

LUDWIK CZERWIECKI

## PROBLEMY AUTENTYCZNOŚCI PRODUKTÓW SPOŻYWCZYCH\*

### PROBLEMS OF FOOD AUTHENTICITY

Zakład Analizy Żywności  
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego  
02-532 Warszawa, ul. Rakowiecka 36  
Kierownik: Prof. dr hab. B. Szteke

*Opisano najczęściej spotykane zafalszowania produktów spożywczych oraz metody wykrywania zafalszowań z uwzględnieniem najnowszych technik analitycznych. Zwrócono uwagę na konieczność częstej i rygorystycznej kontroli produktów spożywczych dostępnych na rynku.*

#### WSTĘP

Żywność jest produktem handlowym i jej wytwarzanie ulega ciąglemu rozwojowi. Przemysł spożywczy stanowi jedną z najpotężniejszych i najbardziej intratnych gałęzi przemysłu na świecie. Produkcja żywności, jak każda inna, obok niezaprzeczalnych zysków wymaga inwestycji i ponoszenia kosztów przez producenta. Każdy producent stara się wytwarzać żywność jak najtaniej. Oczywiście nie ma w tym nic złego – jest to naturalna tendencja, pod warunkiem, że nie będzie to wywierało ujemnego wpływu na jakość produktu finalnego. W pogoni za zyskiem zdarza się jednak, że niektórzy producenci fałszują produkt końcowy, lub nawet surowiec. Niestety praktyki te mają miejsce na całym świecie i były stosowane już w starożytności. W bliższych nam czasach, np. w okresie rozbiorowym, na ziemiach Królestwa Polskiego, powszechnie fałszowano np. herbatę [36].

W tym miejscu trzeba wyjaśnić co należy rozumieć pod pojęciem zafalszowania jakiegoś produktu spożywczego. Zgodnie z definicją nestora polskiej bromatologii, profesora *Stanisława Krauzego*, artykuł żywności jest sfalszowany, gdy wprowadza konsumenta w błąd przez ukrytą zmianę jakiegoś składnika wartościowego na mniej wartościowy lub bezwartościowy [18]. Manipulacja taka prowadzi do zmiany składu, właściwości lub wartości odżywczych produktu. Wynikiem jeszcze poważniejszego oszustwa są produkty podrobione. Produkt podrobiony jest to taki produkt spożywczy, który swoimi cechami zewnętrznymi przypomina jedynie produkt właściwy, ale nie odpowiada mu ani pod względem chemicznym, ani pod względem właściwości odżywczych lub użytkowych.

---

\* Referat wygłoszony na Ogólnopolskim Sympozjum nt. „Wartość zdrowotna i zanieczyszczenia żywności” w Gdańsku w dniach 18–19 września 2003 roku.

Z obu powyższymi definicjami wiąże się również fałszywe oznaczenie produktu wprowadzające konsumenta w błąd, na skutek nie zgodnych ze stanem faktycznym danych.

#### PRZYKŁADY ZAFALSZOWAŃ

Ponieważ nie istnieje praktycznie środek spożywczy, który nie mógłby być zafałszowany lub podrobiony, poniżej przytoczono tylko niektóre przykłady uznane za najbardziej typowe.

##### Miód naturalny

Miód naturalny jest produktem od dawna powszechnie fałszowanym na całym świecie. Najczęstszym sposobem jest dodawanie sacharozy; może to mieć miejsce już na etapie dokarmiania pszczół cukrem. Jego nadmiar nie zostaje przez nie przerobiony i dlatego zawartość sacharozy powyżej 5% może być uważana za fałszerstwo [18]. Innym sposobem fałszowania tego artykułu jest dodatek hydrolizowanego syropu skrobiowego, inwertowanego cukru trzcinowego lub buraczanego [40]. Jako rodzaj fałszerstwa należy traktować także nadanie produktowi nazwy sugerującej, że jest on otrzymywany z określonej rośliny, gdy faktycznie będzie to np. miód stanowiący mieszaninę wielu różnych miódów [40].

##### Soki owocowe, dżemy

Do bardzo częstych oszustw w tej branży należy „wzbogacanie” naturalnych soków owocowych za pomocą mieszaniny cukru inwertowanego z trzciny lub buraków cukrowych oraz wysoko fruktozowym syropem z inuliny [2, 22, 23, 28, 40]. Podobne praktyki są spotykane przy produkcji soków pomarańczowego oraz jabłkowego [2, 40]. Innym zafałszowaniem jest stosowanie do produkcji „naturalnego” soku pomarańczowego skórek pomarańczowych i wodnego wyciągu pozostałości miazgi po oddzieleniu soku – melasa cytrusowa, tzw. *pulp-wash*\* [1, 40]. Taki produkt nie jest właściwym sokiem pomarańczowym, który w myśl definicji, stanowi całkowitą ilość cieczy wyciśniętej z endokarpium\*\* zdrowych i dojrzałych pomarańczy [40]. Innym przykładem może być mieszanie różnych soków owocowych np. soku z grejpfruta różowego lub białego, zielonego czy czerwonego i jednoczesna deklaracja na etykiecie mówiąca o czystym soku z grejpfrutowym z owoców jednego typu [40]. Spotkać można także dodatek tańszego soku, np. jabłkowego do soku i nektaru gruszkowego [3, 40]. Tego samego rodzaju fałszerstwem będzie dodawanie soku, np. malinowego do truskawkowego, soku z czerwonej porzeczki do soku z czarnej porzeczki, soku figowego do winogronowego, soku z jeżyn do soku z czerwonych winogron itd. [3, 13]. Bardzo często praktykowane jest podawanie informacji na opakowaniu, o tym, że produkt jest sokiem uzyskanym ze świeżych owoców, gdy tymczasem pochodzi on z rozcieńczenia koncentratu (tzw. sok rekonstruowany) [40]. Nieco rzadziej rozpowszechnione jest dodawanie soku grejpfrutowego do pomarańczowego, a także dodatek konserwantów i mieszanin aminokwasów [28].

---

\* Jest to sok ze skórek pomarańczy i z wodnego wyciągu pozostałości miazgi po oddzieleniu właściwego soku.

\*\* Owocnia składa się z trzech warstw: 1/endokarpium (wewnętrzna, 2/mezokarpium (środkowa) i 3/egzokarpium (zewnątrzna).

Najczęstym zafałszowaniem dżemów i marmolad jest „wzbogacanie” ich przetworzonymi jabłkami [40].

### Wina i wyroby spirytusowe

Istnieją rozmaite sposoby fałszowania win; od wprowadzanie konsumenta w błąd co do pochodzenia geograficznego wyrobu, do różnych manipulacji polegających na stosowaniu niedozwolonych dodatków (nizyna, cukier trzcinowy, buraczany, gliceryna, glikol etylenowy itd.) [16, 19, 25, 31, 40]. Stosowane są też inne metody „sprawdzone” w branży sokowniczej. Znana była w latach 80-tych ubiegłego stulecia afera związana z „dosładzaniem” wina glikolem dietylenowym w Austrii. Jako fałszerstwo uważane jest również mieszanie wina gronowego z winem owocowym.

Również wyroby spirytusowe stanowią doskonałe pole dla działania fałszerzy. Możliwości są tu duże, od podrabiania spirytusu (zastępowanie spirytusem uzyskiwanym metodami chemicznymi), do mieszania lepszych gatunków trunków z pośledniejszymi. Dotyczy to najczęściej wódek gatunkowych, koniaków, brandy, whisky itp. [40].

### Oliwa

Oliwa najwyższej jakości otrzymywana jest w wyniku pierwszego tłoczenia na zimno oliwek jest to, zgodnie z włoską terminologią, tzw. *oliva extravergine*. Oliwa pośledniejszych gatunków – *oliva di sansa*, jest pozyskiwana w wyniku ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi. Możliwości jej fałszowania są duże, mieszanie z innymi olejami roślinnymi lub dodatek oliwy gorszej jakości do produktu, co do którego deklarowana jest jakość najwyższa [20, 40].

### Inne produkty spożywcze

Wymienić tu można m.in. mięso i jego przetwory. W przypadku produktów mięsnych do ich produkcji może być stosowany cały szereg składników nie mających nic wspólnego z mięsem, z wodą włącznie. Mogą to być substytuty roślinne białek roślinnych, obcych tłuszczów, węglowodanów dodanych w ilościach większych niż przewidują to stosowne receptury czy normy [40]. Wreszcie rodzaj mięsa w danym wyrobie może być niekiedy inny niż deklarowany.

Znane są metody fałszowania czekolady przez dodatek triacetyloglicerolu do masła kakaowego, kawy naturalnej w wyniku mieszania szlachetniejszej odmiany ziaren *Coffea arabica* z ziarnami pośledniejszymi *Coffea canephora var. robusta* [6].

Inną grupę fałszowanych środków spożywczych stanowi mleko i jego przetwory. Fałszerstwem niekiedy spotykanym będzie wprowadzanie konsumenta w błąd poprzez podanie nieprawdziwych informacji dotyczących pochodzenia mleka lub sera (związanych z rodzajem zwierzęcia – producenta) [40], oznakowywanie rekonstruowanego mleka jako mleko płynne naturalne itp. [40]. Znane są przypadki termicznej obróbki mleka w warunkach innych, niżby to miało wynikać z informacji na opakowaniu (np. sterylizacja zamiast utrwalania w łagodniejszych warunkach temperaturowych) [11].

## WYKRYWANIE ZAFALSZOWAŃ ŻYWNOŚCI

Jednym ze sposobów walki z opisanymi, niedozwolonymi praktykami jest identyfikacja nie deklarowanych, wprowadzanych zamienników czy dodatków. Potrzebna jest

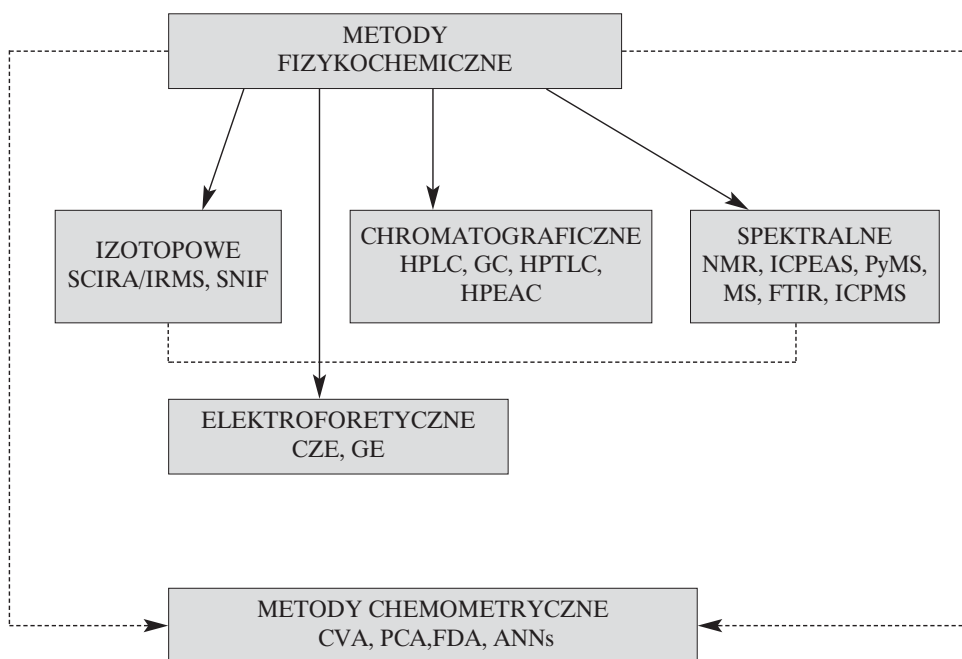
do tego rozwinięta, nowoczesna baza analityczna z laboratorium wyposażonym w najnowsze zdobycze techniki. W miarę postępu metod analitycznych możliwości w tej dziedzinie stają się coraz większe. Niestety fałszerze posiadają taki sam dostęp do wspomnianych zdobyczy nauki i techniki oraz dysponują laboratoriami chemicznymi i personelem fachowym umożliwiającymi często w sposób bardzo finezyjny maskowanie zamierzonej, nieuczciwej zmiany składu danego produktu lub ukrywania jego faktycznego pochodzenia.

Stosowane obecnie różne techniki i metody analityczne wykrywania zafałszowań produktów spożywczych można podzielić na następujące grupy:

- metody fizykochemiczne,
- metody immunologiczne i biologiczne, te ostatnie należą do obszaru biologii molekularnej,
- chemometryczne, czyli metody obróbki danych uzyskanych poprzednimi metodami.

### Metody fizykochemiczne

Wiele metod analitycznych stosowanych do oznaczania zanieczyszczeń żywności znalazło zastosowanie również w badaniach autentyczności produktów spożywczych; te najważniejsze i najpowszechniej wykorzystywane wymieniono na schemacie (ryc. 1). Poniżej przedstawiono krótki ich opis i zastosowania.



Ryc. 1. Metody fizykochemiczne stosowane do wykrywania zafałszowań żywności

Physicochemical methods for food adulteration detection

### a) Metody izotopowe

Jedną z najbardziej subtelnych metod z tej grupy jest analiza stosunków stałych izotopów węgla (SCIRA) z wykorzystaniem techniki spektrometrii mas stosunku izotopów (IRMS). Zasada metody polega na określaniu nawet bardzo małych różnic stosunków izotopów węgla  $^{13}\text{C}$  i  $^{12}\text{C}$  wyrażonych jako części na 1000, wobec standardu (wzorca). Stosunek izotopów węgla  $\delta$  wyrażony jest równaniem:

$$\delta = \left( \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{próbka}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

Nawet nieznaczne różnice stosunków izotopów węgla próbki i standardu mogą wskazywać na pochodzenie np. cukrów, chociażby w soku pomarańczowym i tym samym wykazać ewentualne manipulacje [40]. Wspomniane różnice wynikają z odmiennych modeli metabolizmu roślinnego (in. poprzez fragmenty C3 czy C4) w różnych roślinach podczas fotosyntezy, której końcowym produktem są odpowiednie cukry. Jednak niekiedy technika ta nie jest wystarczająca do wykrycia domieszki „obcego” cukru. I tak np. nie można w ten sposób stwierdzić zafalszowania soku pomarańczowego cukrem buraczanym z powodu podobieństwa metabolizmu obu roślin. Zastosowanie SCIRA umożliwi również wykrycie zafalszowania oleju kukurydzianego innymi olejami [37]. Także przez ustalenie  $\delta^{13}\text{C}$  syntetycznego i naturalnego kwasu L-askorbinowego można stwierdzić ewentualne wzbogacanie witaminą C naturalnych soków owocowych [9]. Dzięki spektrometrii masowej stosunków izotopów (IRMS), na podstawie oznaczenia ekstraktu ( $^0\text{Bx}$ ) oraz stosunku izotopów  $\delta^2\text{H}$  oraz  $\delta^{18}\text{O}$  w wodzie zagęszczonego soku pomarańczowego możliwe jest ustalenie początkowych wartości  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w soku przed zagęszczeniem. Znajomość tych wskaźników umożliwia obniżenie progu wykrywalności dodanej sacharozy [43]. Natomiast ustalenie stosunków izotopów  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w wodzie obecnej w winie może być pomocne do wykrywania jego dosładzania sacharozą albo zagęszczonymi moszczami [43]. Również określenie stosunku izotopów tlenu  $^{18}\text{O}$  i  $^{16}\text{O}$  soków owocowych umożliwi odróżnienie soku jabłkowego otrzymanego bezpośrednio z soku surowego od soku odtworzonego z koncentratu. Wynika to z tego, że woda znajdująca się naturalnie w owocach jest bogatsza w  $^{18}\text{O}$  oraz  $^2\text{H}$  od wody wodociągowej [38]. Porównanie zaś stosunku zawartości deuteru do wodoru po estryfikacji cukrów kwasem azotowym może być pomocne do identyfikacji zafalszowań soków cytrusowych np. syropem buraczanym [40].

Kolejna technika to metoda frakcjonowania specyficznego rozkładu izotopów naturalnych sprzężona ze spektrometrią magnetycznego rezonansu jądrowego (SNIF-NMR). Jest ona stosowana zamiennie z IRMS i polega na określeniu stosunków  $^2\text{H}/^1\text{H}$  i  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  oraz ogólnej sumy  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  i  $^2\text{H}/^1\text{H}$  grup metylowych i metylenowych destylatów alkoholowych (po fermentacji alkoholowej badanego soku) [23, 24, 40]. W połączeniu z metodami chemometrycznymi (patrz dalej) możliwe jest wykrywanie pochodzenia cukrów pod względem botanicznym w destylatach soków poddanych fermentacji alkoholowej.

### b) Metody spektralne

Stanowią one odrębną grupę technik, które znalazły zastosowanie m. in. w tej dziedzinie analizy żywności. Jedną z nich jest spektrometria emisji atomowej z plazmą

sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES). Jest to technika znana i stosowana przede wszystkim w analizie pierwiastków śladowych w żywności. Okazuje się, że może być ona także przydatna w badaniach autentyczności soku pomarańczowego dzięki porównaniu profilu zawartości krzemu, wapnia i sodu w soku pomarańczowym i w wodzie przeciwprądowej przy wytwarzaniu tzw. *pulp-wash*. W przypadku ich analogii można stwierdzić, że sok pomarańczowy nie jest produktem naturalnym [40]. Również samo określenie profili pierwiastków śladowych może być pomocne w rozróżnianiu kraju pochodzenia soku.

Natomiast spektrometria masowa z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS) umożliwia określanie geograficznego pochodzenia win. Jest to możliwe dzięki oznaczeniu tą techniką poziomu metali ziem rzadkich takich jak lantan, cer i neodym w różnych winach [40].

Także spektroskopia w podczerwieni z transformacją *Furiera*, w połączeniu z metodami chemometrycznymi daje obiecujące rezultaty jeśli chodzi o możliwości wykrywania zafałszowań oliwy olejami roślinnymi [40].

Kolejna technika z tej grupy to spektrometria masowa z pirolizą w punkcie przemiany magnetycznej (PyMs). Polega na kontrolowanym ogrzewaniu próbki badanej w wysokiej próżni do punktu przemiany magnetycznej (punkt *Curie*). Powstałe produkty defragmentacji analizowane są za pomocą spektrometrii masowej. Po oznaczeniu zawartości pektyn w soku wzorcowym i badanym możliwe jest rozróżnienie autentycznego soku pomarańczowego od *pulp-wash* lub wyciągu ze skórek. Pektyny bowiem występują przede wszystkim w ściankach komórkowych skórki i mezokarpium pomarańczy.

Wspomnieć jeszcze można o próbach zastosowania spektrofluorymetrii do badania określania odmian miódów naturalnych. Stwierdzono bowiem różnice w kształcie widm fluorescencyjnych zupełnych i widm synchronicznych poszczególnych odmian miódów [33].

### c) Metody chromatograficzne

Wśród technik chromatograficznych główne zastosowanie znalazła wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) w systemie izokratycznym i gradientowym w połączeniu z szeroką gamą detektorów. Można w ten sposób np. analizować pektyny po ich enzymatycznej hydrolizie do kwasu galakturonowego. Niezbędny w tym przypadku będzie detektor amperometryczny pulsacyjny (PAD) [40]. Profil związków flawonoidowych jest charakterystyczny dla poszczególnych owoców [12]. Zastosowanie detektora diodowego (DAD) lub nawet klasycznego detektora UV przy 280 nm pozwala na szczegółową analizę spektrum związków fenolowych takich jak np. flawonoidy, polifenole charakterystyczne dla poszczególnych rodzajów owoców cytrusowych. Można oznaczyć np. typowe dla pomarańczy: narirutynę, hesperydynę i dimidynę oraz charakterystyczne dla grejpfruta związki takie jak: naringina i neohesperydyna [40]. Również oznaczenie fioletyny w soku gruszkowym z wykorzystaniem diodowej elektrody kulometrycznej (DCED) pozwala na stwierdzenie dodatku soku jabłkowego [41]. Detektor PAD umożliwia wykrycie zafałszowania soku pomarańczowego wyciągiem ze skórek tego owocu [1]. Zafałszowania koncentratów i soków jabłkowych nie deklarowanymi dodatkami cukru inwertowanego (trzciny, buraczany) lub syropu

kukurydzianego, syropu wysokofruktozowego i innymi produktami skrobiowymi, można stwierdzić za pomocą HPLC oznaczając zawartości sacharozy, fruktozy, glukozy i porównując stosunek fruktozy do glukozy z ich stosunkiem we „wzorcowym” soku jabłkowym (powinien on być wyższy od 2:1) [10]. Pomocna w określaniu nieprawidłowości w procesie wytwarzania soku pomarańczowego z owoców *Citrus sinensis* może być analiza glikozydów flawonowych i polimetoksyloowanych flawonów techniką gradientową HPLC-DAD. Przyjmując minimalny stosunek hesperydyny do narirutyny jako 3, można stwierdzić np. dodatek soku pochodzącego z wtórnej ekstrakcji wytlóków pomarańczowych, a także dodatek owoców *Citrus reticulata* podobnie jak domieszki soku mandarynkowego [29, 30]. Technika wysokosprawnej chromatografii cieczowej może być również pomocna w rutynowym oznaczaniu związków antocyjanowych w sokach z owoców kolorowych i w innych barwnych produktach spożywczych. Możliwe jest dla każdego soku uzyskanie w ten sposób tzw. odcisku palca (tak jak obrazu daktyloskopowego) i dzięki temu wykrycie niepożądanych dodatków np. innych soków lub barwników identycznych z naturalnymi [17]. Analiza spektrum cukrów pozwala na stwierdzenie autentyczności m. in. soków i nektarów ananasowych na. Wykrycie w nich maltozy może świadczyć o dodatku syropu kukurydzianego [5].

Metody HPLC znajdują również zastosowanie w analizie flawonoidów miodu. Skład tych związków w miodach różni się w zależności od ich pochodzenia botanicznego. Analizę taką umożliwia technika HPLC z detektorem DAD [40].

Natomiast na podstawie różnic w składzie substancji nietlotnych olejku cytrynowego otrzymanego metodą destylacji i metodą tłoczenia na zimno można określić sposób jego otrzymywania. Olejki tłoczone na zimno są bogatsze w substancje nietlotne. Dzięki metodzie HPLC z detektorem UV można określić zawartość ww. substancji [32].

Inny rodzaj techniki chromatograficznej to wysokosprawna chromatografia wymiany anionowej (HPAEC), która w połączeniu z detektorem amperometrycznym pulsacyjnym pozwala na oznaczenie charakterystycznego spektrum oligosacharydów występujących w cukrze buraczanym i dzięki temu wykrycie jego dodatku do soków owocowych [40]. Również, tego rodzaju chromatografia umożliwia wykrycie obcego cukru inwertowanego w miodzie [40].

W omawianej dziedzinie analizy usługi oddaje również chromatografia gazowa (GC) z detektorem płomieniowo jonizacyjnym (FID), często w połączeniu z techniką *head-space*. Wykorzystywana jest ona w analityce estrów, terpenów, aldehydów i alkoholi terpenowych i alifatycznych zawartych w sokach owocowych. Analiza spektrum tych związków umożliwia np. wykrycie soków rekonstruowanych [40]. Także oznaczenie trimetylosililowych pochodnych oligosacharydów metodą GC w sokach owocowych daje możliwość stwierdzenia zafałszowania zagęszczonych soków jabłkowych dodatkiem syropów cukrowych np. z kukurydzy, z buraków cukrowych itp. [4]. Stwierdzono również przydatność kapilarnej chromatografii gazowej z detektorem FID w analizie autentyczności soku jabłkowego i pomarańczowego. Wykrywa się w ten sposób dodatek cukru inwertowanego do ww. soków [22]. Kapilarne kolumny wypełnionych fazami chiralnymi w chromatografii gazowej są przydatne w rozróżnianiu enancjomerów substancji aromatycznych soków i napojów. Analiza chromatograficzna umożliwia rozróżnienie naturalnych aromatów od aromatów identycznych z naturalnymi [27].

Również zastosowanie kapilarnej chromatografii gazowej można wykrywać dodatek syntetycznego kwasu DL – jabłkowego do przetworów owocowych [15]. Ciekawym zastosowaniem GC z detekcją MS oraz połączenia chromatografii cieczowej i gazowej i detektora FID jest wykrywanie owoców napromienionych. Analiza oparta jest na oznaczeniu zawartości lotnych węglowodorów powstających w owocach z ulegających radiolizie alkanów i alkenów [8].

Natomiast zafałszowania wina, polegające na dodatku gliceryny, można stwierdzić za pomocą chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas. W jednej z metod wykrywano faktycznie techniczne zanieczyszczenia gliceryny czyli 3-metoksy-1,2-propandiol i cykliczną diglicerynę [19].

Fluoryzujące składniki, jako markery *pulp-wash*, mogą być analizowane metodą wysokosprawnej chromatografii cienkowarstwowej (HPTLC) [40].

#### d) Elektroforeza i pokrewne techniki

Do innych nieco rzadziej stosowanych technik analitycznych należą: elektroforeza stref kapilarych (CZE) oraz izotachoforeza i elektroforeza żelowa (GE). Mają one zastosowanie do oznaczania m. in. enancjomerów cukrów w badaniach autentyczności napojów i soków owocowych [35, 40, 42].

#### Metody immunologiczne oraz biologii molekularnej

W analizie zafałszowań żywności znalazły zastosowanie również metody immunologiczne. I tak np. opisano wykorzystania takich metod w kontroli soków pomarańczowych i innych produktów na ich bazie. Dzięki zastosowaniu przeciwciał specyficznych dla białek skórek pomarańczy można wykryć soki zawierające domieszki z nich uzyskane (czysty sok pomarańczowy nie daje reakcji pozytywnych z ww. przeciwciałami) [39].

Również testy ELISA mogą służyć znajdują do charakterystyki peptydów w identyfikacji mięsa surowego w wędlinach zawierających taki składnik. Umożliwiają one również wykrycie białek innych niż zwierzęce, np. białek sojowych [40]. Wykorzystanie testów ELISA dotyczy również wykrywania glutenu w żywności, która bywa oznakowywana przez niesumienne producentów, jako bezglutenowa [21].

Z metod, które zaliczyć można do obszaru biologii molekularnej wymienić należy reakcję łańcucha polimerazy DNA (PCR). Dzięki tej technice możliwe jest wykrywanie m. in. śladowych ilości soi modyfikowanej genetycznie [26], identyfikacja mięsa ryb (różnicowanie ich rodzaju) [14], jak również rozróżnianie innych gatunków mięsa w wyrobach mięsnych [34].

#### Metody chemometryczne – metody analizy danych

Nie są to, w tradycyjnym ujęciu, techniki analityczne takie jak np. spektrofotometria, spektroskopia, chromatografia itp. Chemometria jest matematyczno-statystycznym sposobem analizowania danych (również z wykorzystaniem technik komputerowych) otrzymanych dostępnymi metodami chemicznymi, fizykochemicznymi czy innymi technikami analitycznymi. Oprócz tradycyjnie stosowanych metod chemometrycznych takich jak: wielowymiarowa analiza wariancji czy analiza regresji, do stosowania



wanych coraz częściej należą także: analiza składowych głównych (*Principal component analysis*), analiza czynnikowa dyskryminacyjna (*Factorial discriminant analysis*), analiza zmiennych kanonicznych (*canonical variate analysis*), analiza liniowych funkcji dyskryminacyjnych (*linear discriminant analysis*), metody rozpoznawania i analizy obrazu i wreszcie sztuczne sieci neuronowe (ryc. 1) [7].

Przykładowo, dane dotyczące zawartości pektyn w soku pomarańczowym, uzyskane w wyniku zastosowania wspomnianej spektrometrii masowej z pirolizą w punkcie przemiany magnetycznej mogą być analizowane metodą zmiennych kanonicznych (CVA). Postępowanie takie umożliwia rozróżnienie np. między sokiem pomarańczy a produktem uzyskanym ze skórek pomarańczy i wodnego wyciągu miazgi [40]. To samo można uzyskać wykorzystując sztuczne sieci neuronowe do analizy wyników uzyskanych metodą elektroforezy kapilarnej [40]. Do podobnych celów zastosowano analizę składowych głównych (PCA) oraz analizę czynnikową dyskryminacyjną podczas oznaczania dodatku w/w wyciągów do soku pomarańczowego, w którym określano absorbancję metodą spektroskopii w bliskiej podczerwieni (NIR) [40]. Profile pierwiastków śladowych różnych soków pomarańczowych określone metodą ICPAES można rozróżnić za pomocą programów sztucznych sieci neuronowych. Można w ten sposób określić pochodzenie geograficzne soku [40], podobnie jak po zastosowaniu analizy składowych głównych do porównywania danych dotyczących zawartości lantanu, ceru neodymu w różnych winach możliwe jest rozróżnienie regionu geograficznego uprawianej winorośli [40]. Jest to więc bardzo subtelna i efektywna metoda wykrywania fałszowań soków i win.

#### PODSUMOWANIE

W niniejszym artykule przedstawiono jedynie w zarysie problemy związane z fałszowaniem żywności, jak również sposoby ich wykrywania. Należy mieć nadzieję, że rozwój metod analitycznych będzie służył bardziej analitykom żywności niż jej fałszerzom. Jednak nawet najlepsze metody stosowane w tej dziedzinie badania żywności nie na wiele się zdadzą, jeśli nie będzie częstej i rygorystycznej kontroli produktów i surowców spożywczych trafiających do obrotu.

L. Czerwiecki

#### PROBLEMS OF FOOD AUTHENTICITY

##### Summary

In this review the several data concerning food authenticity were presented. Typical examples of food adulteration were described. The most known are adulteration of vegetable and fruit products, adulteration of wine, honeys, olive oil etc. The modern analytical techniques for detection of food adulteration were discussed. Among physicochemical methods isotopic techniques (SCIRA, IRMS, SNIF-NMR) were cited. The main spectral methods are: ICPAES, PyMs, FTIR, NIR. The chromatographic techniques (GC, HPLC, HPAEC, HPTLC) with several kinds of detectors were described and the ELISA and PCR techniques are mentioned, too. The role of chemometrics as a way of several analytical data processing was highlighted. It was pointed out at the necessity of more rigorous control of food to support of all activity in area of fight with fraud in food industry.

## PIŚMIENICTWO

1. *Balmer D.M., Lellan Mc W.D.*: Detection of pulp wash in orange juice by an enzymic HPLC method. *Fruit Process*. 1997, 7, 251–261.
2. *Balmer D.M., Lellan Mc W.D.*: New method to detect the adulteration of apple juice with high fructose syrup from inulin by HPLC. *Fruit Process*. 1997, 7, 98–99.
3. *Belitz H.D., Grosch W.*: *Food Chemistry*. Springer-Verlag. 2nd ed. Berlin, Heidelberg, N. York, 1999.
4. *Busmann D.*: Application of Low's fingerprint method for the investigation of apple juice concentrates. *Fruit Process*. 1998, 8, 91–93.
5. *Camara M.M., Diez C., Torija M.E.*: Free sugars determination by HPLC in pineapple products. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1996, 202, 233–237.
6. *Casal S., Oliveira M.B., Ferreira M.A.*: Discrimination of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* var. *robusta* beans by their fatty acid composition. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 2, 685.
7. *Defernez M., Kemsley E.K.*: Chemometric methods in authenticity problems: are the results genuine? *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 1, 29–34.
8. *El-Dien S., Faray A.*: Detection of irradiated fruits by gas-chromatographic methods. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1996, 202, 451–457.
9. *Gensler M., Rossmann A., Schmidt H.-L.*: Detection of added L-ascorbic acid in fruit juices by isotope ratio mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 1995, 43, 2662–2666.
10. *Giese J.H.*: Stalking the juice thieves. *Food Technol.* 1997, 51, 28.
11. *Guingamp M.F., Blel M., Gaillard J.-L.* i wsp.: A rapid method for peroxidase activity in heated milk with the clarifying reagent. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 2, 353–356.
12. *Hermann K.*: Nachweis nicht deklarierter Fruchtzusätze in Obsterzeugnissen sowie deren Unverfälschtheit über die Bestimmung von Flavonoiden. *Ind. Obst u. Gemüseverwertung*. 1994, 79, 443–447.
13. *Hofsommer H.J.*: Determination of anthocyanes and carotenoids in fruit juices. *Fruit Process*. 1995, 5, 90–03.
14. *Hübner P., Burenner M., Lüthy J.*: Application of molecular biology for the identification of fish. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 1, 49–54.
15. *Igler A., Rauter W.*: Kapilargaschromatographisches Prüfverfahren auf Zusätze von synthetischer DL-Äpfelsäure zu Obsterzeugnissen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1996, 203, 283–286.
16. *Kaufmann A.*: Geographical origin of wine predicted by multivariate statistics and neural networks. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 2, 506–511.
17. *Koswig S., Hofsommer H.-J.*: HPLC-Methode zur Untersuchung von Anthocyanen in Buntsäften und anderen gefärbten Lebensmitteln. *Flüss. Obst*. 1995, 62, 125–130.
18. *Krauze S.*: *Zarys nauki o środkach żywności*. PZW, Wydanie II, Warszawa, 1975.
19. *Lampe U.*: Nachweis eines Glycerinzusatzes zu Wein. *Deutsche Lebensm. Rundsch.* 1997, 93, 103–110.
20. *Lees M.*: Food authentication: a testing challenge for the analytical chemist. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 1, 217–232.
21. *Leszczyńska J. A., Masłowska J.*: The improved ELISA method of estimation of gluten in non-gluten food stuff. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 3, 679–684.
22. *Low N.H.*: Apple and orange juice authenticity analysis by capillary gas chromatography with flame ionization detection. *Fruit Process*. 1995, 5, 362–367.
23. *Martin G.J., Martin G.G.*: Methods to detect adulteration of fruit juice beverages. Eds. S. Nag, R. L. Walde. 1995. Agr. Science Inc., Auburndale, FL, USA, 1–27.
24. *Martin G.G.*: SNIF-NMR for detection of sugar addition to fruit juices. *Fruit Process*. 1995, 5, 246–254.

25. *Mazzei F., Botre F., Fioravanti R.* i wsp.: Peroxidase based biosensors for the selective determination of lactic acid and malic acid in wines. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 3, 776.
26. *Meyer R., Jaccaud E.*: Detection of genetically modified soya in processed food products: development and validation of a PCR assay for the specific detection of glyphosate tolerant soybeans. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 1, 23–28.
27. *Mosandl A.*: Echtheitsbewertung von Fruchtaaromen mittels enantioselektiver Kapillargaschromatographie. *Flüss. Obst.* 1996, 63, 386–390.
28. *Nagy S.*: Economoc adulteration of fruit beverages. *Fruit Process.* 1997, 7, 125–131.
29. *Ooghe W.C.*: Characterization of orange juice (*Citrus sinensis*) by flavonone glycosides. *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42, 2183–2190.
30. *Ooghe W.C.*: Characterization of orange juice (*Citrus sinensis*) by polymethoxylated flavones. *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42, 2191–2195.
31. *Pfeifer P., Orben C.*: Bestimmung von Nisin in Wein nach Festphasenextraktion und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie. *Deutsche Lebensm. Rundsch.* 1997, 93, 47–49.
32. *Philipp O., Isengard H.-D.*: Eine neue Methode zur Authentizitätsprüfung von Zitronenölen mit HPLC. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1995, 201, 551–554.
33. *Przybyłowski P., Gębala S.*: Próba wykorzystania widm fluorescencyjnych do identyfikacji odmian miodu. XXXIII Sesja Naukowa „Nauka o Żywności, Osiągnięcia i Perspektywy”, Akademia Rolnicza w Lublinie, 2002, 301.
34. *Rentsch J. M., Kradolfer P., Charrier R.* i wsp.: Species identification in meat products. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 2, 335–341.
35. *Richter P., Lachmann B., Möllenbeck S., Noe Ch.R.*: Determination of reducing sugars in selected beverages by capillary electrophoresis. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 1, 193–200.
36. *Roeske W.*: *Alfons Bukowski 1958–1921. Życiorysy zasłużonych farmaceutów.* Zarząd Główny PTFARM, Warszawa, 1968, 3–27.
37. *Rossell J.B.*: Stable carbon isotope ratios in establishing maize oil purity. *Food Sci. Technol.* 1994, 96, 304–308.
38. *Rossmann A., Trimborn P.*: Gehalte an stabilen Sauerstoff Isotopen in Wasser von Apfelsaftkonzentrat als Kriterium für den Nachweis einer Zuckering. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1996, 203, 277–282.
39. *Sass-Kis A., Sass M.*: Immuno-analytical method for quality control of orange juice products. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1977, 2, 486–491.
40. *Simpkins W., Harrison M.*: The state of the art in authenticity testing. *Trends in Food Sc. Technol.* 1995, 6, 321–328.
41. *Sontag G., Bernwieser I.*: HPLC coupled with a coulometric electrode array detector. Determination of phloretin glucoside in juices for detection of adulteration. *Deutsche Lebensm. Rundsch.* 1994, 90, 72–74.
42. *Suhaj M., Hamaj R., Kovac M., Belajova E.*: Detection of fruit juice adulteration according to anionic isotachophoretic profile. *Proceedings of Euro Food Chem IX*, 1997, 1, 165–171.
43. *Yunianta S.*: Stable isotope fractionation in fruit juice concentrates: application to the authentication of grape and orange products. *J. Agric. Food Chem.* 1995, 43, 2411–2417.

Otrzymano: 2003.07.20