă, caracterizată prin simplitate, costuri reduse și care nu necesită pregătirea specială a probei, este folosită fie sub formă de „truse” de uz curent, capabile să dea rezultate calitative (pozitiv/negativ) într-un timp foarte scurt, fie este încorporată în instrumente complet automatizate ce efectuează sute de analize într-o oră.

Metoda „comparativă” presupune compararea rezultatului testării probei investigate cu o probă de referință, ce conține material genetic într-o concentrație cunoscută, cel mai adesea 1%, de la care un produs este etichetat AMG, deși recent s-a propus ca acest prag să coboare la 0,1%.

Metoda cantitativă, de mare precizie și sensibilitate, necesită extracția proteinei sau a segmentului proteic modificat, dozarea pe cale imunologică și aflarea conținutului de material genetic din produs cu ajutorul unei diagrame standard (constituită cu proteine specifice, purificate).

O atenție deosebită trebuie acordată procesului de extracție, pentru ca această operație, cu mari implicații asupra exactității rezultatului, să realizeze o recuperare totală a materialului genetic, fără pierderi și/sau denaturări și să evite apariția „efectului matrice” datorită prezenței unor „interferențe” (componenți coextrași sau remanenți din etapa de pregătire a probei).

Tehnicile folosite în prezent, în afară că sunt tributare unor costuri ridicate, necesită cunoașterea secvențelor de material genetic modificat, producătorii nefiind întotdeauna cooperanți în această privință, și necesită existența unor produse de referință. Cerințele viitoare sunt legate de găsirea unor strategii

analitice care să fie capabile să identifice AMG fără să fie nevoie a se cunoaște secvența modificărilor genetice și crearea unei baze de date care să conțină toate AMG și informațiile necesare pentru identificarea lor.

Problematika produselor modificate genetic (alimente, ingrediente, furaje ș.a) este de mare actualitate, complexă și controversată, având implicații majore, prezente și viitoare, pentru viața și sănătatea oamenilor.

Cele câteva aspecte abordate succint, au oferit câteva informații privind controlul și identificarea AMG, fără a detalia tehnicile analitice care fac obiectul altor lucrări de specialitate.

CERTIFICAREA SI EXPERTIZAREA PRODUSELOR ALIMENTARE

14.1.GENERALITATI

Noțiunea de «expertiză» provine de la cuvântul latinesc «experior» (a încerca/a proba), având semnificația de cercetare a unor probleme de către un specialist. Se poate defini ca fiind cercetarea efectuată de către un expert la cercetarea unui organ de jurisdicție, e urmărirea penală sau din administrație. Este utilizată pentru cercetarea și elucidarea unor aspecte controversate sau litigioase. Se efectuează de către un expert, care trebuie să fie un specialist ce posedă temeinice cunoștințe în domeniu.

Dat fiind importanța, dar mai ales consecințele rezultatelor unei expertize, cel care efectuează expertiza trebuie să aibă anumite calități morale și profesionale. Astfel expertul trebuie să fie obiectiv, cu simț critic, conștiincios, meticulos și sincer față de greșelile proprii, exprimarea să fie elevată dar în același timp accesibilă și persoanelor nespecializate în domeniu. Deontologia profesională obligă expertul să-și aprecieze la adevarata valoare limitele capacității sale profesionale și să solicite sprijinul altor specialiști în rezolvarea unor cazuri pe care singur nu le poate elucidă.

Pentru a înțelege mai bine problemele legate de expertizarea problemelor este utilă definirea unor termeni utilizați și mai puțin cunoscuți, așa cum sunt descriși în standarde sau în Dicționarul explicativ al limbii române.

Eșantionarea sau prelevare – procedura folosită pentru extragerea sau constituirea unui eșantion.

Eșantion – una sau mai multe unități de produse prelevate aleatoriu dintr-un lot, destinate să furnizeze o informație asupra lotului și eventual să servească drept bază pentru o decizie referitoare la lotul de produse sau la procesul care a generat lotul de produse respectiv.

Lot – în privința acestui termen s-au dat diverse definiții și interpretări ce pot genera confuzii, de aceea în cele mai multe cazuri se consideră că este corectă definiția dată de Dicționarul explicativ al limbii române, după care lotul reprezintă un « grup de produse identice sau asemănătoare fabricate simultan sau succesiv

sau grup de produse identice sau asemănătoare , expediate în același timp sau sosite în același timp , și /sau depozitate in același loc sau spațiu comercial. »

Lotul se poate defini și ca fiind cantitatea dintr-o anumită marfă , fabricată în condiții presupuse uniforme , din care trebuie extras un eșantion spre a fi supus verificării calitative , adică un grup de unități de produs sau o anumită cantitate de produs (de exemplu mărfuri în vrac) pentru care se determină conformitatea cu criteriile de acceptare.

Certificarea conformității – acțiunea a unei terțe părți , care dovedește existența încrederii adecvate ca un produs , proces sau serviciu , corespunzător identificat , este în conformitate cu un anumit standard sau alt document normativ.

Certificat de conformitate de eșantion – document care dovedește existența încrederii adecvate ca eșantionul corespunzător identificat este conform cu un anumit standard sau alt document normativ.

Certificat de conformitate de lot – document prin care se dovedește existența încrederii adecvate ca lotul de produse corespunzător identificat este conform cu un anumit standard sau alt document normativ.

Raport de verificare (eșantionare) – document în care sunt prezentate rezultatele acțiunii de verificare (eșantionare).

Specificațiile de calitate ale produsului – standard sau alt document normativ care conține caracteristicile de calitate și criteriile de acceptare pentru un anumit produs.

Raport de expertizare – document care conține informații referitoare la rezultatele expertizării și la condițiile în care s-a efectuat expertiza.

Inercarea – operație tehnică de determinare a uneia sau mai multor caracteristici ale unui produs, serviciu dat, în conformitate cu o procedura dată.

Verificare – confirmarea prin examinare și aducerea de dovezi tangibile ca exigentele specifice au fost satisfăcute.

Pentru produsele alimentare autohtone și importate se pot efectua următoarele tipuri de certificări sau expertizări :

- certificarea de conformitate a unui eșantion de produs
- certificarea de conformitate a unui lot de produse
- expertizarea unui produs sau lot de produse.

În general, conformitatea produsului se stabilește în raport cu specificația de calitate a produsului , luându-se în considerație toți parametrii cuprinși în aceasta.

În procesul de stabilire a conformității se va analiza și conformitatea între inscripționarea de pe ambalaj și specificația de calitate. Atunci când nu se prezintă nici o specificație de calitate a produsului sau este incompletă sau inadecvată, se va stabili standardul sau documentul normativ cu care se va stabili conformitatea produsului.

14.3 CERTIFICAREA DE CONFORMITATE A LOTULUI

Laboratorul autorizat primește comanda și specificația de calitate a produsului din care este constituit lotul și, după caz, autorizația Ministerului Sănătății și Familiei și se stabilește data la care se va efectua inspecția lotului și prelevarea eșantionului care va fi supus încercărilor.

Se efectuează verificarea lotului conform procedurii stabilite și se prelevează eșantionul ce va fi supus încercărilor . Constatările rezultate în urma acestei verificări se consemnează în Raportul de verificare – eșantionarea care se depune împreună cu eșantionul prelevat la laboratorul (persoana) care urmează să efectueze investigațiile. Rezultă că pentru a începe analizele trebuie să existe următoarele documente : comanda de execuție, eșantionul prelevat, specificația e calitate pentru produs, raportul de verificare – eșantionare și, dacă este cazul, autorizația dată de Ministerul Sănătății și Familiei.

Se efectuează analize stabilite prin comandă și, în cazul când rezultatele obținute sunt conform cu specificația de calitate a produsului, se întocmește în trei exemplare : Certificatul de conformitate de eșantion și Certificatul de conformitate de lot. În caz contrar se întocmește Raportul de încercări, însoțit de Scrisoare de neconformitate.

Aceste documente semnate de șeful de laborator și cu originalul ștampilat, împreună cu comanda, specificația de calitate, Raportul de verificare – eșantionare și alte documente care au contribuit la elaborarea Certificatului de conformitate de lot (sau a neconformității) constituie dosarul certificării de lot care se transmite clientului.

14.4.EXPERTIZAREA PRODUSELOR

14.4.1.Structura și conținutul unei expertize

Așa cum s-a menționat, expertizarea constă în cercetarea efectuată de către un specialist pentru elucidarea unor aspecte litigioase.

Deși metodologia de expertizare se diferențiază funcție de specificul și scopurile ei, la modul general comportă parcurgerea următoarelor etape :

- acceptarea expertizei de către expert sau instituția/ laboratorul solicitat ;
- pregătirea expertizei prin luarea la cunostință a obiectivelor și a altor elemente privind expertiza ;
- efectuarea propriu-zisă a expertizei prin investigarea aspectelor ce fac obiectul expertizei

- întocmirea raportului de expertiză .

Intrucât atât pentru produsele alimentare dar și pentru alte produse expertiza este fundamentală , în primul rând pe date experimentale, în continuare se prezintă procedura de expertizare de către un laborator.

Organul de jurisdicție sau de urmărire penală sau organul administrativ prezintă laboratorului teritorial autorizat cererea de expertiză însoțită de eșantionul de analizat sau de cerințele de prelevare, dacă este cazul, dintr-un anumit loc, la o dată convenită.

Se stabilește, împreună cu autorul cererii de expertiză, specificația de calitate a produsului. care va constitui documentul de referință, precum și alte cerințe (de expertizare sau prelevare), dacă este cazul, completându-se comanda fermă de execuție.

Comanda fermă de execuție împreună cu specificația de calitate a produsului, Raportul de verificare – eșantionare și alte documente care contribuie la buna desfășurare a expertizării sunt transmise șefului de laborator care stabilește titularul de lucrare, deci cel ce execută investigațiile. După efectuarea lor se analizează dacă rezultatele obținute sunt în conformitate cu specificația de calitate pentru produs, studiindu-se și alte documente care pot fi utile în stabilirea concluziilor expertizei.

Se întocmește Raportul de încercări (de analize), care constituie anexa la Raportul de expertizare, unde sunt trecute concluziile expertizei. Ambele documente se întocmesc în trei exemplare (originalul și două copii) și se semnează de către șeful de laborator.

Pe baza acestor documente se întocmește Dosarul de expertizare care conține : comanda de execuție, specificația de calitate pentru produs. Raportul de verificare (eșantionare), Raportul de încercări, Raportul de expertizare și alte documente care au stat la baza stabilirii concluziilor expertizei.

Prezentarea succintă a procedurii expertizării produselor alimentare ar putea să ne facă să credem că este o operație destul de simplă. Dimpotrivă, este o procedură complexă, migaloasă, care implică un personal calificat și responsabil și care, până la întocmirea Raportului de expertiză, include o serie de etape succesive printre care : studierea dosarului, verificarea documentațiilor, culegerea unor date pentru rezolvarea obiectivelor, prelucrarea și sistematizarea datelor culese, interpretarea rezultatelor de laborator ș.a. pentru ca în final să se redacteze Raportul de expertiză. Acesta conține următoarele capitole principale :

- preambulul, care consemnează specialitatea, funcția, locul de muncă și numărul legitimației de expert tehnic, precum și denumirea organului sau persoanei juridice /fizice care a solicitat expertiza ;
- obiectivele dosarului și obiectivele expertizei, cu menționarea efectuării sau neefectuării a unei alte expertize în aceeași cauză ;
- metode de investigare, unde se prezintă procedeele folosite pentru elucidarea aspectelor care au cauzat apariția lignitului ;

- conținutul expertizei, este cel mai important capitol care, pe baza rezultatelor de laborator și a altor probe, fundamentează științific rezoluția expertizei ;
- concluziile prin care se dă raspuns obiectivelor expertizei.

Raportul mai conține un borderou de anexe și anexele, constituite din totalitatea documentelor ce au susținut concluziile expertului.

Raportul trebuie să fie clar și concis, să nu includă termeni științifici care nu pot fi înțeleși de ne-specialiști, iar datele prezentate să fie demonstrabile și incontestabile.

Obiectivitatea și corectitudinea expertizei sunt generate de acuratețea metodelor investigate, de capacitatea și interpretarea datelor obținute, dar mai ales de probitatea profesională și morală a expertului, de independență sa față de părțile în litigiu, deci de respectarea normelor deontologice.

Când concluziile raportului de expertiză nu sunt edificatoare, controversate sau nereale, sau când expertiza nu s-a desfășurat în conformitate cu legislația în vigoare, se poate dispune efectuarea unei noi expertize (contraexpertiza).

14.4.2.Expertizarea produselor alimentare

Alimentele trebuie să se caracterizeze prin inocuitate, valoare nutritivă și caracteristici fizico-chimice și psihosenzoriale corespunzătoare. Ele trebuie să fie obținute, păstrate și transportate în condiții care să nu influențeze calitatea și salubritatea acestora, să nu fie falsificate prin extragerea unor compuși valoroși sau adaosul unor substanțe nepermise și să nu conțină substanțe de impurificare chimică sau biologică(pesticide, metale grele, antibiotice, micotoxine, etc), să fie cât mai naturale, printr-o procesare minimă etc.Trebuie să respecte « Normele igienico-sanitare pentru alimente » (Ordinul ministrului Sănătății 976 /1998) și cele incluse în standardele sau specificățiile de produs.

Expertizarea produselor alimentare urmărește protejarea consumatorilor față de consumul de alimente de calitate și salubritate necorespunzătoare și prezentarea în față instanțelor de judecată sau celor administrative, a realității față de o cauza în care este incriminat un aliment sau un grup de produse alimentare .

Expertizarea alimentelor implica investigații senzoriale, fizico-chimice, microbiologice ,toxicologice ș.a.

Expertiza produselor alimentare se realizează prin ancheta la fața locului și examen de laborator și se desfășoară metodologia descrisă in continuare (Enache, T. si Stanescu V.).

14.4.2.1.Recoltarea probelor pentru analiză

O problemă de foarte mare importanță, care condiționează în mod direct veridicitatea rezultatelor de laborator, este modul de prelevare a probelor.

Acestea se recoltează din întreprinderile producătoare, depozite, mijloace de transport, rețeaua comercială și de alimentație publică sau, în cazuri speciale, de la domiciliul cumpărătorului sau producătorului.

Recoltarea se face de către o persoană oficială, imputernicită de lege, după norme speciale pentru fiecare grup de produse.

Prelevarea probelor este precedată de o informare amanunțită asupra produsului ce urmează a fi expertizat, societății comerciale producătoare, condiții de fabricație, de depozitare, transport sau desfacere, rezultatele controalelor sau analizelor de laborator efectuate până la acea dată, aspectul general al produsului sau lotului, starea ambalajului, modul de etichetare sau stantare, dacă au mai existat litigii anterioare și modul de soluționare al acestora, dacă produsul se află în cadrul termenului de valabilitate.

Probele recoltate trebuie să fie reprezentative, să reproducă în mic imaginea reală a lotului și să fie adecvate pentru examenul solicitat. Se vor recolta în mod proporțional atât probe din acele părți care par suspecte, cât și din acelea care par nemodificate. Proba va cuprinde atât părți de la suprafață cât și din centrul produsului și se va ambala în recipiente curate și uscate, care permit o închidere completă. În cazul recoltării pentru examene bacteriologice se vor folosi instrumente sterilizate, iar fiecare probă se va ambala în recipient steril sau în pungi de polietilenă nefolosite.

Recoltarea succesivă a mai multor probe trebuie să se facă în așa fel încât să nu se amestece părți din acestea sau să nu se contamineze între ele, iar pentru recoltarea fiecărei probe se vor folosi alte instrumente sterilizate.

După recoltare, fiecare probă se va individualiza prin etichetare corectă, se va ambala separat astfel încât să nu se deterioreze în timpul transportului, se va sigila pentru a împiedica substituția produsului. Sigiliul pus pe probe va fi menționat în procesul verbal de recoltare.

Produsele preparate și livrate în recipiente închise ermetic (conserve, semiconserve) se vor recolta și expedia la laborator în ambalaje originale nedeschise. Dacă aceste produse au sigilii, banderole sau etichete care servesc marcării sau prezentării, acestea vor rămâne obligatoriu la proba ce se trimite la laborator.

La ridicarea probelor se încheie un proces verbal de recoltare care va fi semnat de persoana care recoltează proba și contrasemnat de un reprezentant al unității unde produsul se află în gestiune sau proprietate. În cazul când reprezentantul unității refuză să semneze, va semna un martor. Procesul verbal se redactează în trei exemplare, din care primul va însoți probele expediate la laborator, al doilea va rămâne la persoana care a făcut recoltarea, iar al treilea la unitatea deținătoare a produsului.

Procesul verbal de recoltare va cuprinde numele și calitatea persoanei care a efectuat controlul și a ridicat proba, numele și calitatea reprezentantului unității care a asistat la control, denumirea unității și sediul, data și ora la care s-a făcut recoltarea, denumirea produsului (cu specificarea numărului standardului sau al normei interne, dacă este cazul), specificațiile din marcarea produsului, motivul controlului și analizele de laborator solicitate.

În continuare, în procesul verbal de recoltare a probelor se va menționa numărul lotului, cantitatea sau numărul unităților de ambalaj care constituie lotul controlat, numărul probelor recoltate și cantitatea lor, temperatura produsului în momentul recoltării (dacă este cazul), laboratorul la care se expediază probele și specificația sigiliului pus pe ambalajele cu probe, alte informații.

Concomitent cu ridicarea probelor reprezentative se vor ridica și contraprobe la probele recoltate pentru expedierea la laborator. Contraprobele vor fi identice cu probele. Se recoltează, ambalează și sigilează la fel ca probele trimise la laborator și se vor păstra în condiții care să nu ducă la modificarea lor. Analiza contraprobelor se vor face la solicitarea unității deținătoare a produselor, organelor de justiție sau poliție. Contraprobele din loturile de produse conservabile pe durată lungă (conserve, semiconserve) se păstrează în depozitul fabricii până la expirarea termenului de variabilitate. Nu se lasă contraprobe din produsele evidente alterate sau din cele care nu se pot conserva decât foarte puțin timp.

Probele se trimit la laborator pe cheltuielile unității deținătoare. Ele trebuie transportate la laborator imediat, în condiții care să nu determine alterări sau modificări ale însușirilor avute în momentul recoltării.

În cazul când unitatea producătoare solicită reanalizarea unui sau mai multor loturi de fabricație, comisia de recoltare (care diferă de la caz la caz) poate proceda la prelevarea de probe și contraprobe reprezentative, în număr dublu față de prevederile normale legale, cu plata analizelor solicitate. Recoltarea de probe și contraprobe pentru reanaliză se execută numai pentru loturile de alimente necorespunzătoare la primul examen fizico-chimic de laborator. Examenul microbiologic necorespunzător inițial rămâne însă definitiv (probele nu se mai reexaminează microbiologic).

14.4.2.2. Examenul de laborator

În expertize, examenul de laborator are un rol decisiv. Rezultatele analitice stau la baza formulării concluziilor finale ale expertului.

Examenul trebuie să înceapă de la recepționarea probelor. Se menționează cât mai exact starea în care au sosit probele, se confruntă probele cu înscrisurile din documentele însoțitoare, se cer date suplimentare de la delegatul respectiv și se introduc în lucru în timpul cel mai scurt posibil, în funcție de specificul acestora, alimentele refrigerate chiar în momentul sosirii, cele congelate numai după decongelare.

Examenul microbiologic trebuie precedat totdeauna de examenul senzorial minuțios, care în multe situații oferă indicii utile asupra "calității" momentane a alimentului și a direcției de investigare microbiologică.

Anumite grupe de microorganisme își fac cunoscută prezența prin modificări specifice de aspect, consistență, miros și gust, care determină pe specialist să folosească metodele și mijloacele cele mai adecvate pentru izolarea germenilor în cauză.

Un aspect demn de evidențiat este acela al modului de pregătire a probelor pentru examenul microbiologic. Este vorba de necesitatea prelucrării unei cantități cât mai diferite, precum și de o bună omogenizare a probei, pentru ca rezultatul examenului să reflecte fidel realitatea.

Este necesar ca operațiile de pregătire a probelor să se realizeze în timpul cel mai scurt posibil pentru a evita pierderile de apă prin evaporare care pot influența rezultatele tuturor analizelor fizico-chimice. Trebuie asigurate condiții pentru ca, în tot timpul lucrului, proba să nu “câștige” nimic (umiditate, grăsime, impurități mecanice) și să nu se producă modificări fizico-chimice în compoziția produsului care să influențeze valorile sau caracteristicile reale ale parametrilor ce se determină.

Examenul de laborator al alimentelor supuse expertizării sau suspecte de fraude sau de deprecieri comportă 3 grupe principale de determinări: organoleptice, fizico-chimice și microbiologice.

Laboratorul efectuează determinări microbiologice (calitative și cantitative) din alimente pentru bacteriile indicatori sanitari (NTGMA, bacterii coliforme, enterococi, clostridii sulfitoreducătoare, bacterii din genul *Proteus* etc), bacteriile patogene (*B. Anthracis*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Brucella* etc), bacterii implicate în toxicoinfecții alimentare (*Salmonella*, *Escherichia coli* enterohemoragic, *Vibrio parahaemolyticus*, *Clostridium perfringens*, *Clostridium botulinum* *Stafilococcus aureus* enterotoxigen ș.a), precum și pentru determinarea unor mucegaiuri și levuri des întâlnite pe alimente.

Rezultatele investigațiilor de laborator se înscriu în buletinul de analiză și fundamentează deciziile pe care le ia expertul.

14.4.2.3. Anchetă la fața locului

Sunt situații în care, pe lângă examenul de laborator, este necesar de efectuat și o anchetă la fața locului. Investigarea unor factorii de influență sau condiții în cadrul cărora s-a produs infracțiunea face parte componentă din sursele de informare pentru desfășurarea expertizei și redactarea raportului de expertiză tehnică. Obiectivele urmărite în cadrul anchetei diferă în funcție de felul infracțiunii, de modul de derulare a acesteia, de factorii determinanți sau favorizanți, de gravitatea economică sau socială a faptei declarată infracțiune.

Astfel, în cazul substituirii alimentelor cu produse modificate, inferioare calitativ etc., trebuie stabilite condițiile în care au avut loc aceste substituirii, se va preciza alimentul care face obiectivul infracțiunii, persoanele angajate direct sau indirect în săvârșirea delictului sau infracțiunii și gradul de pericolozitate asupra sănătății consumatorilor.

Verificarea la fața locului a modului în care se respectă normele igienice și tehnologice și rețetele de fabricație a unor produse din carne (mezeluri, conserve, semiconserve, specialități) oferă expertului elemente care îi permit să formuleze opinii necesare constituirii probatorului judiciar. Aceste elemente vor fi probate prin investigații de laborator.

În cazul modificărilor alternative ale diferitelor alimente, deplasarea expertului la fața locului permite analiza cauzelor care au dus la aceste deprecieri, elucidarea condițiilor de depreciere (neglijență, incompetență) și eventual prejudiciul creat.

În cazul impurificării sau poluării chimice a diferitelor alimente, ancheta urmărește lămurirea împrejurărilor în care au avut loc acestea, nivelul cantitativ al factorilor poluanți, consecințele economice și igienico-sanitare ale prezenței în alimente a unor substanțe reziduale.

14.4.2.4. Considerații privind destinația alimentelor în funcție de natura fraudei și/sau a deprecierii

Principiile care stau la baza aplicării măsurilor restrictive și sancțiunilor trebuie să aibă în vedere în primul rând sănătatea umană și în al doilea rând posibilitatea de verificare a alimentelor investigate și a celor care rezultă din acestea. Cele mai importante reguli de care trebuie să se țină seama sunt:

- Alimentele (carnea, laptele, ouăle, peștele etc) nu trebuie să dăuneze sănătății consumatorilor prin modificările suferite în timpul vieții animalelor de la care provin sau a modificărilor survenite după obținerea acestora (conservare, depozitare, transport).

În urma expertizei tehnice rezultă alimente (de origine animală sau vegetală) care se admit a fi folosite în consumul uman și alimente care se confiscă și se industrializează tehnic.

- Alimente indigene destinate exportului vor fi supuse analizelor cerute de reglementările oficiale ale țării destinate, pe cheltuiala exportatorului.

- Analizele se vor efectua în laboratoare autorizate, iar decizia de acceptare sau respingere de va stabili

pe baza rezultatelor buletinelor oficiale de analiză și a concluziilor rezultate din documente.

- Alimentele cu termen de valabilitate expirat se confiscă și se dirijează pentru utilizare tehnică conform prevederilor legale.

- Parametrii calitativi pentru alimentele importate trebuie să fie cel puțin egali cu cei prevăzuți în standardele și normele sanitare veterinare din țara noastră.

O situație deosebită se referă la alimentele de origine animală care nu se încadrează în prevederile standardelor în vigoare, declarației de conformitate și declarației înscrise pe etichetă.

În situația în care alimentele,, îndeosebi cele de origine animală, nu se încadrează în parametrii standardizați de calitate, iar la cele importate nu se respectă cel puțin parametrii standardelor din țara noastră, se dispune:

- *confiscarea, denaturarea și incinerarea alimentelor* improprii pentru consum uman și animal;
- *confiscarea și prelucrarea tehnică* a alimentelor falsificate și novice pentru consum uman, dar acceptate pentru hrana animalelor;
- *interzicerea vânzării alimentelor* care, fără a avea modificați parametrii de calitate și de salubritate, nu corespund declarației înscrise pe etichetă sau poartă denumiri ce pot induce în eroare consumatorii.

Aceleași măsuri se iau și în cazul produselor de origine vegetală, cu mențiunea că la aceste produse, cu unele excepții (fraude de înlocuire a alcoolului etilic cu alcool metilic, folosirea unor aditivi în doze exagerate ș.a), consecințele consumării unor alimente care nu se încadrează în normele prevăzute de standardele respective sau au depășit termenul de valabilitate, nu sunt atât de grave, însă nu trebuie ignorate.

Alimentele care se confiscă, se industrializează tehnic sau se denaturează. Prin „confiscare” se înțelege scoaterea din consum uman, punerea sub restricții sanitare veterinare și dirijarea pentru prelucrarea tehnică sau pentru distrugere a celor care în urma expertizei sunt declarate necorespunzătoare pentru consum uman.

Confiscările pot fi totale, când produsele expertizate se exclud în întregime din consum, sau parțiale, când anumite porțiuni sau zone din aliment se confiscă.

Alimentele supuse expertizării, fiind probe ale infracțiunii sau deprecierei, se sechestrează (în sens juridic) și se prelevează obligatoriu probe pentru examen de laborator.

Falsificările, ca și substituirile, obligă la efectuarea examenului de laborator, în urma căruia se stabilește proporția infracțiunii și efectul ei asupra consumatorului.

În cazul alimentelor obținute din materie primă alterată sau provenită de la animale bolnave, măsurile aplicate sunt de confiscare și valorificare tehnică a produselor respective.

Alimentele impurificate chimic sau biologic se supun investigațiilor de laborator, iar decizia aplicată este în funcție de gradul de contaminare sau poluare. Dacă limitele maxime admisibile pentru diverse grupe de substanțe depășesc prevederile legale, alimentele se confiscă și se verifică tehnic diferențiat în funcție de substanță. În unele cazuri este exclusă chiar și prelucrarea tehnică, produsele urmând a fi denaturate.

Produsele alimentare destinate consumului uman sau hrănirii animalelor trebuie să corespundă și să respecte legislația țării unde se comercializează sau a celor prevăzute în Convențiile încheiate între părți, dar fără să contravină reglementărilor în vigoare din fiecare țară.

Procedurile concrete de prelevare a probelor și efectuarea expertizei sunt specifice pentru fiecare produs alimentar și sunt statuate în standardele și normativele oficiale respective.

Anexele prezentate în continuare reprezintă modelele de certificare de eşantion și de lot, precum și pentru raportul de expertiză, emise de către laboratoarele acreditate pentru a efectua aceste determinări.