

## **SELECTED PROBLEMS OF AUTHENTICATION AND TRACEABILITY OF ORGANIC FOOD**

### *Summary*

*The paper describes the issues of authenticity and traceability of food, with particular reference to organic food. The current state of legal regulations in the area of food authenticity and traceability is presented. The analytical methods and apparatus used for authenticity and traceability of food of animal and plant origin are reviewed. The particularly important conclusion is that the described methods cannot replace the existing systems of certification and ecological inspections, but can only serve a supplementary role in questionable issues and arbitrage.*

## **WYBRANE PROBLEMY AUTENTYCZNOŚCI I IDENTYFIKOWALNOŚCI ŻYWNOSCI EKOLOGICZNEJ**

### *Streszczenie*

*W artykule omówiono zagadnienie autentyczności i identyfikowalności żywności, ze szczególnym uwzględnieniem żywności ekologicznej. Przedstawiono obecny stan uwarunkowań prawnych do badania autentyczności i identyfikowalności żywności. Dokonano przeglądu metod analitycznych i aparatury stosowanej w badaniach autentyczności i identyfikowalności żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Zwrócono uwagę na fakt, że metody te nie mogą zastąpić dotychczasowych systemów w zakresie certyfikacji i nadzoru ekologicznego, ale mogą jedynie pełnić funkcje pomocnicze w kwestiach spornych i arbitrażu.*

### **1. Wprowadzenie**

Zagadnienie autentyczności początkowo znane było i definiowane jako zafałszowanie, a za produkt zafałszowany uznawano taki, który wprowadzał konsumenta w błąd przez ukrytą zamianę jakiegoś składnika wartościowego na mniej wartościowy lub bezwartościowy [1]. Prowadziło to do zmiany składu i właściwości produktu, który cechami zewnętrznymi przypominał produkt właściwy, jednak w istocie nim nie był. Produkt taki uważano za podrobiony. Praktyki te – znane od czasów starożytnych – były w różnych okresach mniej lub bardziej prawnie ścigane, a na nieuczciwych producentów nakładano kary.

Zmiany w podejściu do autentyczności i wiarygodności produktu na rynku zaczęły następować bardzo szybko, a wymusił je praktycznie sam rynek, w sytuacji gdy znacząco wzrosła na nim ilość towarów. W gospodarce rynkowej element autentyczności produktu został wykorzystany jako element konkurencyjności przedsiębiorstw w grze rynkowej. Takie zagadnienia jak: wizerunek firmy, postrzeganie marki, kształtowanie ceny produktu, obiektywna jakość produktu, zależność pomiędzy ceną a jakością produktu w powiązaniu z jego autentycznością mogą być wykorzystane w pozycjonowaniu firmy na rynku, powodując wzrost zaufania klientów do firmy i konkretnego produktu, a także sprzyjać segmentacji rynku. Autentyczność produktu może być również wykorzystana jako element marketingu i przekładać się na wzrost zyskowności przedsiębiorstwa.

Celem artykułu było przedstawienie wybranych problemów związanych z badaniem autentyczności żywności ekologicznej oraz wskazaniem niektórych metod analitycznych, pozwalających na potwierdzenie, iż mamy do czynienia z autentycznym, spożywanym produktem ekologicznym, co w konsekwencji pozwala na odróżnienie tego produktu od falsyfikatów.

### **2. Badanie autentyczności surowców i produktów spożywczych**

Zagadnienie autentyczności produktu nabrało jeszcze większego znaczenia w momencie wprowadzenia Rozporządzenia Unii Europejskiej 1924/2006 w sprawie oświadczeń żywieniowych i zdrowotnych [2]. Wcześniejsze Rozporządzenie Wspólnoty Europejskiej 178/2002 ustanawiało ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego oraz procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności, które następnie zostało zmienione Rozporządzeniem WE 1642 z 22 lipca 2003 r. [3,4]. Rozporządzenie to, obowiązujące od 1 stycznia 2005 r., nałożyło obowiązek opracowania systemu identyfikowalności żywności i pasz oraz spowodowało również powołanie Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (European Food Safety Authority, EFSA). W Polsce dokumentem odnoszącym się do tych zagadnień jest Ustawa o bezpieczeństwie żywności i żywienia, obowiązująca od 28 października 2006 r. [5].

Rozwinięciem i uzupełnieniem dla tego rozporządzenia stały się kolejne trzy akty: Rozporządzenie WE 852/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie higieny środków spożywczych, Rozporządzenie 853/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczególne przepisy dotyczące higieny w odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego, oraz Rozporządzenie 882/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie kontroli urzędowych przeprowadzanych w celu sprawdzenia zgodności z prawem paszowym i żywnościowym oraz regułami dotyczącymi zdrowia zwierząt i dobrostanu zwierząt [6-8].

Powyższe rozporządzenia zostały jednak przez niektóre państwa członkowskie, głównie Hiszpanię, skrytykowane. W sprawie tej została do Parlamentu Europejskiego skierowana petycja 0263/2006 z dnia 31 lipca 2006 r., która

zwraca uwagę na fakt, iż wprowadzenie tych rozporządzeń uderza w małe firmy produkujące mięso, grożąc ich zamknięciem, co grozi również zamknięciem małych przetwórci i ubojni produkujących żywność ekologiczną. Wprawdzie wprowadzono okresy dostosowawcze, w niektórych aspektach nawet czteroletnie, ale może się to okazać okresem zbyt krótkim dla utrzymania się tych podmiotów na rynku [9].

Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności jest instytucją niezależną od organów Komisji, a głównymi jego zadaniami są: wydawanie na życzenie Komisji, krajów członkowskich i Parlamentu niezależnych opinii, doradztwo w zakresie polityki i rozwiązań prawnych dotyczących bezpieczeństwa żywności i żywienia, zdrowia i dobrostanu zwierząt oraz roślin, zarządzanie systemem wczesnego ostrzegania, dotyczącym żywności i pasz, zbieranie i analiza danych dotyczących żywienia i diety, określanie ryzyka i monitorowanie bezpieczeństwa żywności w Unii Europejskiej, rozpatrywanie nowych zagrożeń (np. powstawanie w żywności akrylamidu).

Konieczność wdrażania systemu identyfikowalności jest konsekwencją wielu afer, które w latach 90. XX wieku zanotowano na europejskim rynku żywnościowym (np.: choroba BSE u krów, zanieczyszczenie pasz i mięsa drobiowego dioksynami). Gotowy jest już projekt normy ISO/CD 22005 w sprawie identyfikowalności w łańcuchu żywnościowym – Ogólne zasady i przewodnik projektowania systemu. Kolejnymi rozporządzeniami, które w znacznej mierze związane są z zagadnieniami autentyczności i identyfikowalności żywności są: Rozporządzenie Rady (EWG) 2081/92 w sprawie ochrony oznaczeń geograficznych i nazw pochodzenia produktów rolnych i środków spożywczych oraz Rozporządzenie Rady (EWG) 2082/92 w sprawie świadectw o szczególnym charakterze dla produktów rolnych i środków spożywczych wraz z rozporządzeniami wykonawczymi do tych aktów [10-13]. Polskie uregulowania będące odpowiednikiem europejskich aktów prawnych weszły w życie w 2005 roku [14]. Rozporządzenie Rady (EWG) 2081/92 zostało uchylone Rozporządzeniem Rady (WE) 510/2006 z dnia 20 marca 2006 r. w sprawie ochrony oznaczeń geograficznych i nazw pochodzenia produktów rolnych i środków spożywczych [15].

Takie pojęcia jak „chroniona nazwa pochodzenia” i „chronione oznaczenie geograficzne” są obecne w Unii Europejskiej od 1992 roku, jednak największym problemem stało się wprowadzenie walidowanych metod analitycznych służących do identyfikacji produktów oraz śledzenia pochodzenia tak surowców jak i gotowych produktów. Wymaga to zbudowania odpowiednich baz danych do śledzenia geograficznego pochodzenia żywności i procesu produkcyjnego, jak również wprowadzenia wiarygodnych metod analitycznych potwierdzających autentyczność produktu. Zagadnienie śledzenia i kontroli pochodzenia surowców i produktów zyskało na znaczeniu, gdy z dniem 1 stycznia 2005 roku przedsiębiorstwa przemysłu spożywczego zobowiązane zostały do zapewnienia możliwości prześledzenia drogi surowców i produktów w czasie całego procesu przetwórczego [16]. Wymagania identyfikowalności surowca i produktu wynikają z właściwych w tym zakresie uregulowań europejskich [17].

Podobne problemy stwarza nadużywanie przez producentów przedrostków bio-, eko-, naturalny, które konsumentowi mogą się kojarzyć i sugerować, że ma czynienia z produktem pochodzącym z uprawy ekologicznej. Konsu-

menci mogą więc nie mieć zaufania do produktów deklarowanych jako produkty ekologiczne, gdyż istnieje duże prawdopodobieństwo, że część tych produktów może nie spełniać standardów ekologicznych. Jedną z przyczyn fałszowania żywności ekologicznej może być cena, którą można uzyskać za produkty ekologiczne, a jest ona wyższa średnio o ok. 25%.

### 3. Metody badania autentyczności i identyfikowanie wybranych produktów spożywczych

Do najczęściej fałszowanych produktów spożywczych należą: oliwa, wina i inne markowe alkohole, miody, soki owocowe i warzywne oraz ich przetwory, używki i przyprawy. Istnieje wiele możliwości i sposobów podrabiania żywności. Najprostszy to umieszczanie etykiety wprowadzającej konsumenta w błąd. Produkt o niższej jakości jest oznakowany w sposób sugerujący, że mamy do czynienia ze znanym nam wcześniej produktem, którego jakość subiektywna była oceniona wysoko. Falszywe etykiety graficznie i kolorystycznie są podobne do etykiet właściwych dla tego produktu. Przykładem takiego nieuczciwego działania jest np. umieszczanie informacji, że w opakowaniu zawarta jest kawa arabika, podczas kiedy w rzeczywistości produkt jest kawą robusta lub też mieszaniną obu gatunków tych kaw. Innym przykładem jest stosowanie nazw bliskoznacznych. Nazwa produktu może bardzo nieznacznie różnić się od nazwy prawdziwego produktu, czasami jest to zmiana jednej lub kilku liter, czasami jednego wyrazu. Konsument ulega złudzeniu, a w rzeczywistości ma do czynienia z zupełnie innym artykułem. Niestety fakt oszustwa potwierdza się dopiero w trakcie degustacji produktu.

Innym sposobem fałszowania jest zastąpienie częściowo lub całkowicie surowca do produkcji innym surowcem, o niższej jakości. W ten sposób fałszowane produkty występowały na rynku w okresach braków surowcowych i reglamentowania żywności. Wtedy to produkowano szereg wyrobów upodobnionych do rzeczywistych, nie zawsze właściwie informując konsumenta o dokonanych zmianach w składzie produktu. Stąd też często na etykietach brakowało informacji na przykład o produkcie czekoladopodobnym czy mieszaninie tłuszczów jadalnych zamiast masła.

Niektóre zafałszowania dotyczą m.in. pochodzenia geograficznego lub tradycyjnego sposobu wytwarzania produktu spożywczego. Wiadomo, że niektóre produkty są wytwarzane w specyficznych warunkach, przy zastosowaniu bardzo specyficznej technologii, sprzętu i aparatury. Do produktów takich należy np. *Aceto Balsamico Tradizionale di Modena*.

**Oliwa** należy do produktów najczęściej fałszowanych. W badaniu autentyczności tego produktu spotykamy się z zagadnieniem fałszowania oliwy z oliwek przez mieszanie jej z innymi olejami roślinnymi jak również oliwy rafinowanej z oliwą extravirgin. W badaniu autentyczności oliwy stosuje się skomplikowane techniki analityczne m.in. chromatografię cieczową (LC) i gazową (GC), spektroskopię w podczerwieni (FT-IR) z osłabionym wewnętrznym odbiciem (ATR) i spektrometrię mas (MS), stosując do interpretacji wyników analizę wieloczynnikową (MVA), analizę głównych składowych (PCA) oraz analizę skupień [18-21].

**Oleje roślinne** również podlegają fałszowaniu. Dla przykładu przeprowadzono badania oleju ryżowego pochodzącego z różnych krajów badając skład kwasów tłuszczo-

wych i steroli. Udało się opracować model matematyczny pozwalający na identyfikację nieznaną próbkę oleju [22]. Analiza triacylogliceroli metodą chromatografii cieczowej i następnie zastosowanie chemometrii do opracowania wyników stała się podstawą do rozróżniania geograficznego pochodzenia oleju sezamowego z różnych stron Azji oraz wykrywania domieszki innych olejów [23]. W poszukiwaniu metod oznaczania zafałszowania oleju palmowego smalcem wieprzowym użyto sensora zapachów tzw. elektroniczny nos, wyczuwający powierzchniową falę akustyczną (SAW) [24]. Metoda ta, jak wykazały badania, może być zastosowana nie tylko do oznaczania zafałszowania oleju palmowego smalcem wieprzowym, ale również do wykrywania dodatku tłuszczów zwierzęcych w innych produktach żywnościowych.

**Miód** jest produktem spożywczym fałszowanym od dawna i powszechnie. Najczęściej miód fałszuje się przez dodatek cukru trzcinowego lub buraczanego, ich syropów lub hydrolizatów. Do fałszowania dochodzi już na etapie pozyskiwania miodu, gdy dokarmianie pszczół w ulu przebiega z nadmiernym dodatkiem sacharydów. Wymagania jakościowe stawiane miodom naturalnym wyraźnie określają dopuszczalną zawartość sacharozy w miodzie na nie więcej niż 5% w miodach nektarowych i nie więcej niż 10% w miodach spadziowych [25].

Ostatnio jednak fałszerstwa miodu dotyczą mieszania odmian miodu lub też przypisywania miodom innego rejonu geograficznego pochodzenia. Wiadomo, że niektóre odmiany miodu posiadają silne działanie farmakologiczne, co pociąga za sobą wzrost ceny rynkowej produktu. Do identyfikacji stosowane są różne metody. Do najstarszych metod należy metoda pyłkowa, polegająca na mikroskopowej ocenie jakościowej i ilościowej pyłku kwiatowego zawartego w miodzie [26]. Do identyfikacji pochodzenia botanicznego i geograficznego miodów stosuje się obok metody palynologicznej metody fizyczne, chemiczne oraz biologiczne polegające na pomiarze wilgotności, zawartości popiołu, przewodności elektrycznej, kwasowości i aktywności enzymatycznej [27-29]. Inną metodę zaproponowali Gębala i Przybyłowski [30]. Badali oni odmianowość polskich miodów za pomocą synchronicznych widm fluorescencyjnych. Natomiast Piekut i in. [31] do badania odmian miodu zastosowali analizę spektrofotometryczną w bliskiej podczerwieni (NIRS).

**Soki, owoce i przetwory owocowe i warzywne** znajdują się w grupie produktów żywnościowych, których produkcja i spożycie systematycznie wzrastają. Najczęściej stosowaną metodą produkcji soków jest rekonstrukcja (odtworzenie) soków z zagęszczonych koncentratów. Do najczęstszych zafałszowań spotykanych w tej grupie produktów należy dodawanie roztworów sacharydów (cukru inwertowanego z buraka cukrowego lub trzciny cukrowej lub innych sacharydów) [32]. Częstym procederem jest również umieszczanie na opakowaniu informacji, że sok wyprodukowany jest z jednego rodzaju owoców, podczas kiedy w rzeczywistości stanowi on mieszaninę odmian tego samego gatunku lub różnych gatunków owoców. Fałszerstwem jest również deklaracja producenta, że sok powstał przez wyciśnięcie świeżych owoców. Podczas kiedy produkt określony jako *Sok naturalny* powinien dotyczyć jedynie soku wyprodukowanego przez wyciśnięcie owoców lub warzyw bez odtwarzania. W krajach UE soki naturalne są oznaczane NFC – not from concentrate, a więc nie przez odtwarzanie z koncentratu. Reid i in. [33] opublikowali wyniki dotyczące autentyczności soku jabłkowego. Badali oni soki jabłkowe

pod względem zastosowanej obróbki cieplnej i jednolitości odmianowej. Z kolei do badania autentyczności soków pomarańczowych wykorzystano kwas D-izocytrynowy jako ważny marker autentyczności soków naturalnych [34].

Do badania autentyczności owoców, nektarów i dżemów z jablek i moreli zastosowano badanie profili fenolowych. Skład fenoli w owocach surowych, przecierach, oraz nektarach i dżemach otrzymanych metodą laboratoryjną, jak również pochodzących z rynku, wyznaczono metodą HPLC z detekcją UV. Łatwo wykrywano niedeklarowany dodatek puree jabłkowego do dżemu morelowego, co oczywiście rzutowało na cenę produktu i zysk przedsiębiorstwa [35].

Interesującą metodę identyfikacji owoców zaproponowali Scheiber i in. [36]. Do oznaczania zawartości truskawek w przetworach zastosowali oni grawimetryczny pomiar hemicelulozy. Wyizolowana frakcja hemicelulozowa charakteryzowała się specyficznym składem sacharydów, co pozwalało na zastosowanie do kontroli autentyczności. Cieszące się uznaniem na rynku niemieckim truskawki z Polski charakteryzują się wysoką zawartością hemicelulozy oraz wyższą suchą pozostałością. Metoda ta pozwala na wykrywanie dodatków substancji zagęszczających pozorujących i sprawiających wrażenie, że produkt zawiera więcej wsadu truskawek, niż ma to miejsce w rzeczywistości Dyrektywa 201/113/EC z 20 grudnia 2001 roku wyraźnie definiuje, ile wsadu owoców powinny zawierać przetwory owocowe, takie jak dżem czy marmolada. Nakłada ona również na producentów obowiązek umieszczania na opakowaniu stosownych informacji. To oczywiście powoduje konieczność wprowadzenia zwalidowanych metod analitycznych pozwalających na dokonywanie kontroli [37].

Trudnym problemem okazało się, w jaki sposób wykażać, że pulpa warzywna i soki pochodzą ze świeżych warzyw, czy też otrzymano je z warzyw o obniżonej jakości lub mrożonych? Ocena taka jest łatwa, gdy mamy do czynienia z całymi warzywami, ale staje się skomplikowana, kiedy mamy dokonać ekspertyzy przecieru warzywnego. Dlatego też do identyfikacji miazgi warzywnej oraz dodatku puree jabłkowego zastosowano metodę spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) [38].

**Wina** podlegają bardzo często fałszowaniu co do ich geograficznego pochodzenia. Wiele wyrobów winiarskich ma ugruntowaną renomę wśród konsumentów i za takie produkty można uzyskać wyższą cenę. Wymagania stawiane winom określa Dyrektywa 986/89/EC, która zaleca metody do badania win i ich identyfikacji. Komponenty zapachowe win bada się metodami wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), chromatografii gazowej (GC) oraz spektrometrii absorpcji atomowej (AAS). Niekiedy konieczne staje się użycie kapilarnej chromatografii gazowej (CGC) lub spektrometrii mas (MS). Do określania geograficznego pochodzenia win i ich wieku stosuje się analizę lotnych związków i związków mineralnych, szczególnie ultra-mikroelementów [39, 40]. Nad autentycznością win francuskich sprawuje nadzór Institut National des Appellations d' Origine in France wydając świadectwa potwierdzające pochodzenie wina [41]. Identyfikacja win podobnych szczepów winorośli, ale z różnych rejonów geograficznego pochodzenia, jak: Chile, Grecja, Hiszpania, Francja czy Niemcy jest trudna i wymaga wysokiej jakości aparatury i metod badawczych głównie dotyczących oznaczenia związków fenolowych, antocyjanów i związków lotnych [42-45].

**Ocet winny**, a szczególnie *Aceto Balsamico Tradizionale di Modena*, również należy do często fałszowanych produktów. Tradycyjny i oryginalny ocet balsamiczny produkowany jest według strzeżonych receptur z wykorzystaniem lokalnych, włoskich składników, a sam proces fermentacji prowadzony jest przy pomocy specyficznego szczepu grzybów *Zygosaccharomyces* i bakterii *Gluconobacter*. Produkt dojrzewa w bardzo szczególnych warunkach do 25 lat. Niestety na rynku pod marką *Aceto Balsamico* pojawiają się produkty otrzymywane w różnych krajach, najczęściej w Hiszpanii i Luksemburgu, z innych składników i przy użyciu innych szczepów. Do identyfikacji octu balsamicznego stosowane są różne metody analityczne jak: oznaczanie polialkoholi, kwasów organicznych, proliny i innych aminokwasów, zawartości pierwiastków (As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Zn) [46]. Jedną z najnowszych metod jest analiza profili lotnych związków metodą chromatografii gazowej z próbkowaniem z fazy nadpowierzchniowej, z mikroekstrakcją do fazy stałej (HS-SPME/GC) [47].

**Wanilina** naturalna pochodząca z *Vanilla planifolia* często jest zastępowana przez syntetyczne związki [48]. Do identyfikacji naturalnej waniliny stosuje się między innymi techniki pirolityczne, a lotne związki identyfikuje metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas, dodatkowo jeszcze badając stosunki izotopów węgla, które są miejscowo specyficzne dla waniliny pochodzenia naturalnego i syntetycznej (Py-GC/C-IRMS) [49]. W odróżnieniu waniliny syntetycznej i naturalnej pomaga obecność ligniny, węglowodoru charakterystycznego dla niektórych wieloletnich roślin drzewiastych. Poważnym problemem analitycznym jest odróżnienie waniliny od etylowaniliny dodawanej do żywności w celu uzyskania odpowiedniej barwy produktu i aromatu. Do oznaczania waniliny i jej homologów zastosowano między innymi metodę chromatografii cienkowarstwowej (TLC) [50].

**Nasiona sosny (pine nut)** (*Pinus pinea*), nazywane orzeszkami pinii, cenione są w krajach śródziemnomorskich z uwagi na bogaty skład mikroelementów (Mn, Zn, Ni, Cu) i wyjątkowe walory sensoryczne. Szczególne właściwości posiadają orzeszki pozyskiwane z sosen rosnących w okolicach Faro zawierające do 113  $\mu\text{g}$  Zn/g oraz do 559  $\mu\text{g}$  Mn/g. Natomiast nasiona zbierane z drzew w okolicach Cataluña zawierają zdecydowanie mniej cynku do 25  $\mu\text{g}$ /g i manganu 26  $\mu\text{g}$ /g [51].

**Zioła i przyprawy** są często fałszowane na etapie sporządzania mieszanek. Mieszanki ziół i przypraw są produkowane z odpowiedniego rodzaju surowca i z zachowaniem odpowiednich proporcji składników wpływających na walory zdrowotne i kształtowanie właściwych cech sensorycznych. Nieuczciwe praktyki polegają głównie na zastąpieniu właściwego surowca inną, gorszą pod względem zawartości bioaktywnych składników, jego botaniczną odmianą, lub też tworzenie mieszanek zawierających mniejsze ilości szczególnie cennych pod względem ilościowym i jakościowym składników. W celu odróżnienia składników tworzących mieszaninę stosowano dawniej i ciągle jeszcze stosuje się analizę mikroskopową. W celu zobjektywizowania tej metody zaproponowano do oznaczania mieszanek złożonych z korzeni, kłączy i kory termoanalizę chemiczną, a do interpretacji wyników – analizę głównych składowych [52].

Identyfikacja ziół i surowców roślinnych jest istotna z punktu widzenia bezpieczeństwa zdrowotnego i kontroli surowca farmaceutycznego służącego do produkcji leków roślinnych lub też izolowania substancji bioaktywnych wy-

korzystywanych do otrzymywania nutraceutyków. Autentyczność surowca jest szczególnie istotna w takim przypadku, gdy w naturze występuje kilkanaście gatunków tej samej rośliny, jednak substancje aktywnie biologicznie występują tylko w kilku z nich. Przykładem takiej rośliny jest Oregano – *Origanum* sp. W przyrodzie występuje kilka gatunków jak: *Origanum dictamnus*, *Origanum majorana*, *Origanum vulgare*. Często towarzyszy im należący do tej samej rodziny rozmaryn *Rosmarinum officinalis*. Jednak przyprawy te różnią się między sobą ilością i składem olejku, głównego czynnika aromatycznego, dzięki czemu rośliny te są wykorzystywane do celów kulinarnych. Do rozróżniania olejków z różnych gatunków roślin zaproponowano spektrometrię mas z jonizacją strumieni elektronów (ESI-MS) [53].

**Kawa i herbata** często podlegają fałszowaniu. Dość powszechną metodą fałszowania jest zamiana częściowa lub całkowita *Coffea arabica* L. na *Coffea canephora varietas robusta* Pierre ex Froehner. Manipulacji mogą podlegać ziarna, kawa mielona lub jej ekstrakty. Techniki analityczne pozwalające odróżnić gatunki kawy, zwłaszcza w takich produktach jak kawa mielona czy kawa instant, są bardzo ważne.

Stwierdzono, że sterole mogą być zastosowane jako deskryptory identyfikujące *Coffea arabica* i *Coffea canephora var. robusta*, gdyż zawartość tych związków w obu gatunkach kawy jest zróżnicowana [54]. Metodę spektrofotometrii w bliskiej podczerwieni (NIRS) i wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) zastosowali uczeni hiszpańscy do identyfikacji różnych odmian kawy palonej [55]. Kemsley i in. [56] zastosowali do rozróżnienia *Coffea arabica* i *Coffea robusta* metodę spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Kawa *arabica* pochodziła z takich państw jak: Etiopia, Brazylia, Zair, Zimbabwe, Kenia, Honduras, Costa Rica i Kolumbia. Z kolei *robustę* sprowadzono z Indonezji, Ugandy, Tajlandii, Wietnamu, Zairu i Ghany.

Richling i in. [57] do badania autentyczności produktów rynkowych zawierających kofeinę zastosowali spektrometrię mas z badaniem składu izotopowego (EA-C/P-IRMS). W wyniku analizy stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ , co pozwoliło na odróżnienie syntetycznej kofeiny od pochodzącej z produktów naturalnych. Metodę można również zastosować do wykrywania dodatku kofeiny syntetycznej w produktach spożywczych. Śmiechowska i Dmowski [58] także wykorzystali oznaczanie zawartości kofeiny do określania autentyczności kawy dostępnej na polskim rynku.

Do badania autentyczności kawy zastosowano również metodę wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) [59]. Posłużyła ona do określenia zawartości tokoferoli i triacylogliceroli w kawie zielonej i palonej dwóch odmian *Coffea arabica* i *Coffea robusta*. Oba profile pozwoliły odróżnić odmiany kawy, lecz jedynie profil tokoferoli pozwolił na odróżnienie kawy zielonej od palonej.

Do fałszowania kawy mielonej innym materiałem roślinnym dochodziło często w sytuacji, gdy kawa na rynku była droga lub reglamentowana. Jako zamienniki wykorzystywano prażone warzywa, głównie cykorię, buraki, marchew i zboża. Tego typu zafałszowania można wykryć przy pomocy analizy mikroskopowej [60].

Bardzo dużym wyzwaniem dla analityków stało się zaproponowanie metody pozwalającej na identyfikację kawy Kopi Luwak. Kawa ta pozyskiwana jest w Indonezji oraz w

krajach afrykańskich Etiopii i Maroku przy współudziale cywety palmowej (*Paradoxurus hermaphroditus*), drapieznika z rodziny łąszowatych. Kawa, pasażując przez jej przewód pokarmowy, pozbywa się okrywy nasiennej. Roczna produkcja wynosi około 250 kg, a na giełdach kawowych osiąga cenę 500-600 US\$ za funt. Do odróżnienia Kopi Luwak od innych gatunków kawy zaproponowano metodę kolorymetryczną pomiaru barwy. Ponadto dokonywano oględzin ziaren w mikroskopie skaningowym w celu potwierdzenia charakterystycznych śladów na powierzchni ziaren. Czynnikiem różnicującym okazał się także skład pierwiastków P, K, Mg i Ca. Po upaleniu kawy i przeprowadzeniu analizy lotnych związków za pomocą analizatora zapachów tzw. elektronicznego nosa wykazano, że metody te pozwalają na odróżnienie Kopi Luwak od innych gatunków kawy [61].

Do badania autentyczności herbaty zastosowano metodę spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) [62]. Do klasyfikacji herbaty i badania jej autentyczności zastosowano metodę spektrometrii emisji atomowej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES) oraz spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS) [63], osiągając stopień klasyfikacji prób powyżej 90%.

Na możliwość zastosowania włókna surowego do badania autentyczności produktu zwrócili uwagę Śmiechowska i Dmowski [64], proponując wykorzystanie jego zawartości do określenia czy herbata była otrzymana z młodych czy starszych liści. Producenci często deklarują, że herbata pochodzi z młodych listków, podczas gdy w rzeczywistości mamy do czynienia z surowcem otrzymanym z piątego lub szóstego liścia, a często nawet z udziałem łądyg. Fałszerstwo to jest trudne do wykrycia, zwłaszcza jeżeli produkt jest rozdrobniony lub też otrzymany w szczególny sposób, co ma miejsce w przypadku herbat łamanych, granulowanych lub herbat typu *dust* i *finnings* służących do produkcji herbat w saszetkach tzw. ekspresowych.

Do identyfikacji herbatek owocowych posłużono się metodą rozproszeniowej spektroskopii odbiciowej w bliskiej podczerwieni (NIRS) [65]. Badaniom poddano herbatki owocowe o różnych smakach, pochodzące od różnych producentów. Uzyskane wyniki poddano analizie głównych składowych (PCA) i zbudowano modele PCA dla każdej z klas herbatek. Do porównania istotności komponentów zastosowano % objaśnianej zmienności. Analiza klasyfikacyjna SIMCA potencjalnie może służyć do szybkiej klasyfikacji herbatek, co ma duże znaczenie do badania autentyczności wyrobów i wykrywania fałszyfikatów.

#### 4. Badanie autentyczności żywności ekologicznej

W świetle przedstawionych dotychczas prac i wyników badań określanie autentyczności produktów żywnościowych i ich identyfikacja jest zadaniem trudnym zarówno od strony metodycznej jak i analitycznej oraz przede wszystkim pociąga za sobą konieczność tworzenia wyspecjalizowanych laboratoriów wyposażonych w odpowiedniej klasy aparaturę i sprzęt badawczy.

W tym kontekście badanie autentyczności i identyfikowalności żywności ekologicznej przysparza dodatkowych trudności. Wprawdzie przedstawione w poprzednim rozdziale metody mogą być częściowo wykorzystane do badania pochodzenia i wiarygodności żywności ekologicznej, gdyż produkty regionalne lub tradycyjne mogą być jednocześnie wytwarzane metodami ekologicznymi. Jednak w

dalszym ciągu brak metod odróżniających produkty rolnictwa ekologicznego od rolnictwa konwencjonalnego, integrowanego czy też precyzyjnego.

Już w latach 60. ubiegłego wieku podjęto badania nad jakością żywności ekologicznej, jej prozdrowotnym działaniem na organizmy i wielokierunkowym pozytywnym oddziaływaniem na środowisko. Na przestrzeni kilkudziesięciu lat wykazano szereg atrybutów żywności ekologicznej [66]. Najczęściej badania dotyczące jakości żywności ekologicznej prowadzono w warunkach modelowych. Istotą tych badań było stworzenie układu konwencjonalnego o wysokim nawożeniu mineralnym i układu ekologicznego zgodnego z kryteriami rolnictwa ekologicznego [67-72]. Wyniki badań modelowych wskazują na wyższą jakość żywności ekologicznej mierzoną: smakowością warzyw, niższą zawartością azotanów V i III, niższą zawartością metali ciężkich (ołowiu, kadmu i rtęci), wyższą zawartością witaminy C i A oraz karotenu, wyższą zawartością niektórych pierwiastków ważnych dla prawidłowego funkcjonowania organizmu, jak potas i magnez, brak obecności antybiotyków i innych substancji hamujących oraz niewystępowaniem pestycydów i środków ochrony roślin. W Polsce badania porównawcze nad jakością żywności ekologicznej i konwencjonalnej prowadzono w dla warzyw, w tym warzyw o przesuniętym okresie wegetacji tzw. nowalijek, owoców, przetworów owocowo-warzywnych, jaj, mleka [73-79].

Pomimo, że wyniki badań porównawczych dawały obiecujące wyniki, a dla wielu surowców i produktów otrzymano statystycznie istotne wyniki wyższej jakości żywności ekologicznej, to jednak dotychczas nie powstała baza, która pozwoliłaby na identyfikację nieznaną próbkę żywności ekologicznej. Do stworzenia specjalnych baz niezbędne jest opracowanie wyników przy pomocy analizy głównych składowych (PCA) w powiązaniu z analizą dyskryminacyjną i analizą wariacji. Konieczne jest zbudowanie modeli PCA jak „odcisków palca” dla każdego rodzaju ekologicznej żywności.

Dotychczas zaproponowano wiarygodne metody badania autentyczności i identyfikowalności jedynie dla kilku wybranych produktów rolnictwa ekologicznego.

**Brzoskwinie i gruszki** uprawiane metodami konwencjonalnymi i ekologicznymi były przedmiotem badań Carbonaro i Mattera [80]. Wykazano związek pomiędzy zawartością polifenoli i aktywnością polifenolooksydazy. W pracy postawiono hipotezę, że związki te działają wspólnie w systemie obronnym antyoksydacyjnym w roślinach. Wzrost parametrów w próbkach ekologicznych względem konwencjonalnych może być wynikiem zmian w metabolizmie fenoli w roślinach uprawianych metodami ekologicznymi jako skutek nieobecności pestycydów syntetycznych i większości łatwo rozpuszczalnych nawozów mineralnych stosowanych w rolnictwie konwencjonalnym.

**Wina** pochodzące z przetwórstwa ekologicznego i konwencjonalnego zbadali pod kątem autentyczności i identyfikacji Tintunen i Lechtonen [81]. Oceniali zawartość związków fenolowych, w tym trans – resweratrolu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Ponadto oznaczyli zawartość fenoli ogółem, kwasów ogółem, pH i SO<sub>2</sub> w winach ekologicznych i konwencjonalnych. Wyniki badań wykazały, że ekologiczne wina czerwone zawierały istotnie więcej trans – resweratrolu, średnio 5,6 mg/l, podczas gdy w winach konwencjonalnych znajdowało się średnio 2,9 mg/l trans – resweratrolu, przy czym najwyższą zawartość trans – resweratrolu 14,5 mg/l ozna-

czono we francuskim ekologicznym czerwonym winie. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie metodą głównych składowych PCA. Metoda ta, zdaniem badaczy, może być wykorzystana do określenia geograficznego pochodzenia win oraz odróżniania win ekologicznych od konwencjonalnych.

**Ziemniaki** z różnych systemów upraw były przedmiotem badań w Portugalii. Zespół badaczy podjął próbę zastosowania pomiaru zawartości glikoalkaloidów do identyfikacji sposobu uprawy ziemniaków. Abreu i in. [82] oznaczyli metodą HPLC zawartość tych związków w ziemniakach odmian Santa i Raja produkowanych metodami konwencjonalną, ekologiczną i integrowaną w ciągu 10. lat. Wykazano istotne różnice pomiędzy zawartością glikoalkaloidów w ziemniakach a sposobem uprawy. Całkowita zawartość glikoalkaloidów wynosiła średnio 79,5 mg/kg dla konwencjonalnych, 59,6 mg/kg dla integrowanej uprawy i 44,6 mg/kg dla ziemniaków ekologicznych.

**Pomidory, sałata i marchew** pochodzące z uprawy ekologicznej i konwencjonalnej były przedmiotem niezwykle istotnych badań będących przyczynkiem do autentyczności i identyfikowalności żywności ekologicznej. Bateman i in. [83]. przeanalizowali próbki warzyw konwencjonalnych i ekologicznych pod kątem składu  $\delta^{15}\text{N}$ , aby zebrać bazę danych pomocną w ustaleniu systematycznych różnic w składzie izotopów azotu ze względu na metodę uprawy. Z danych dla pomidorów i sałaty wynika, że różne typy nawozów powszechnie używanych w systemach ekologicznym i konwencjonalnym wywołują różnice w składzie izotopów w tych warzywach. Średnia wartość  $\delta^{15}\text{N}$  wynosiła 8,1‰ dla pomidorów eko i -0,1‰ dla konwencjonalnych. W sałacie ekologicznej zawartość  $\delta^{15}\text{N}$  wynosiła 7,6‰, a w konwencjonalnej 2,9 ‰. Średnie wartości  $\delta^{15}\text{N}$  dla ekologicznej marchwi nie różniły się istotnie od marchwi konwencjonalnej. Nakładanie się wartości  $\delta^{15}\text{N}$  ze zbiorów ekologicznego i konwencjonalnego (zarówno dla pomidorów jak i sałaty) wskazuje na konieczność zastosowania metodologii statystycznej do zaklasyfikowania losowej próbki warzywa. Syntetyczne nawozy azotowe mają zwykle stabilny stosunek izotopowy, bliski zeru. Azot w tych nawozach pochodzi z azotu atmosferycznego. Obornik, który jest najczęściej stosowanym źródłem składników odżywczych w systemach ekologicznych znajduje się pomiędzy 10,00 a 20,00 ‰. Przeprowadzone badania wskazują, że badanie składu izotopów azotu może dostarczyć dowodów na czy były stosowane nawozy syntetyczne w konkretnych typach upraw.

**Mięso**, a szczególnie **wołowina** z chowu ekologicznego cieszą się ogromnym powodzeniem na europejskim rynku żywnościowym. Bardzo obiecujące są wyniki badań dotyczące określania pochodzenia mięsa od różnych zwierząt i sposobu ich żywienia drogą analizy izotopów trwałych C, N i S. Autorzy tych badań stwierdzili, że pomimo istniejących standardów znakowania zwierząt opartych o kolczykowanie, tatuaże, numery identyfikacyjne i paszporty zwierzęce, istnieje potrzeba potwierdzania autentyczności mięsa mogąca chronić konsumentów, potwierdzić oznaczenia regionalne i popierać uczciwą konkurencję. W badaniach potwierdzono, że **wołowina europejska** znacząco różniła się od amerykańskiej składem izotopów C i N. Obserwowana duża różnica  $\delta^{13}\text{C}$  może zostać wyjaśniona wyłącznie innym udziałem roślin w szlakach fotosyntetycznych  $\text{C}_3$  i  $\text{C}_4$  w diecie (pasze  $\text{C}_4$  to np. trawy subtropikalne i kukurydza). Badania przeprowadzone na irlandzkiej wołowinie ekolo-

gicznej i konwencjonalnej wykazały, że analiza izotopowa C, N i S pozwala odróżnić mięso pochodzące z różnych typów hodowli. Wydaje się, że  $\delta^{13}\text{C}$  może być dobrym markerem do potwierdzenia autentyczności wołowiny ekologicznej. Wyższa wartość  $\delta^{13}\text{C}$  w wołowinie konwencjonalnej może wynikać z obecności roślin  $\text{C}_4$  w diecie (kukurydza, syrop trzcinowy). Wyższa zawartość  $\delta^{15}\text{N}$  w wołowinie konwencjonalnej wynika prawdopodobnie ze wzbogacania roślin w intensywniej uprawie w  $^{15}\text{N}$ . Nieco wyższa zawartość  $\delta^{34}\text{S}$  w wołowinie ekologicznej nie daje się jeszcze przekonująco wyjaśnić. Ponieważ irlandzka wołowina ekologiczna jest bardzo ceniona na rynku, analiza składu izotopowego pozwala wykryć różnice między systemami produkcji rolnej i wyeliminować ewentualne fałszerstwa [84].

## 5. Podsumowanie

W artykule przedstawiono niektóre problemy związane z autentycznością ekologicznych surowców i produktów spożywczych, pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Problem fałszowania żywności ma przede wszystkim wymiar ekonomiczny. Do najczęściej podrabianych artykułów spożywczych należą: oliwa, wina i inne markowe alkohole, miody, soki owocowe i warzywne oraz przetwory owocowo-warzywne, używki i przyprawy. Wykrywanie tego typu przestępstw jest istotne nie tylko z ekonomicznego punktu widzenia, ale również z uwagi na etykę biznesu i bezpieczeństwo konsumenta.

W krajach wysoko uprzemysłowionych, a w ostatnich latach także w Polsce, bardzo widoczny jest proces doskonalenia produktów konsumpcyjnych, ciągłego ich różnicowania i coraz większego dostosowywania do odmiennych oraz zmieniających się preferencji konsumentów. Proces ten jest najbardziej wyraźny na nasyconych, konkurencyjnych rynkach. Innowacje są główną metodą zdobywania nowych rynków i osiągania wysokich zysków. Konkurencja jakościowa, innowacyjna, jest obecnie dominującą formą konkurencji między producentami, spychającą najczęściej konkurencję cenową na drugi plan.

Zapotrzebowanie na żywność ekologiczną spowodowało pojawienie się na rynku konkurencyjnych produktów, substytucyjnych w stosunku do produktów dotychczas znajdujących się na nim. Jest to bardzo często powodem przenoszenia się na te nowe produkty całego lub częściowego popytu. Dzieje się tak wówczas, gdy nowe produkty są ze względu na walory użytkowe bardziej atrakcyjne dla konsumentów. Ze względu na swoje właściwości produkty te nie muszą być tańsze od już istniejących na rynku. Konsument wie, że produkcja żywności ekologicznej jest droższa i godzi się na taki stan rzeczy, płacąc wyższą cenę za te produkty.

W tej sytuacji niezwykle istotne staje się posługiwanie się takimi zwalidowanymi metodami analitycznymi i takim sprzętem i aparaturą badawczą, które zapewnią uzyskanie wiarygodnych wyników, a jednocześnie nie pozwolą nieuczciwym producentom czerpania zysków z procederu fałszowania wyrobów. Przyszłość więc należy do ekspertów w zakresie analityki żywności. Potrzebne są jednak jeszcze długotrwałe badania w celu ustalenia, które cechy jakościowe z całą pewnością odróżniają produkty ekologiczne od konwencjonalnych.

Należy jednak pamiętać, że wszystkie przedstawione tutaj metody badania autentyczności i identyfikacji ekologicznych produktów żywnościowych nie mogą być uważa-

ne za zamienniki dla istniejących systemów certyfikacji i nadzoru ekologicznego, natomiast powinny być wykorzystane jako dowody pomocnicze [85].

## 6. Literatura

- [1] Krauze S.: Zarys nauki o środkach żywności. PZWL, Wyd. II, 1975
- [2] Rozporządzenie WE 1924/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 2006 w sprawie oświadczeń żywieniowych i zdrowotnych dotyczących żywności. Dz. U. UE L 404 z dnia 30.12.2006, poz. 9
- [3] Rozporządzenie WE 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z 28 stycznia 2002 r. ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. bezpieczeństwa żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności. Dz. U. UE Nr L 31 z 01.02.2002, str. 1; Dz. U. polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 6, str. 463
- [4] Rozporządzenie WE 1642/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z 22 lipca 2003r. zmieniające rozporządzenie WE 178/2002 ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności i ustanawiający procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności. Dz. U. UE L 245 z dnia 29.09.2003.
- [5] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. z dnia 27 września 2006, Nr 171, poz. 1225)
- [6] Rozporządzenie WE 852/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie higieny środków spożywczych. Dz. U. UE L 139 z dnia 30.04.2004
- [7] Rozporządzenie 853/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczególne przepisy dotyczące higieny w odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego. Dz. U. UE L 139 z dnia 30.04.2004
- [8] Rozporządzenie 882/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie kontroli urzędowych przeprowadzanych w celu sprawdzenia zgodności z prawem paszowym i żywnościowym oraz regułami dotyczącymi zdrowia zwierząt i dobrostanu zwierząt. Dz. U. UE L 139 z dnia 30.04.2004
- [9] [http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2004\\_2009/documents/cm/639/639645/639645pl.pdf](http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2004_2009/documents/cm/639/639645/639645pl.pdf)
- [10] Rozporządzenie Rady (EWG) NR 2081/92 z dnia 14 lipca 1992 r. w sprawie ochrony oznaczeń geograficznych i oznaczeń pochodzenia produktów rolnych i środków spożywczych. Dz. U. UE L 208 z dnia 24.07.1992
- [11] Rozporządzenie Komisji (EWG) NR 2037/92 z dnia 27 lipca 1993 r. ustanawiające szczegółowe zasady rozporządzenia Rady (EWG) nr 2081/92 w sprawie ochrony oznaczeń geograficznych i oznaczeń pochodzenia produktów rolnych i środków spożywczych
- [12] Rozporządzenie Rady EWG NR 2082/92 z dnia 14 lipca 1992 r. w sprawie świadectw o szczególnym charakterze dla produktów rolnych i środków spożywczych. Dz. U. UE L 208 z dnia 24.07.1992
- [13] Rozporządzenie Komisji (EWG) NR 1848/93 z dnia 9 lipca 1993 r. ustanawiające szczegółowe przepisy do rozporządzenia Rady (EWG) Nr 2082/92 w sprawie świadectw o szczególnym charakterze dla produktów rolnych i artykułów żywnościowych
- [14] Ustawa z dnia 17 grudnia 2004 roku o rejestracji i ochronie nazw pochodzenia oznaczeń produktów rolnych i spożywczych oraz o produktach tradycyjnych. Dz. U. z dnia 17 stycznia 2005 r., Nr 10, poz. 68
- [15] Rozporządzenie Rady (WE) NR 510/2006 z dnia 20 marca 2006 r. w sprawie ochrony oznaczeń geograficznych i nazw pochodzenia produktów rolnych i środków spożywczych. Dz. U. UE L 93/12 z dnia 31 marca 2006
- [16] Szablewski J., Schalk H.: Pełna kontrola pochodzenia surowca i produktu w przemyśle napojów. Przemysł Spożywczy, 2005, 2, 46-47
- [17] PN-EN ISO 9000:2001
- [18] Mildner-Szkudlarz S., Jeleń H.H., Zawirska-Wojtasik R., Wąsowicz E.: Application of headspace – solid phase microextraction and multivariate analysis for plant oils differentiation. Food Chemistry, 2003, 83, 515-522
- [19] Peña F., Cárdenas S., Gallego M., Valcárcel M.: Direct olive oil authentication: Detection of adulteration of olive oil with hazelnut oil by direct coupling of headspace and mass spectrometry, and multivariate regression techniques. Journal of Chromatography A, 2005, 1074, 215-221
- [20] Koprivnjak O., Moret S., Populin T., Lagazio C., Conte L.S.: Variety differentiation of virgin olive oil based on *n*-alkane profile. Food Chemistry, 2005, 90, 603-608.
- [21] Luna G., Morales M.T., Aparicio R.: Charakterisation of 39 varietal olive oil by their volatile composition. Food Chemistry, 2006, 98, 243-252
- [22] Marini F., Balestrieri F., Bucci R., Magri A.L., Marini D.: Supervised pattern recognition to discriminate the geographical origin of rice bran oils: a first study. Microchemical Journal, 2003, 74, 239-248
- [23] Lee D.-S., Lee E.-S., Kim H.-J., Kim S.-O., Kim K.: Reversed phase liquid chromatographic determination of triacylglycerol composition in sesame oils and the chemometric detection of adulteration. Analytica Chimica Acta, 2001, 429, 321-330
- [24] Man Che Y.B., Gan H.L., NorAini I., Nazimah S.A.H., Tan C.P.: Detection of lard adulteration in RBD palm olein using an electronic nose. Food Chemistry, 2005, 90, 829-835
- [25] Dyrektywa Rady 2001/110/WE z dnia 20 grudnia 2001 r. odnosząca się do miodu. Dz. U. L 10 z dnia 12 stycznia 2002, str. 47
- [26] Anklam E.: A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. Food Chemistry, 1998, 4, 549-562
- [27] Krauze A., Zalewski R.: Classification of honeys by principal component analysis on the basis of chemical and physical parameters. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -forschung, 1991, 192, 19-23
- [28] Gómez Báñez J.A.G., García-Villanova R.J., Elvira García S., Rivas Palá T., Gonzáles Paramás A.M., Sánchez Sánchez J.: Geographical discrimination of honeys through the employment of sugar patterns and common chemical quality parameters. European Food Research Technology, 2000, 210, 437-444
- [29] Serrano S., Villarejo M., Espejo R., Jodral M.: Chemical and physical parameters of Andalusian honey: classification of *Citrus* and *Eucalyptus* honeys by discriminant analysis. Food Chemistry, 2004, 87, 619-625

- [30] Gębala S., Przybyłowski P.: Identyfikacja odmian miódów na podstawie analizy synchronicznych widm fluorescencyjnych przy zastosowaniu metody Principal Component Analysis. XXXIV Sesja Naukowa Komitetu Nauk o Żywności PAN „Jakość polskiej żywności w przededniu integracji Polski z Unią Europejską”, Wrocław, 10-11 września 2003
- [31] Piekut J., Witkowska A., Borawska M., Hejft R.: Próba zastosowania analizy spektrofotometrycznej w bliskiej podczerwieni do rozróżniania miódów. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 2000, 1, 73-78
- [32] Czerwiecki L.: Problemy autentyczności produktów spożywczych. *Roczniki PZH*, 2004, 55/1, 9-19. cyt. za 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
- [33] Reid L.M., Woodcock T., O'Donnell C.P., Kelly J.D., Downey G.: Differentiation of apple juice samples on the basis of the treatment and variety using chemometric analysis of MIR and NIR data. *Food Research International*, 2005, 38, 1109-1115
- [34] Ježek J., Suhaj M.: Application of capillary isotachopheresis for fruits juice authentication. *Journal of Chromatography A*, 2001, 916, 185-189
- [35] Dragovic-Uzelac V., Pospišil J., Levaj B., Delonga K.: The study of phenolic profiles of raw apricots and apples and their pures by HPLC for the evaluation of apricot nectars and jams authenticity. *Food Chemistry*, 2005, 91, 373-383
- [36] Scheiber A., Fügél R., Henke M., Carle R.: Determination of the fruit of strawberry fruit preparations by gravimetric quantification of hemicellulose. *Food Chemistry*, 2005, 91, 365-371
- [37] Morais T.B., Borges Dieges A.C., Sigulem D.M.: The use light microscopy in a study of extraneous matter and authenticity of guava, strawberry and grape jams. *Food Control*, 2004, 15, 497-499
- [38] Belton P.S., Kemsley E.K., McCann M.C., Ttofis S., Wilson R.H., Delgadillo I.: The identification of vegetable matter using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Food Chemistry*, 1995, 54/4, 437-441
- [39] Baxter J.M., Crews M.E., Dennis J., Goodall I., Anderson D.: The Determination of the Authenticity of Wine from its Trace Element Composition'. *Food Chemistry*, 1997, 60, 443-450
- [40] Marti P.M., Busto O., Guasch J.: Application of a headspace mass spectrometry system to the differentiation and classification of wines according to their origin, variety and ageing. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1057, 211-217
- [41] Arvanitoyannis I.S., Katsota M.N., Psarra E.P., Soufleros E.H., Kallithraka S.: Application of quality control methods for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics). *Trends in Food Science & Technology*, 1999, 10, 321-336
- [42] Beltrán N.H., Duarte-Mermoud M.A., Bustos M.A., Salah S.A., Loyola E.A., Peña-Neira A.I., Jalocho J.W.: Feature extraction and classification of Chilean wines. *Journal of Food Engineering*, 2006, 75, 1-10
- [43] Kallithraka S., Arvanitoyannis I.S., Kefalas P., El-Zajouli A., Soufleros E.H., Psarra E.P.: Instrumental and sensory analysis Greek wines: implementation of principal component analysis (PCA) for classification according to geographical origin. *Food Chemistry*, 2001, 73, 501-514
- [44] Frías S., Conde J.E., Rodriguez-Bencomo J.J., Garcia-Montelongo F., Pérez-Trujillo J.P.: Classification of commercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometric techniques using metallic contents. *Talanta*, 2003, 59, 335-344
- [45] Dufour É., Letort A., Laguet A., Lebecque A., Serra J.N.: Investigation of variety, typicality of French and German wines using front-face fluorescence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 563, 292-299
- [46] Tesfaye W., Morales M.L., García-Parrilla .C., Troncoso A.M.: Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation. *Trends in Food Science & Technology*, 2002, 13, 12-21
- [47] Cocchi M., Durante C., Foca G., Manzini D., Marchetti A., Ulrici A.: Application of a wavelet-based algorithm on HS-SPME/GC signals for the classification of balsamic vinegars. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 2004, 71, 129-140
- [48] Walton N.J., Mayer M.J., Narbad A.: Vanillin, Pytochemistry, 2003, 63, 505-515
- [49] Dennis M.J., Wilson P., Kelly S., Parker I.: The use of pyrolytic techniques to estimate site specific isotope data of vanillin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 95-103
- [50] Gerasimov A.V., Gornova N.V., Rudometova N.V.: Determination of Vanillin and Ethylvanillin in Vanilla Flavorings by Planar (Thin-Layer) Chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 58/7, 677-684.
- [51] Ariza-Gómez J.L., Arias-Borrego A., García-Barrera T.: Multielemental fractionation in pine nuts (*Pinus pinea*) from different geographic origins by size-exclusion chromatography with UV and inductively coupled plasma mass spectrometry detection, *Journal of Chromatography A*, 2006, 1121, 191-199
- [52] Wesołowski M., Koniczyński P.: Thermoanalytical, chemical and principal component analysis of plants drugs. *International Journal of Pharmaceutical*, 2003, 262, 29-37
- [53] Møller K.S.J., Catharino R.R., Eberlin M.N.: Electrospray ionisation mass spectrometry fingerprinting of essential oils: Species from the Labiatae family. *Food Chemistry*, 2007, 100, 1283-1288
- [54] Carrera F., León-Camacho M., Pablos F., González A.G.: Authentication of green coffee varieties according to their sterolic profile. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 370, 131-139
- [55] Esteban-Díez I., Gonzáles-Sáiz J.M., Pizarro C.: An evaluation of orthogonal signal correction methods for the characterisation of *arabica* and *robusta* coffee varieties by NIRS. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 514, 57-67
- [56] Kemsley E.K., Ruault S., Wilson R.H.: Discrimination between *Coffea arabica* and *Coffea canephora* variant *robusta* beans using infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 1995, 54, 321-326
- [57] Richling E., Höhn C., Weckerle B., Heckel F., Schreier P.: Authentication analysis of caffeine-containing foods via elemental analysis combustion/pyrolysis isotope ratio mass spectrometry (EA-C/P-IRMS). *European Food Research Technology*, 2003, 216, 544-548
- [58] Śmiechowska M., Dmowski P.: Zastosowanie oznaczenia zawartości kofeiny w kawie jako wskaźnika au-



- tentyczności produktu. Towaroznawcze problemy jakości, 2006, 4 (9), 50-66
- [59] González A.G., Pablos F., Martin M.J., León-Camacho M., Valdenebro M.S.: HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. *Food Chemistry*, 2001, 73, 93-101
- [60] Kwiatkowska-Sienkiewicz K.: Kinetyczne podejście do jakości kawy mielonej z dodatkiem cykorii i żyta. *Żywność człowieka i metabolizm*, 2001, XXVIII, Supplement, 823-827
- [61] Marcone M.F.: Composition and properties of Indonesian palm civet coffee (Kopi Luwak) and Ethiopian civet coffee. *Food Research International*, 2004, 37, 901-912
- [62] Budínová G., Vlácil D., Mestek O., Volka K.: Application of infrared spectroscopy to the assessment of authenticity of tea. *Talanta*, 1998, 47, 255-260
- [63] Moreda-Piñero A., Fisher A., Hill S.J.: The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2003, 16, 195-211
- [64] Śmiechowska M., Dmowski P.: Crude fibre as a parameter in the quality evaluation of tea. *Food Chemistry*, 2006, 94, 366-368
- [65] Jach A.: Badanie wybranych parametrów jakościowych herbatek owocowych. Praca doktorska. Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, Wydział Towaroznawstwa, Poznań 2006
- [66] Śmiechowska M., Newerli-Guz J., Śmiejkowska I.: Atrybuty żywności ekologicznej w opinii konsumentów z różnych krajów. Wybrane zagadnienia we współczesnym rolnictwie, Monografia t. 3. pod red. Z. Zbytka, Przemysłowy Instytut Maszyn Rolniczych, Poznań 2006, 99-111
- [67] Abele U.: Produktqualität und Düngung - mineralisch, organisch, biologisch-dynamisch - Angewandte Wissenschaft. Schriftenreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1987, Heft 345
- [68] Ahrens E., Elsaidy S., Samaras I., Samaras F., Wistinghausen E. U.: Significance of fertilization for the postharvest condition of vegetables, especially spinach. W: *Environmentally sound agriculture*. Ed. W. Lockert, Praeger Pub., 1983, 229-246
- [69] Bosch N., Martínez Alvarez J.R., Pérez Rodríguez M.L.: Influence of the kind fertilizer on nitrate accumulation in vegetables. *Ann. Bromat.*, 1991, XLIII, 2/3, 215-220
- [70] Frommberger R.: Nitrate, nitrite, nitrosoamines in foodstuffs of vegetable origin. *Landwirtsch. Forsch.*, 1985, 298-305
- [71] Haglund A.: Sensory Quality of Tomato, Carrot and Wheat. *Acta Univ. Upsaliensis*, Uppsala 1998.
- [72] Warman P.R., Havard K.A.: Yield, vitamin and mineral contents of organically and conventionally grown potatoes and sweet corn. *Agric. Ecosystems and Environ.*, 1998, 68, 207-216
- [73] Kunachowicz H., Rutkowska U., Nadolna I. i in.: Zawartość niektórych składników odżywczych i zanieczyszczeń chemicznych w warzywach pochodzących z uprawy ekologicznej i konwencjonalnej, *Żywność Człowieka i Metabolizm*, 1993, 20, 339-350
- [74] Rembiałkowska E.: Zdrowotna i sensoryczna jakość ziemniaków oraz wybranych warzyw z gospodarstw ekologicznych. Fundacja „Rozwój SGGW”, Warszawa 2000
- [75] Śmiechowska M., Przybyłowski P.: Zawartość azotanów (V) oraz azotanów (III) we wczesnych warzywach z uprawy ekologicznej. *Roczn. AR w Poznaniu, CCCXXIII Ogródnictwo*, 2000, 31, cz. I, 521-525.
- [76] Śmiechowska M.: The nitrate intake with food of animal and plant origin, *Acta Pol. Toxicol.*, 2001, Vol. 9, No. 1, 115 – 123
- [77] Śmiechowska M.: *The content of nitrates V and III and vitamin C in juices obtained from organic and conventional raw materials*. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2003, 12/53, 2, 57-61
- [78] Śmiechowska M., Dmowski P.: Influence of raising method on the quality of hen eggs. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2005, Vol. 14/55, S1, 117-120
- [79] Śmiechowska M., El-Sayed Mostafa U., Newerli-Guz J.: The content of nitrates and nitrites in food products for children. *Egypt. J. of Nutr.*, 2001, Vol. XVI, No. 1, 63-81
- [80] Carbonaro M., Mattera M.: Polyphenoloxidase activity and polyphenol levels in organically and conventionally grown peach (*Prunus persica* L., cv. Regina bianca) and pear (*Pyrus communis* L., cv. Williams). *Food Chemistry*, 2001, 72, 419-424
- [81] Tintunen S., Lehtonen P.: Distinguishing organic wines from normal wines on the basis of concentrations of phenolic compounds and spectral data. *Eup. Food Res. Technol.*, 2001, 212, 390-394
- [82] Abreu P., Relva A., Matthew S., Gomes Z., Morais Z.: High-performance liquid chromatographic of glycoalkaloids in potatoes from conventional, integrated, and organic crop system. *Food Control*, 2007, 18, 40-44
- [83] Bateman A.S., Kelly S.D., Woolfe M.: Nitrogen isotope composition of organically and conventionally grown crops. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55, 2664-2670
- [84] Schmidt O., Quilter J.M., Bahar B., Moloney A.P., Scrimgeour C.M., Begley I.S., Monahan F.J.: Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 2005, 91, 545-549
- [85] Rozporządzenie Rady (WE) nr 1991/2006 z dnia 21 grudnia 2006 zmieniające Rozporządzenie Rady (EWG) nr 2092/91 w sprawie produkcji ekologicznej produktów rolnych oraz znakowania produktów rolnych i środków spożywczych. *Dz. U. UE L 411/18* z dnia 30 grudnia 2006.