



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



# GHID 2.

**METODE PENTRU DETECTAREA ȘI  
CUANTIFICAREA CONTAMINANȚILOR DIN  
CEREALE ȘI PRODUSE CONEXE**



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



# CAPITOLUL 1.

## INTRODUCERE



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Cerealele și alimentele pe bază de cereale ocupă un loc central în dieta europeană și contribuie substanțial la aportul zilnic de energie și nutrienți în toate grupele de vârstă.
- ❑ Importanța lor în securitatea alimentară și sănătatea publică face esențială monitorizarea prezenței contaminanților chimici care se pot acumula pe tot parcursul lanțului agricol și de procesare, în special în cazul unor activități naturale sau antropice nedorite (războaie etc.).
- ❑ Dintre acești contaminanți, oligoelementele, în special metale grele toxice precum cadmiul, plumbul, arsenicul și mercurul, precum și reziduurile de pesticide, reprezintă două domenii majore de îngrijorare pentru autorități, cercetători și consumatori.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



❑ Oligoelementele pot pătrunde în culturile cerealelor prin căi naturale sau antropice. Compoziția solului, emisiile industriale, calitatea apei pentru irigații, îngrășămintele și poluarea istorică se numără printre principalele surse care contribuie la prezența lor în cereale.

❑ Unele elemente, precum fierul, zincul sau cuprul, sunt esențiale la niveluri scăzute, dar pot deveni dăunătoare la concentrații ridicate, în timp ce altele, inclusiv cadmiul, plumbul, mercurul și arsenicul anorganic, prezintă riscuri toxicologice clare chiar și la niveluri minime.

❑ Expunerea cronică, în special prin alimente de bază precum cerealele, poate afecta negativ funcția renală, neurodezvoltarea, sănătatea cardiovasculară și starea generală de bine pe termen lung. Din acest motiv, legislația europeană a stabilit niveluri maxime pentru mai multe metale grele în cereale și produse conexe, necesitând metodologii analitice robuste pentru a asigura conformitatea.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



Reziduurile de pesticide constituie o a doua categorie cheie de contaminanți. Producția modernă de cereale implică adesea utilizarea erbicidelor, fungicidelor și insecticidelor pentru controlul buruienilor, infecțiilor fungice și dăunătorilor. Deși aceste tratamente joacă un rol în asigurarea randamentelor și limitarea pierderilor post-recoltare, ele pot lăsa reziduuri detectabile pe cerealele crude sau produsele procesate. Diversitatea claselor de pesticide, care acoperă organofosfați, piretroide, triazole, neonicotinoizii și altele, combinată cu gama largă de proprietăți fizicochimice, face detectarea lor precisă dificilă. Mai mult, factorii de mediu, practicile agricole și procesele tehnologice (cum ar fi măcinarea sau tratamentele termice) pot influența nivelurile reziduurilor și distribuția în matricea cerealelor.

În al treilea rând, acest ghid prezintă metode de detectare a contaminării cerealelor cu compuși de azot. Detectarea compușilor de azot din cereale implică distincția între azotul nutritiv (proteine) și azotul contaminant (aditivi frauduloși sau reziduuri legate de război). Deoarece azotul este "proxy" pentru proteine, provocarea analitică constă în identificarea formei chimice specifice a azotului



*Striking a Balance: Optimal Use of Pesticides for Crops – AgroToHome*



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Asigurarea monitorizării fiabile a acestor contaminanți necesită abordări analitice capabile să abordeze atât complexitatea, cât și sensibilitatea. Metalele grele necesită de obicei tehnici cu specificitate elementară puternică și limite scăzute de detecție, precum spectrometria de absorbție atomică a flăcării (FAAS), spectrometria optică de emisie a plasmei cuplate inductiv (ICP-OES) sau spectrometria de masă a plasmei cuplate inductiv (ICP-MS). Fiecare metodă oferă avantaje distincte în ceea ce privește capacitatea de detecție, toleranța la matrice și debitul analitic.
- ❑ În paralel, analiza pesticidelor se bazează în principal pe tehnici cromatografice precum cromatografia în gaze (GC) și cromatografia lichidă (LC), adesea combinate cu spectrometria de masă pentru a obține sensibilitatea și selectivitatea necesare cuantificării reziduurilor la niveluri conforme cu cerințele de reglementare europene.
- ❑ Totuși, cuantificarea precisă nu depinde exclusiv de capacitatea instrumentală, deoarece cerealele reprezintă matrice biologice complexe care conțin amidon, proteine, lipide și minerale ce pot interfera atât cu extracția, cât și cu detectarea.
- ❑ Reprezentativitatea eșantionării, tehnicile de pregătire a probelor, controlul contaminării, efectele matriciale, strategia de calibrare și validarea metodei sunt la fel de decisive.
- ❑ Abordarea acestor provocări necesită metodologii armonizate și eforturi coordonate între laboratoare pentru a asigura comparabilitatea și fiabilitatea datelor.



<https://www.azolifesciences.com/article/What-is-Analytical-Chemistry.aspx>



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ În acest context, acest proiect european urmărește să întărească și să armonizeze metodele analitice utilizate pentru detectarea și cuantificarea metalelor grele și a reziduurilor de pesticide din cereale și alimente conexe.
- ❑ Acesta urmărește să evalueze practicile actuale, să identifice lacunele metodologice și să dezvolte sau să rafineze protocoale analitice potrivite pentru monitorizarea contaminării la nivel de urme.
- ❑ Proiectul integrează expertiză din mai multe instituții europene și promovează schimbul de cunoștințe, dezvoltarea capacităților și alinierea metodologică pentru a sprijini conformitatea cu reglementările, evaluarea riscurilor și protecția consumatorilor.
- ❑ Prin promovarea unor metode robuste, sensibile și armonizate, acest proiect contribuie la îmbunătățirea managementului siguranței alimentare în cadrul Uniunii Europene și consolidează baza științifică pentru monitorizarea a două dintre cele mai critice grupuri de contaminanți din produsele cerealice: oligoelementele toxice și reziduurile pesticide.



<https://www.pipedrive.com/en/blog/project-report>



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Acest ghid oferă profesioniștilor în controlul calității și operatorilor din industria alimentară o perspectivă practică și structurată asupra metodelor esențiale necesare pentru a identifica și măsura cu acuratețe contaminanții prezenți în cereale.
- ❑ Contaminarea cerealelor cu agenți precum reziduuri de pesticide, metale grele și compuși de azot poate avea efecte grave asupra consumatorilor, chiar și la niveluri foarte scăzute (sub limitele maxime de reziduuri – LMR).
- ❑ Prin urmare, monitorizarea continuă și eficientă este obligatorie pentru a se asigura că produsele respectă standardele naționale și internaționale.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Clasificarea metodelor pentru analiza contaminanților din cereale și produse înrudite

**Succesul analizei depinde de alegerea metodei potrivite:**

**Metode rapide de screening: Teste imunologice precum ELISA și teste pe bandă (LFA). Acestea sunt soluțiile preferate pentru verificarea rapidă a loturilor mari la momentul primirii, oferind rezultate rapide și eficiente din punct de vedere al costurilor.**

**Metode de confirmare și cuantificare: Utilizarea tehnicilor instrumentale avansate, în special LC-MS/MS și GC-MS/MS.**

**Aceste metode sunt necesare pentru cuantificarea și validarea exactă a rezultatelor pozitive obținute prin screening**





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Metodele instrumentale avansate, în special cele care combină separarea cromatografică cu detecția spectrometriei de masă tandem (MS/MS), sunt metodele de referință pentru analiza contaminanților din cereale.
- ❑ Acestea oferă sensibilitatea, selectivitatea și robustețea necesare pentru a respecta reglementări stricte.

- ❑ Cromatografia lichidă cu spectrometrie de masă tandem (LC-MS/MS) este metoda preferată pentru compuși polari, termolabili și cu greutate moleculară mare, care sunt dificil de analizat prin cromatografie gazoasă (GC).
- ❑ Aceasta include majoritatea micotoxinelor și multe reziduuri de pesticide.

Cromatografia în gaze cu spectrometrie de masă tandem (GC-MS/MS) este metoda ideală pentru compuși volatili, semi-volatili, nepolari și termostabili:

Pesticide organocorhize și organofosforice

Diverși contaminanți proveniți din procesare (acrilamidă, furan)



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



# CAPITOLUL 2.

**LEGISLAȚIE LA NIVEL NAȚIONAL ȘI EUROPEAN  
PRIVIND METODELE FOLOSITE PENTRU REDUCEREA  
CONTAMINĂRII CEREALELOR ȘI A PRODUSELOR  
CONEXE**



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 2.1. Raționament

- ❑ Legislația joacă un rol crucial în reducerea contaminării cerealelor, stabilind standarde clare și limite maxime permise pentru diverși contaminanți, de la micotoxine la reziduuri de pesticide.
- ❑ Prin impunerea unor reguli stricte privind bune practici agricole, igienă și monitorizare, legislația asigură un lanț alimentar sigur de la producător la consumator.
- ❑ Fără aceste reglementări, riscul ca cerealele contaminate să ajungă pe piață ar crește semnificativ, punând în pericol sănătatea publică și afectând încrederea în alimente.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 2.2. Legislație națională și europeană pentru reducerea contaminării cu cereale

- ❑ Siguranța alimentară este o prioritate cheie, iar cerealele și produsele conexe sunt o componentă fundamentală a dietei umane.
- ❑ De aceea există un cadru legislativ complex, atât la nivel național, cât și european, conceput pentru a reduce și controla contaminarea acestor produse.
- ❑ Scopul principal este protejarea sănătății consumatorilor.
- ❑ Cadru european: o abordare unificată La nivelul Uniunii Europene, legislația din domeniu este extinsă și armonizată, asigurând un standard ridicat de siguranță în toate statele membre.
- ❑ Aceasta include o serie de reglementări și directive care vizează diferite tipuri de contaminanți, cum ar fi micotoxinele (toxine produse de mușci), reziduurile de pesticide, metalele grele, nitrații și organismele modificate genetic (OMG).





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Legislația europeană stabilește limite maxime permise pentru acești poluanți, necesitând monitorizare strictă și controale regulate pe tot parcursul lanțului de producție, de la fermă până la plato.
- ❑ Regulamentul (CE) Nu Regulamentul (CE) nr. 178/2002 a stabilit principiul trasabilității, permițând identificarea rapidă a sursei oricărei contaminări.
- ❑ În plus, Regulamentul (CE) nr. Regulamentul (CE) Nu Regulamentul (CE) nr. 1881/2006 este un exemplu cheie, deoarece definește limite maxime pentru anumiți contaminanți din alimente, inclusiv cereale.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 2.3. Legislație Națională: Adaptare și Implementare

- ❑ Fiecare stat membru al UE, inclusiv România, transpune și detaliază legislația europeană în propriile acte normative naționale.
- ❑ Aceasta înseamnă că, pe lângă reglementările europene aplicabile direct, există și legi și ordine specifice care adaptează cerințele la contextul național.
- ❑ Autoritățile naționale, precum Autoritatea Națională Sanitară pentru Medicii Veterinari și Siguranța Alimentară (ANSVSA) din România, sunt responsabile pentru implementarea și aplicarea acestor reguli.
- ❑ Ei efectuează inspecții, prelevează probe și efectuează analize pentru a se asigura că cerealele și produsele derivate respectă standardele de siguranță.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 2.4. Măsuri cheie pentru reducerea contaminării

Legislația impune o serie de măsuri preventive și de control:

**Bune Practici Agricole (GAP):** Cultivatorii sunt obligați să aplice practici care să minimizeze riscul de contaminare din faza de producție (de exemplu, rotația culturilor, gestionarea umidității, utilizarea responsabilă a pesticidelor).

**Bune Practici de Igienă (GHP):** În timpul depozitării, transportului și procesării, se impun condiții stricte de igienă pentru a preveni dezvoltarea mușcăiului și a altor contaminanți.









Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Îngrijorări legate de perturbarea pieței și interdicții unilaterale

- ❑ Afluxul semnificativ de cereale din Ucraina, care este esențial pentru susținerea economiei țării, a cauzat perturbări considerabile piețelor agricole din statele membre ale UE vecine, inclusiv Polonia, Ungaria, Slovacia, Bulgaria și România.
- ❑ Fermierii din aceste țări și-au exprimat protestul, invocând concurența neloială și, în anumite situații, îngrijorări legate de standardele de calitate, cum ar fi utilizarea pesticidelor interzise pe teritoriul UE. Ca răspuns la aceste tensiuni, unele state membre au impus interdicții unilaterale de import.
- ❑ Comisia Europeană a criticat inițial aceste măsuri, considerându-le o încălcare a competenței UE în domeniul politicii comerciale comune (Surse: rapoarte CSIS, Hungary Today).

## Măsuri preventive excepționale și temporare

- ❑ Pentru a gestiona tensiunile generate și a facilita o soluție de compromis, Uniunea Europeană a implementat "măsuri preventive excepționale și temporare" în mai 2023.
- ❑ Aceștia au impus o interdicție restrictivă asupra comerțului intern cu anumite produse agricole ucrainene – grâu, porumb, rapiță și floarea-soarelui – pe teritoriul "celor cinci state membre de pe primul lin".





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Evaluarea securității alimentare a Ucrainei ca țară candidată

În contextul statutului său de țară candidată la Uniunea Europeană, Comisia Europeană a realizat o evaluare detaliată a pregătirii Ucrainei de a îndeplini *acquis communautaire* în diverse sectoare, inclusiv siguranța alimentară.

Rapoartele indică faptul că Ucraina are un anumit nivel de pregătire în ceea ce privește protecția consumatorilor și a sănătății, având o lege a sănătății publice parțial aliniată cu cea a UE. Totuși, evaluarea evidențiază și aspecte care trebuie consolidate, cum ar fi:

Capacitățile administrative ale instituțiilor de siguranță alimentară  
coordonarea și alinierea completă a sistemului oficial de control al alimentelor și furajelor cu standardele UE.

Laboratoarele ucrainene sunt, în general, bine echipate și acreditate, dar capacitatea ar putea fi mărită. Ucraina este activă în rețeaua Sistemului de Alertă Rapidă pentru Alimente și Furaje (SARAF), dar nu este membră (Surse: evaluări ale Comisiei Europene, raportate de instituții precum UGA.ua).



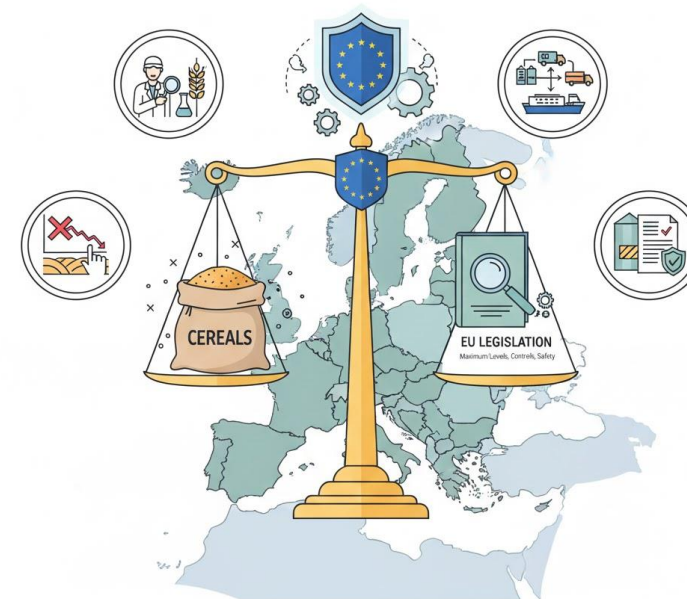


Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Cadrul legislativ al Uniunii Europene privind contaminanții cerealelor este riguros și se aplică universal tuturor importurilor, inclusiv celor din Ucraina.
- ❑ Conflictul armat a schimbat semnificativ dinamica comercială și a impus adoptarea unor măsuri temporare pentru gestionarea fluxurilor de produse agricole ucrainene.
- ❑ Aceste intervenții au fost complementare eforturilor continue de a sprijini Ucraina în alinierea sistemelor sale de siguranță alimentară cu standardele europene.

Indiferent de contextul geopolitic, principiile fundamentale ale siguranței alimentare, inclusiv respectarea nivelurilor maxime permise pentru contaminanți, rămân de o importanță capitală.



EU LEGISLATIVE FRAMEWORK: CEREAL CONTAMINANTS



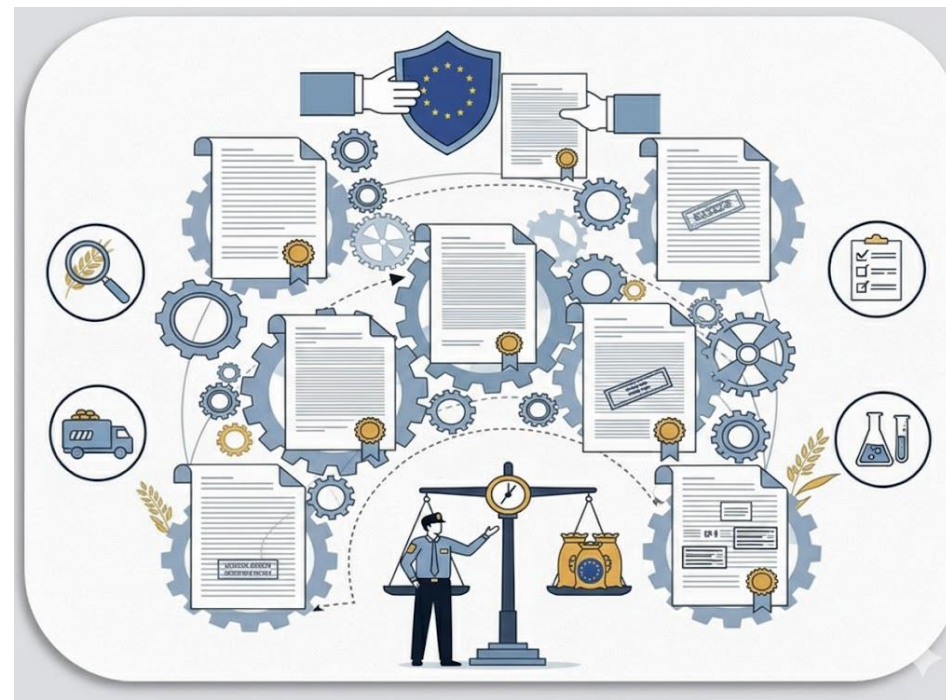
Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 2.6. Reglementări legislative privind importul cerealelor în Uniunea Europeană și România

### (A) Reglementări la nivelul Uniunii Europene:

Legislația europeană și națională privind importurile de cereale în Uniunea Europeană și, implicit, în România, este complexă și cuprinde un spectru larg de reglementări, vizând atât siguranța alimentară și fitosanitară, cât și aspectele vamale și de piață.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



Legislația UE stă la baza importurilor de cereale din țările non-UE. Principalele zone reglementate sunt:

## Siguranța alimentară și fitosanitară

- Regulamentul (UE) 2017/625 privind controalele oficiale efectuate de autoritățile competente ale statelor membre pentru a verifica respectarea legislației UE privind alimentele și furajele. Cerealele importate trebuie să respecte standardele UE de siguranță alimentară, inclusiv limitele maxime de reziduuri ale pesticidelor, micotoxinelor (de exemplu, aflatoxine, ochratoxine), metalelor grele și altor contaminanți.
- Regulamentul (UE) 2016/2031 privind măsurile de protecție împotriva dăunătorilor plantelor reglementează cerințele fitosanitare pentru importul de plante, produse vegetale și alte obiecte, inclusiv cereale, pentru a preveni introducerea și răspândirea dăunătorilor în UE. Cerealele importate pot necesita certificate fitosanitare din țara de origine.
- Reguli specifice pentru produse sau origini specifice: Există reglementări specifice pentru anumite cereale sau din anumite țări terțe, care pot necesita controale sporite la frontieră (de exemplu, pentru anumite micotoxine).





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 2. Organizarea comună a piețelor în produsele agricole (CMO)

Regulamentul (UE) nr. 1308/2013 stabilește o organizare comună a piețelor pentru produsele agricole, inclusiv cerealele. Include prevederi despre:

- **Tarife la import:** UE aplică taxe vamale la importul cerealelor din țări terțe, care pot varia în funcție de tipul cerealelor și de acordurile comerciale ale UE cu acea țară (de exemplu, cote vamale, scutiri tarifare pentru anumite țări). Baza de date TARIC a UE oferă informații detaliate despre tarifele aplicabile.
- **Cote tarifare:** UE poate deschide cote tarifare (cantități limitate de produse care pot fi importate cu tarife reduse sau zero) pentru anumite tipuri de cereale din țări terțe.
- **Licențe de import/export:** Pentru anumite categorii de cereale sau, în anumite circumstanțe, pot fi necesare licențe de import sau export, reglementate de Regulamentul de Implementare (UE) 2016/1239.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## (B) Procesul general de importare a cerealelor din țări terțe (non-UE) în România

**1. Conformitatea cu cerințele UE:** Operatorul economic trebuie să se asigure că cerealele respectă toate standardele UE privind siguranța alimentară, fitosanitarul și calitatea.

**2. Documentație.** Următoarele documente sunt necesare:

- Factură comercială
- Lista de împachetat
- Certificat de origine
- Certificat fitosanitar (dacă este cazul) emis de autoritatea competentă a țării exportatoare.
- Certificat/analiză de sănătate, atestând conformitatea cu standardele de siguranță alimentară (de exemplu, conținutul de micotoxine).
- Licență de import (dacă este necesară conform GEO 84/2023 sau alte reglementări specifice).





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană

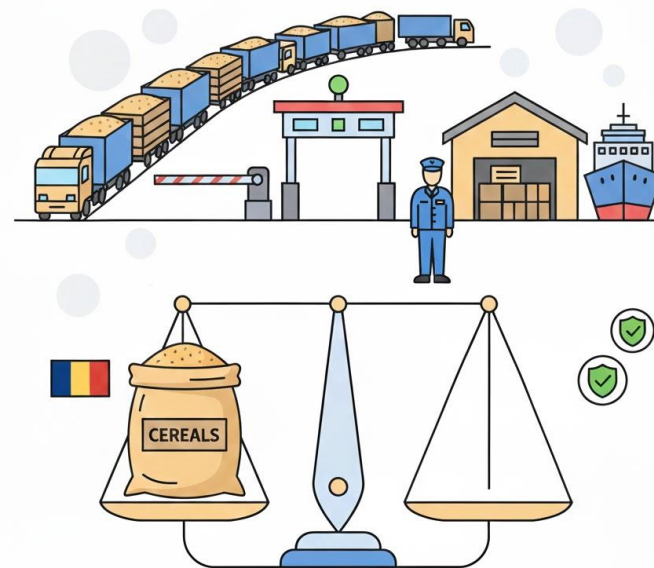


### 3. Evacuarea vamală și controalele la frontieră

Mărfurile ajung la un Punct de Inspecție de Frontieră (BIP) aprobat. Verificările documentare, de identitate și fizice sunt efectuate de autoritățile competente (ANSVSA, Autoritatea Vamală Română). Se depune declarația vamală de import. Se plătesc taxele vamale (dacă este cazul) și TVA-ul.

### 4. Lansare pentru liberă circulație

Odată ce controalele au fost finalizate și obligațiile fiscale plătite, cerealele sunt eliberate pentru circulație liberă în UE. Este esențial ca importatorii să consulte legislația specifică actualizată și să colaboreze cu experți vamali și veterinari pentru a asigura conformitatea deplină.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ În România, limitele maxime ale nivelului de nitrați și nitriți din produsele horticole sunt reglementate prin Ordinul nr. 293/640/2001-1/2002 privind condițiile de siguranță și calitate pentru legumele și fructele proaspete destinate consumului uman emis prin Ordinul MINISTERULUI AGRICULTURII, ALIMENTAȚIEI ȘI SILVICULTURII NR. 293 din 2 august 2001, Ordinul MINISTERULUI SĂNĂTĂȚII ȘI FAMILIEI nr. 640 din 19 septembrie, 2001, aprobat de AUTORITATEA NAȚIONALĂ PENTRU PROTECȚIA CONSUMATORILOR la 3 ianuarie 2002 și publicat în MONITORUL OFICIAL NR. 173 din 13 martie 2002.
- ❑ Substanțele chimice utilizate în sectorul agricol sunt permise pe baza unui Certificat semnat de Comisia Interministerială pentru Certificarea Produselor Fitosanitare. Un nou CODEX – o listă a produselor certificate de protecție a plantelor clasifică substanțele în patru grupe de toxicitate – conform prevederilor legale publicate la 5 iunie 2004.
- ❑ Noul CODEX (similar cu un registru) al produselor de protecție a plantelor utilizate în România a fost publicat de MAAP. Acest catalog este actualizat la fiecare 2-3 ani.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Prin directivele 86/469 și 86/363, Comisia Comunității Europene a stabilit controlul reziduurilor din alimentele de origine animală și vegetală.
- ❑ Cele două directive acoperă toate categoriile de reziduuri (pesticide, PCB-uri, hormoni, metale grele etc.).
- ❑ Directiva 83/363 se referă la reziduurile de pesticide și este inclusă și în Ordinul 825/23.05.1994 pentru aprobarea normelor de igienă privind alimentele și protecția lor sanitară și completată prin Ordinul 611/3.04.1995.
- ❑ Aceste limite au fost revizuite în Ordinul 356/2001 al Ministerului Agriculturii.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## BIBLIOGRAFIE

1. Regulamentul (CE) nr. 178/2002 al Parlamentului European și al Consiliului din 28 ianuarie 2002 de stabilire a principiilor și a cerințelor generale ale legislației în domeniul alimentar, de instituire a Autorității Europene pentru Siguranța Alimentară și de stabilire a procedurilor în probleme de siguranță alimentară.
1. Regulamentul (CE) nr. 1881/2006 al Comisiei din 19 decembrie 2006 de stabilire a nivelurilor maxime pentru anumiți contaminanți din produsele alimentare.
2. [https://commission.europa.eu/topics/eu-solidarity-ukraine/eu-assistance-ukraine/eu-ukraine-solidarity-lanes\\_en#:~:text=In%20May%202022%2C%20the%20Commission,and%20inland%20waterways%2C%20known%20as](https://commission.europa.eu/topics/eu-solidarity-ukraine/eu-assistance-ukraine/eu-ukraine-solidarity-lanes_en#:~:text=In%20May%202022%2C%20the%20Commission,and%20inland%20waterways%2C%20known%20as)
3. [https://policy.trade.ec.europa.eu/eu-trade-relationships-country-and-region/countries-and-regions/ukraine\\_en](https://policy.trade.ec.europa.eu/eu-trade-relationships-country-and-region/countries-and-regions/ukraine_en)
4. <https://www.csis.org/analysis/fracturing-solidarity-grain-trade-dispute-between-ukraine-and-european-union>
5. <https://www.foodsafetynews.com/2024/11/eu-commission-reports-on-food-safety-in-five-countries/>
6. <https://www.foodsafetynews.com/2023/12/eu-reports-on-food-safety-progress-in-ukraine-and-other-nations/>
7. Alexa Ersilia Călina, Contaminanți în produse horticoale și cerealiere, 2008, Editura Solness, Timișoara.



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



# CAPITOLUL 3.

**METODOLOGII PENTRU DETECTAREA  
CONTAMINĂRII CEREALELOR ȘI A  
PRODUSELOR CONEXE CU PESTICIDE**



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### 3.1. Introducere

- ❑ Cerealele și produsele pe bază de cereale reprezintă o componentă fundamentală a dietei umane la nivel mondial, formând baza securității alimentare pentru miliarde de oameni.
- ❑ Consumul lor larg răspândit, combinat cu practicile agricole intensive necesare pentru a susține cererea globală, face ca problema contaminării cu pesticide să fie o preocupare majoră pentru sănătatea publică, autoritățile pentru siguranța alimentară și industria agroalimentară.
- ❑ Pesticidele sunt aplicate în mod obișnuit în timpul cultivării, depozitării și manipulării post-recoltare pentru a proteja culturile de dăunători, infestare fungică și pierderi de randament.
- ❑ Deși aceste substanțe joacă un rol vital în asigurarea productivității culturilor, reziduurile lor pot persista în produsele alimentare finale. Prin urmare, cerealele pot conține reziduuri la niveluri care prezintă riscuri potențiale pentru consumatori, în special în grupurile vulnerabile precum copiii, femeile însărcinate sau persoanele cu un consum ridicat de cereale.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Cadrele de reglementare la nivel național și internațional — precum cele ale Autorității Europene pentru Siguranța Alimentelor (EFSA), Codex Alimentarius și diverse agenții naționale — stabilesc limite maxime pentru reziduuri (MRL) pentru a minimiza riscurile pentru sănătate.
- ❑ Respectarea acestor praguri de reglementare necesită metodologii analitice robuste, sensibile și validate, capabile să detecteze un spectru larg de reziduuri de pesticide în diverse matrice de cereale.
- ❑ Complexitatea cerealelor și a produselor derivate (făinuri, pâini, cereale pentru micul dejun, alimente pentru sugari etc.) creează provocări analitice legate de efectele matriciale, interferențele co-extrase și prezența atât a reziduurilor de pesticide polare, cât și a celor nepolare.
- ❑ Prin urmare, chimia analitică modernă trebuie să se bazeze pe strategii metodologice care combină pregătirea eficientă a probelor cu tehnici de detectare de înaltă rezoluție.



<https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/home/fr/>

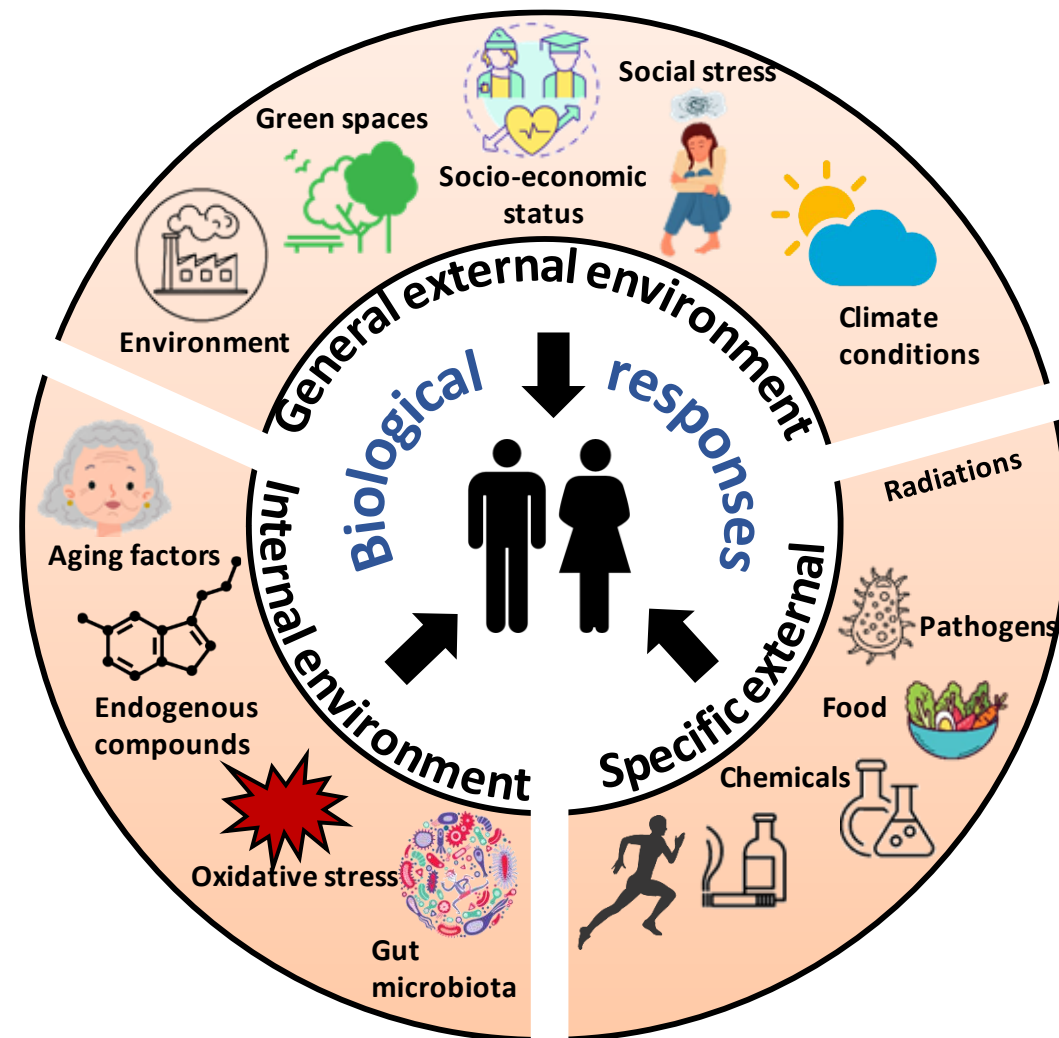


Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 3. 2. Conceptul de expozom

- ❑ Expozomul, un concept introdus de pr. Christopher Wild, se referă la totalitatea expunerilor cu care se confruntă un individ de-a lungul vieții, cuprinzând nu doar agenți chimici, ci și factori biologici, fizici, sociali și comportamentali.
- ❑ Pornind din medicină și epidemiologie, acest cadru urmărește să înțeleagă mai bine impactul cumulativ al acestor influențe diverse asupra sănătății.
- ❑ Coexistența a mii de factori de expunere, mulți încă slab caracterizați, face dificilă evaluarea interacțiunilor și efectelor lor combinate.
- ❑ Cu toate acestea, această complexitate contribuie la creșterea riscurilor pentru sănătate, inclusiv boli cronice, vulnerabilitate sporită la infecții și dezechilibre fiziologice asociate cu expuneri repetate și variate.



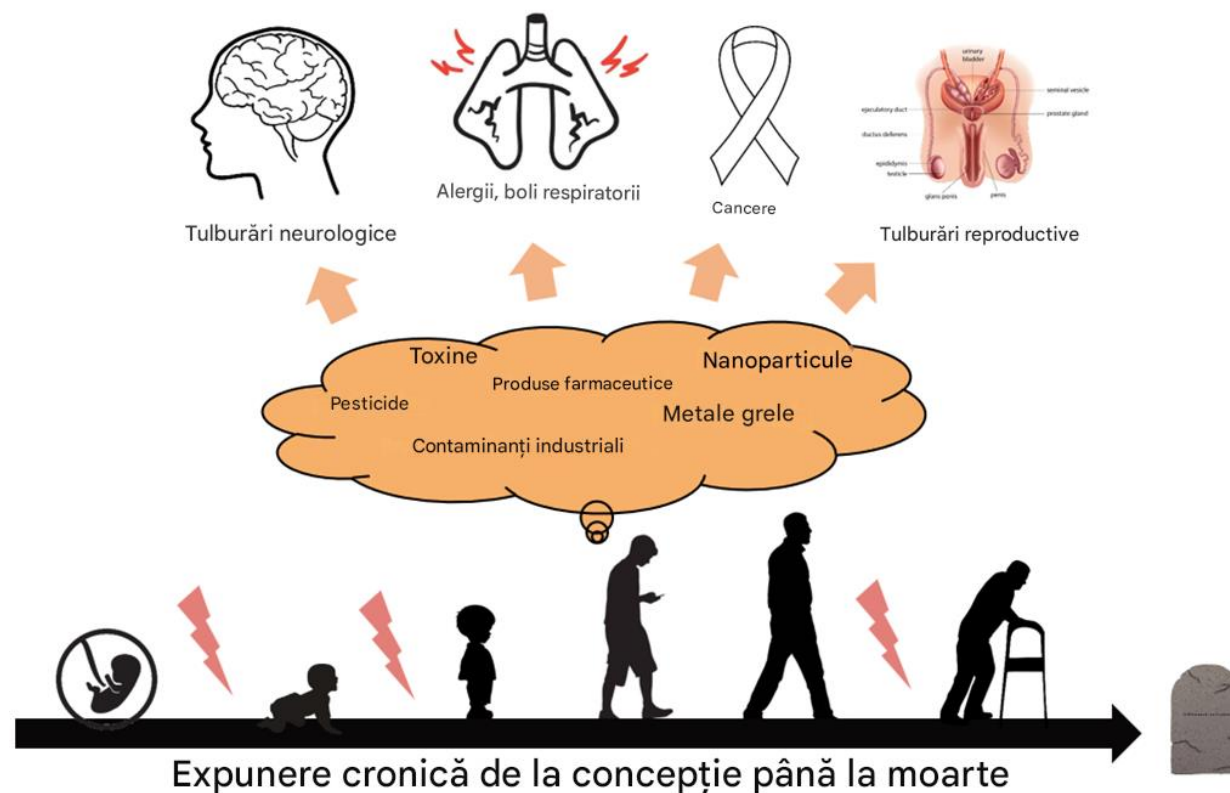


Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Expozomul chimic

- ❑ **Expozomul chimic cuprinde toate substanțele chimice la care o persoană este expusă de-a lungul vieții, fie prin aer, apă, alimente sau produse de zi cu zi.**
- ❑ **Prezența a mii de compuși diferiți, mulți dintre ei încă slab caracterizați, face dificilă evaluarea precisă a efectelor lor combinate.**
- ❑ **Cu toate acestea, această diversitate crește riscurile pentru sănătate, în special prin contribuția la boli cronice, tulburări endocrine sau efecte toxice subtile legate de expuneri repetate la doze mici.**

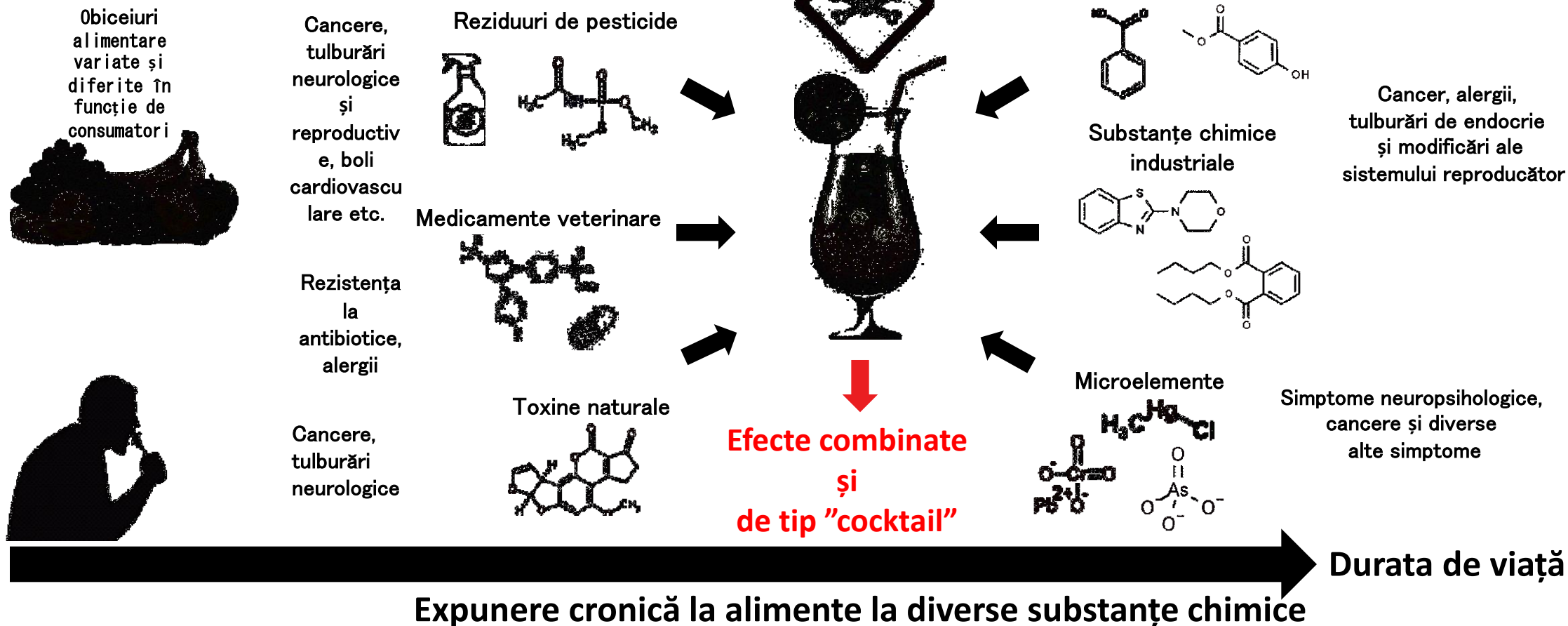




Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Expozomul chimic alimentar





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Pesticide: echilibrarea siguranței cu nevoile

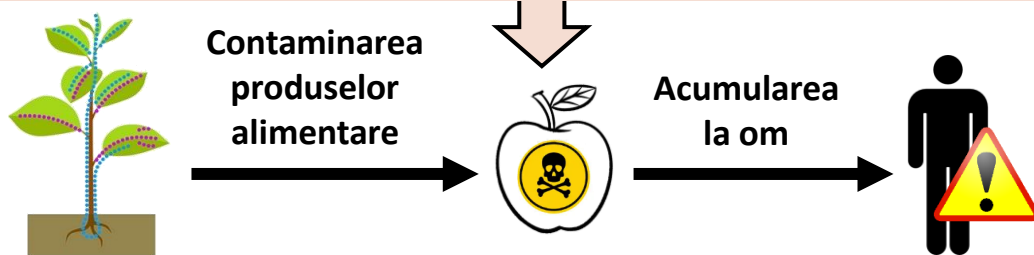
- ❑ Pesticidele sunt substanțe chimice sau biologice folosite pentru a proteja culturile de organisme dăunătoare precum insectele, ciupercile, buruienile sau bacteriile.
- ❑ Utilizarea lor ajută la creșterea randamentelor agricole și la reducerea pierderilor post-recoltare, dar implică și riscuri pentru sănătatea umană și mediu, inclusiv toxicitate acută sau cronică, perturbări endocrine și contaminarea solului și apei.
- ❑ Pentru a reduce aceste riscuri, utilizarea lor este strict reglementată atât la nivel european, cât și național, cu limite maxime de reziduuri stabilite pentru alimente, evaluări riguroase de siguranță necesare și controale privind autorizarea pieței.

Folosit pe scară largă și intensă în agricultura modernă



Agricultura modernă • Protejarea și creșterea recoltelor • Disponibilitatea hranei

Acumularea reziduurilor în sol și în părțile comestibile ale plantelor



Comisia Europeană

Reglementează comercializarea și  
utilizarea reziduurilor de pesticide  
în alimente și furaje

(Regulamentul (CE) nr.  
1107/2009)

Nicio substanță activă într-un  
PPP nu poate fi folosită fără  
aprobarea Comisiei Europene

Evaluarea riscului pentru fiecare  
substanță în parte



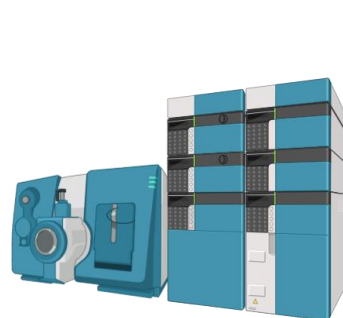
Limita maximă de reziduuri  
(LMR) pentru fiecare substanță  
individuală (Regulamentul (CE)  
nr. 396/2005)



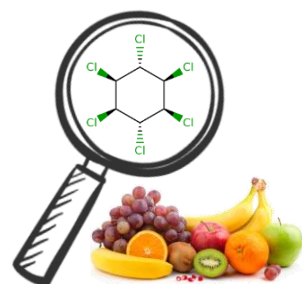
Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



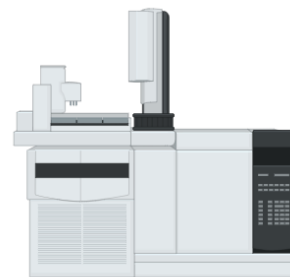
### 3.3. Analiză instrumentală



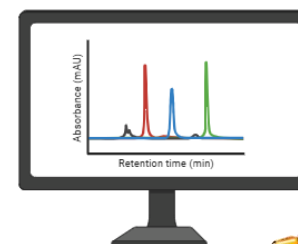
LC-MS/MS  
(MRM)



Instrumente  
oficiale pentru  
controlul  
alimentar



GC-MS/MS  
(MRM)



Identificarea și  
cuantificarea  
substanțelor  
chimice țintite



Foarte selectiv

Sensibilitate ridicată

Cuantificare absolută

Trece cu vederea toate  
substanțele chimice care nu  
sunt incluse în metodă

Nu suficient de exhaustiv pentru  
o caracterizare cuprinzătoare a  
pericolelor



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### 3.3.1. Control oficial în Europa

- ❑ În controlul oficial de rutină al alimentelor, tehnicile cromatografice combinate cu spectrometria de masă cvadrupolară triplă, LC-MS/MS (cromatografia lichidă) și GC-MS/MS (cromatografia în gaze), sunt utilizate pe scară largă pentru analiza reziduurilor de pesticide.
- ❑ Aceste metode permit detectarea și cuantificarea unei game largi de substanțe la concentrații foarte mici, cu sensibilitate și selectivitate ridicate datorită modului MRM (Multiple Reaction Monitoring).
- ❑ Totuși, acest mod are unele limitări: monitorizează doar tranzițiile predefinite pentru compuși cunoscuți, ceea ce face dificilă detectarea pesticidelor necunoscute sau nețintite.
- ❑ În plus, MRM poate fi afectat de interferențe matriciale, necesitând o optimizare atentă a condițiilor de separare și fragmentare, și oferă o flexibilitate limitată pentru adăugarea de noi analiți în programele de monitorizare consacrate.
- ❑ În ciuda acestor constrângeri, LC-MS/MS și GC-MS/MS rămân piloni ai controlului oficial datorită robusteții și capacității lor de a gestiona seturi mari și diverse de eșantioane.

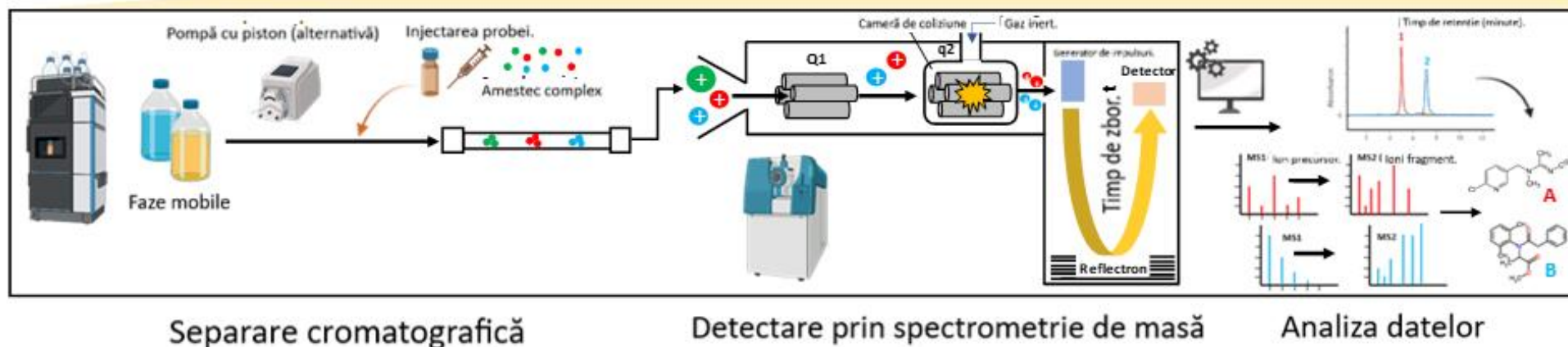


Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 3.3.2. O tehnică revoluționară : Spectrometria de Masă de Înaltă Rezoluție (HRMS)

Introducerea spectrometriei de masă de înaltă rezoluție (HRMS) în sistemul de siguranță alimentară oferă o completare valoroasă metodelor convenționale LC-MS/MS. Spre deosebire de modul MRM direcționat al LC-MS/MS, HRMS permite o scanare completă exactă a tuturor ionilor prezenți într-o probă, permițând detectarea atât a compușilor cunoscuți, cât și a reziduurilor neașteptate sau emergente. Această capacitate non-direcționată este deosebit de utilă pentru screening-ul cu spectru larg al pesticidelor și pentru identificarea noilor contaminanți, metaboliți sau produse de transformare. Mai mult, rezoluția ridicată a masei și acuratețea reduc semnificativ interferențele matricei, îmbunătățind fiabilitatea detectării în matrici complexe. Astfel, HRMS completează metodele tradiționale LC-MS/MS oferind o flexibilitate și o putere analitică mai mare, deschizând calea pentru o monitorizare mai proactivă și cuprinzătoare a alimentelor.





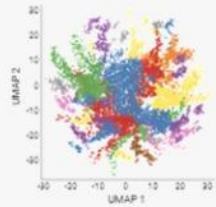
Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Polivalența LC-HRMS

În LC-HRMS, există diferite tipuri de analiză. Analiza țintită își propune să detecteze și să cuantifice analiții pentru care sunt disponibile standarde de referință. Screening-ul suspect permite căutarea compușilor pentru care nu sunt disponibile standarde de referință în laborator, extinzând semnificativ domeniul de aplicare al monitorizării. Analiza nețintită, pe de altă parte, este utilizată pe scară largă pentru căutarea markerilor de interes.

### ③ Analiză nețintită

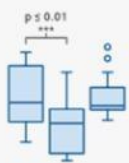


Vizualizare date

Instrumente chemometrice



Amprentă totală a probelor



Compararea grupurilor

Comparație statistică pentru a găsi caracteristici și  
markeri discriminanți



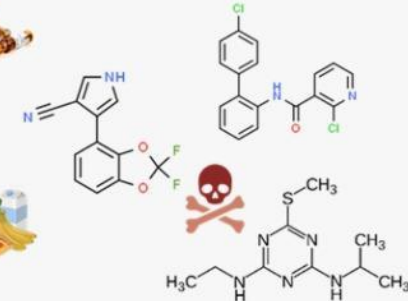
Analiza LC-HRMS

### ① Analiză țintită Standarde de referință



Bază de date internă

Screening



Identificare neechivocă

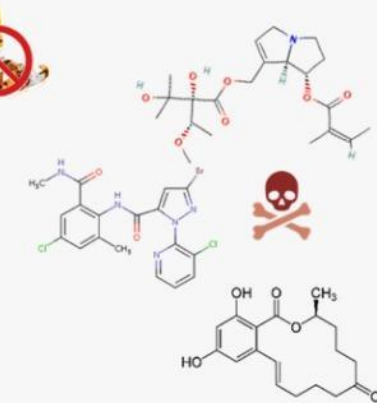
### ② Screening suspect

Fără standarde de referință



MoNA

Screening



Doar adnotări provizorii

Bază de date externă sau listă internă de compuși suspecți de  
interes (de exemplu, în legătură cu  
MassBank of North America)

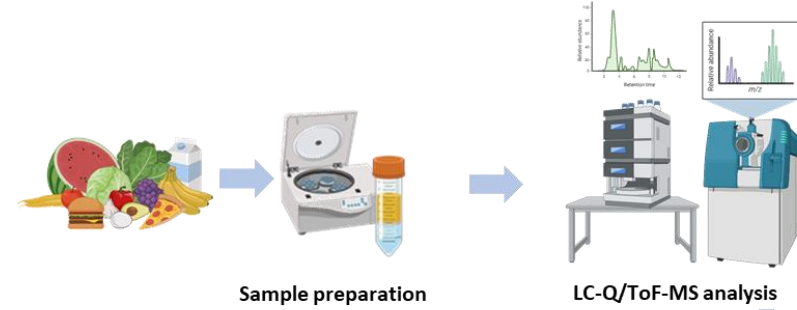


Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Identification of pesticides in LC-HRMS

In LC-HRMS, pesticides are usually identified by checking three key elements. First, the instrument measures **the exact mass of each molecule**, and this value is compared to the known mass of a pesticide to see if they match within a very small error margin. Second, each compound appears at a specific time during the chromatographic separation, called the **retention time**; matching this time with that of a reference standard helps confirm its identity. Third, the instrument can break the molecule into fragments, producing a kind of **"fingerprint" spectrum**. If the fragments in the sample look the same as those from the reference pesticide, the identification is considered reliable. **When a feature meets all three criteria, mass error, retention time, and fragmentation, it can be unequivocally identified and confirmed.**

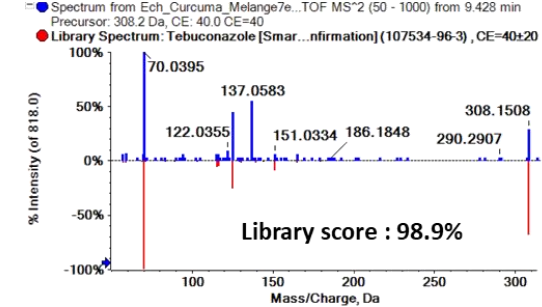
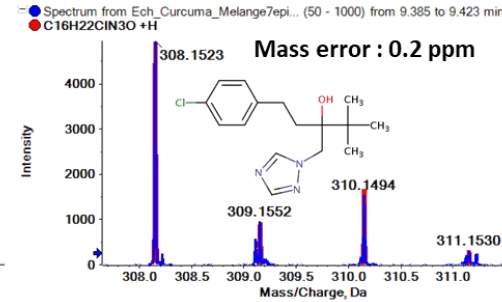
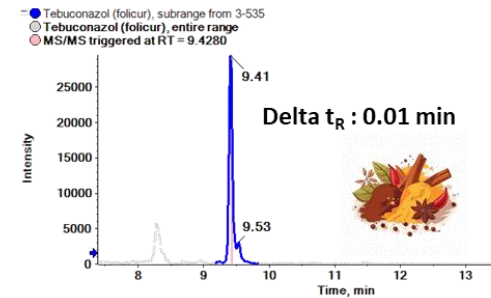
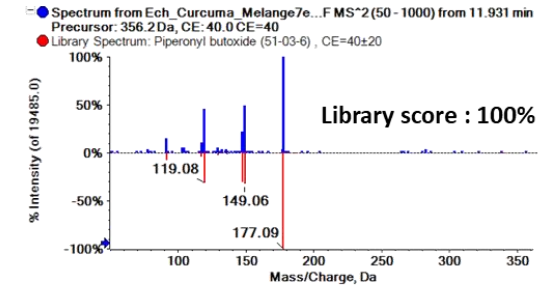
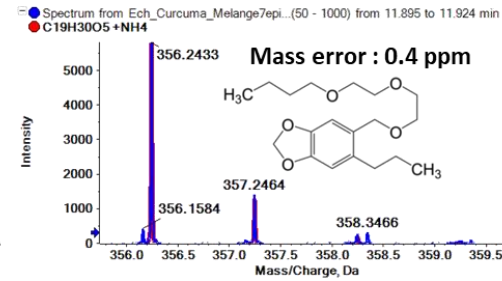
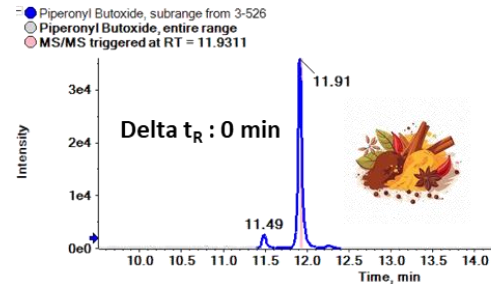


Examples : identification of piperonyl butoxide and tebuconazole in spice samples

### Criteria & thresholds



- Delta  $t_R \pm 0.1$  min
- Mass error  $\pm 5$ -ppm
- Library score  $MS^2 > 70\%$





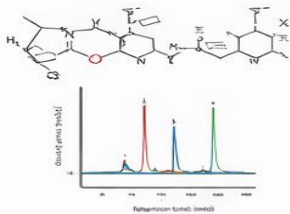
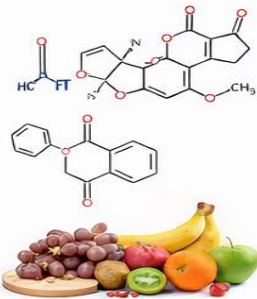
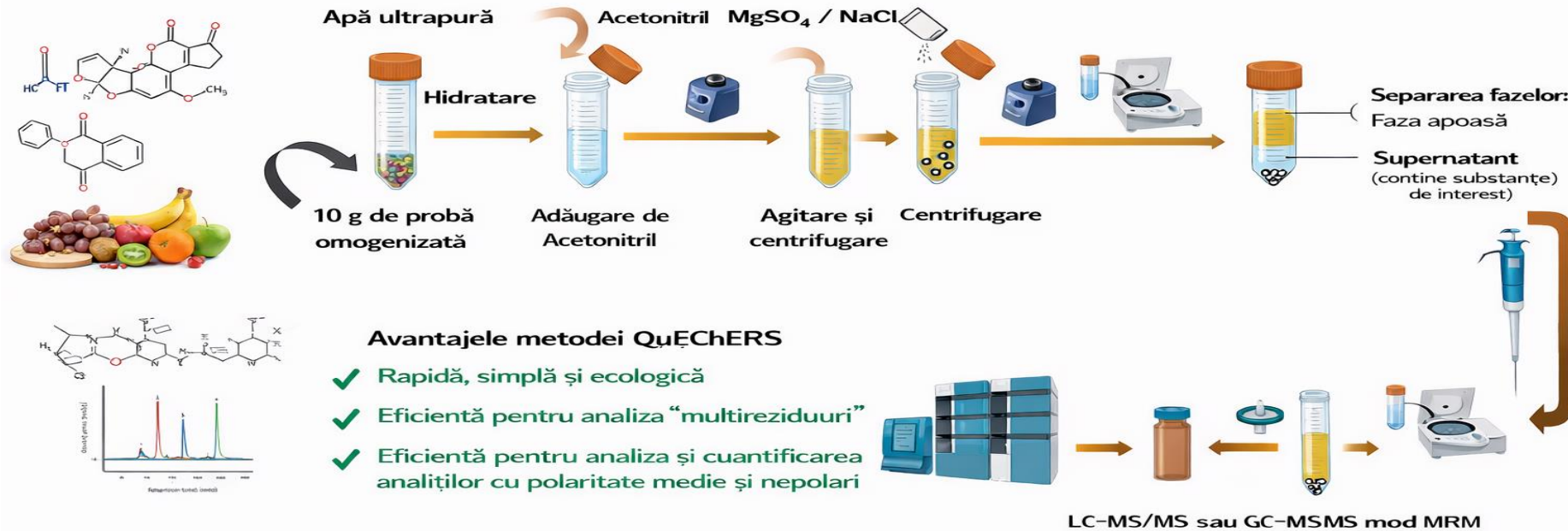
Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### 3.3.3. Pregătirea probelor. Metode de extracție și purificare în alimente

#### Metoda QuEChERS

- „Rapidă, Ușoară, Ieftină, Eficientă, Robustă și Sigură”
- Introdusă de [Anastassiades et al., 2003](#)
- Cea mai utilizată și metoda de primă alegere pentru pregătirea probelor în analiza și controlul reziduurilor de pesticide din alimente



#### Avantajele metodei QuEChERS

- ✓ Rapidă, simplă și ecologică
- ✓ Eficientă pentru analiza “multireziduuri”
- ✓ Eficientă pentru analiza și cuantificarea analiților cu polaritate medie și nepolari

✗ Mai puțin eficientă pentru pesticide foarte polare



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### 3.4. Cuantificarea pentru determinarea contaminanților chimici (pesticide)

$$I = I_0 + k \times m$$

or

$$I = I_0 + k \times C$$

*Calibrarea funcției*

**K**, coeficientul de răspuns sau **SENSIBILITATEA** (ce va fi determinat prin calibrare)

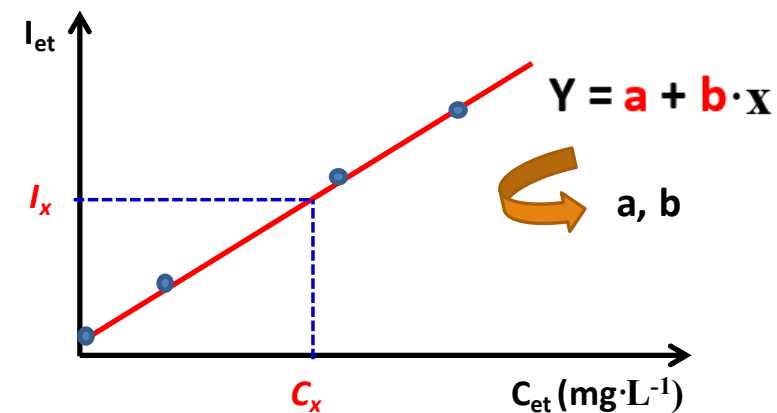
**I**, intensitatea analitului

**I<sub>0</sub>**, intensitatea medie a semnalului analitic gol

**C**, concentrația analitului

#### Metoda de calibrare externă

- ❑ Aceasta este cea mai comună metodă de cuantificare: constă în măsurarea intensității mai multor soluții (cel puțin cinci) care conțin cantități cunoscute și în creșterea ale elementului ce urmează a fi cuantificat (soluții standard).
- ❑ Curba de calibrare  $I_{et} = f(C_{et})$  este apoi reprezentată grafic ( $I$  = intensitatea semnalului analitic), unde  $I_{et}$  este intensitatea semnalului corectată pentru golul analitic.
- ❑ Intensitatea soluției necunoscute ( $I_x$ ) este apoi măsurată, iar concentrația  $C_x$  este calculată folosind coeficienții de regresie liniară ( $a$  și  $b$ ) ( $I_x$  trebuie corectat și pentru spațiul analitic).





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### ***Pasul I: Calibrarea (analiza soluțiilor standard) și determinarea parametrilor funcției de calibrare***

	Martor (Blank)	Standard 1	Standard 2	Standard 3	Standard 4	Standard 5
C_standard (mg·L <sup>-1</sup> )	0	C <sub>et1</sub>	C <sub>et2</sub>	C <sub>et3</sub>	C <sub>et4</sub>	C <sub>et5</sub>
Intensitatea semnalului (I)	I <sub>o</sub>	I <sub>et1</sub>	I <sub>et2</sub>	I <sub>et3</sub>	I <sub>et4</sub>	I <sub>et5</sub>

### ***Pasul II: Analiza soluției necunoscute (X)***

Probă	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	...	X <sub>n</sub>
Intensitate	I <sub>x1</sub>	I <sub>x2</sub>	I <sub>x3</sub>	...	I <sub>xn</sub>

$$I_{xi} = a + b \times C_{xi}$$



$$C_{xi} = \frac{I_{xi} - a}{b}$$



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## BIBLIOGRAFIE

1. [Anastasiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J.](#), 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 86, 412–431.
2. [Anastasiades, M., Scherbaum, E., Taşdelen, B., Štajnbaher, D.](#), 2007. Recent Developments in QuEChERS Methodology for Pesticide Multiresidue Analysis, in: *Pesticide Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 439–458. <https://doi.org/10.1002/9783527611249.ch46>
3. [Wild, C.P.](#), 2005. Complementing the Genome with an “Exposome”: The Outstanding Challenge of Environmental Exposure Measurement in Molecular Epidemiology. *Cancer Epidemiol. Prev. Biomark.* 14, 1847–1850. <https://doi.org/10.1158/1055-9965.EPI-05-0456>
4. [European Commission, 2005.](#), European Commission (2005). No 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC.
5. [Kaufmann, A.](#), 2012. The current role of high-resolution mass spectrometry in food analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 403, 1233–1249. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5629->
6. [Makni, Y.](#), 2023. Evaluation itérative des potentialités multiples de la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution pour la recherche à large spectre de multirésidus dans les aliments : un outil au service de l'exposome et de la sécurité alimentaire de demain (These de doctorat). Maisons-Alfort, École nationale vétérinaire d'Alfort.
7. [Makni, Y., Diallo, T., Guérin, T., Parinet, J.](#), 2023. A proof-of-concept study on the versatility of liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry to screen for various contaminants and highlight markers of floral and geographical origin for different honeys. *Food Chem.* 137720. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137720>
8. [Han, Y., Song, L., Zhao, P., Li, Y., Zou, N., Qin, Y., Li, X., Pan, C.](#), 2016. Residue determination of glufosinate in plant origin foods using modified Quick Polar Pesticides (QuPPE) method and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Food Chem.* 197, 730–736. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.021>
9. [Wong, J.W., Wang, J., Chow, W., Carlson, R., Williams, A.J., Lingenfelter, N., Nguyen, K., Tu, T., Saini, N., Zhang, K., Hayward, D.G., Chang, J.S.](#), 2025. Multilaboratory Study of a Nontarget Data Acquisition for Target Analysis (nDATA) Workflow Using Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography-High-Resolution Mass Spectrometry for the Screening of 1087 Pesticides in Fresh Fruits and Vegetables. *J. Agric. Food Chem.* 73, 8632–8650. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5c00264>
10. [J.J. Villaverde, B. Sevilla-Morán, C. López-Goti, J.L. Alonso-Prados, P. Sandín-España.](#) Trends in analysis of pesticide residues to fulfil the European Regulation (EC) No. 1107/2009. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80 (2016), pp. 568-580, [10.1016/j.trac.2016.04.017](https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.017)



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



# CAPITOLUL 4.

**METODOLOGII PENTRU DETECTAREA  
CONTAMINĂRII CEREALELOR ȘI A  
PRODUSELOR CONEXE CU METALÉ GRELE**

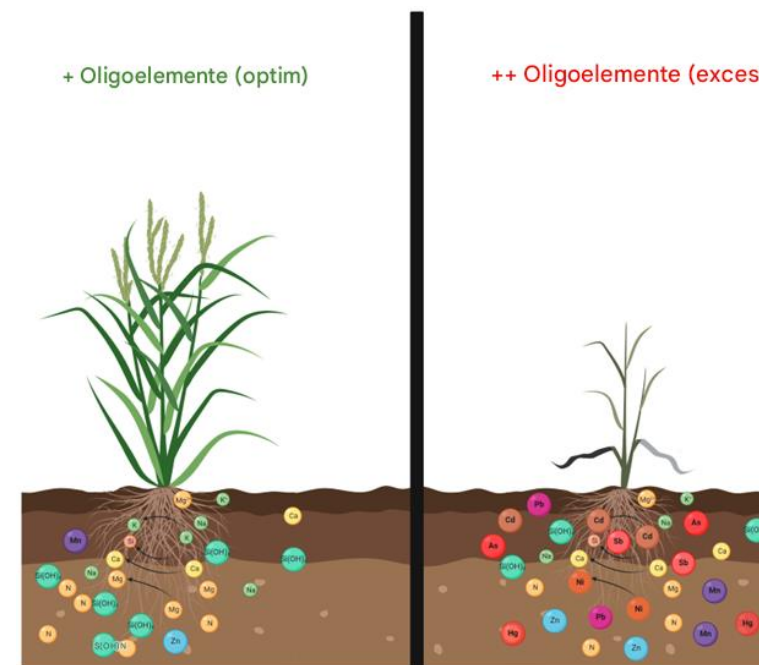


Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 4.1. Introducere

- ❑ Oligoelementele sunt elemente chimice prezente într-un anumit material la concentrații medii sub 100  $\mu\text{g/g}$  (ppm). Când nivelurile lor scad sub 1 ppm, sunt adesea denumite ultra-oligoelemente.
- ❑ Elementele trace pot fi împărțite în două categorii mari:
  - Elemente esențiale (micronutrienți): Necesare în cantități mici pentru procesele biochimice și fiziologice.
  - Elemente potențial toxice: Dăunătoare chiar și la concentrații mici sau când sunt prezente în exces.
- ❑ Istoric, oligoelementele toxice erau grupate sub denumirea de "metale grele", o denumire bazată pe densitatea lor relativ ridicată comparativ cu apa. Această terminologie a fost înșelătoare, deoarece toxicitatea nu este direct legată de greutatea sau densitatea atomică.
- ❑ În consecință, termenul a fost înlocuit cu elemente potențial toxice (PTTE), care reflectă mai corect semnificația lor asupra mediului și sănătății.



<https://www.frontiersin.org/journals/plant-science/articles/10.3389/fpls.2024.1377964/full>



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Dintre PTTE, arsenicul (As), mercurul (Hg), plumbul (Pb) și cadmiul (Cd) sunt deosebit de îngrijorătoare datorită toxicității ridicate, persistenței și capacității de a se bioacumula în ecosisteme.
- ❑ În schimb, mai multe oligo-metale sunt micronutrienți esențiali pentru organismele vii, inclusiv iod (I), zinc (Zn), seleniu (Se), fier (Fe), cupru (Cu), crom (Cr), molibden (Mo), mangan (Mn), cobalt (Co), arsenic (As, în cantități urme), nichel (Ni) și vanadiu (V).
- ❑ Aceste elemente joacă roluri esențiale în funcția enzimelor, reglarea hormonilor, transportul oxigenului și apărarea antioxidantă. Totuși, distincția dintre esențial și toxic depinde de concentrație:
  - La niveluri optime, oligo-metalele esențiale susțin funcțiile fiziologice vitale.
  - La niveluri ridicate, pot deveni toxice, ducând la stres oxidativ, leziuni ale organelor sau perturbări metabolice (de exemplu, supraîncărcare de fier, neurotoxicitate a manganului)



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Oligoelementele sunt prezente la concentrații extrem de scăzute în sistemele naturale și biologice, însă joacă un rol crucial atât în sănătate, cât și în calitatea mediului.
- ❑ Deoarece nivelurile lor se situează adesea în intervalul ppm (părți pe milion) sau chiar ppb (părți pe miliard), cuantificarea lor necesită metode analitice extrem de sensibile.
- ❑ Metodele chimice tradiționale, cum ar fi cele bazate pe tehnici titrimetrice, gravimetrie sau spectrofotometrie, nu sunt suficiente la aceste scări, astfel că chimia analitică modernă se bazează pe tehnici spectrometrice și nucleare avansate.
- ❑ Aceste metode permit oamenilor de știință să măsoare cu precizie oligoelementele, să distingă între speciile esențiale și cele toxice și să asigure monitorizarea fiabilă a probelor de hrană, apă, sol și biologice.



<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666831924000559>



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 4.2. Tehnici principale și caracteristicile lor principale pentru determinarea oligoelementelor în cereale

### Spectroscopia de Absorbție Atomică (AAS)

- Spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES)
- Fluorescența razelor X (XRF)
- Analiza activării neutronilor (NAA)
- Spectrometria de masă a plasmei cuplate inductiv (ICP-MS)

Pentru simplitate, cele mai utilizate tehnici precum ICP-MS, ICP-OES și AAS vor fi discutate aici. Dintre aceste tehnici, ICP-MS este folosit în principal în prezent și, prin urmare, această tehnică va fi principalul subiect al paragrafelor următoare.



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 4.2.1. Spectroscopia de Absorbție Atomică (AAS)

### Principiu

Există două tipuri de AAS, în funcție de principiul sursei de atracțiune, și anume (i) AAS cu flacără și (ii) AAS de cuptor de grafit.

(A) AAS cu flacără este una dintre cele mai utilizate tehnici pentru determinarea metalelor trace în soluție. În această metodă, proba este aspirată într-o flacără (de obicei aer-acetilenă sau oxid de azot-acetilenă), unde solventul se evaporă, iar atomii analitului sunt atomizați termic. Un fascicul de lumină de la o lampă cu catod gol, specific elementului de interes, trece prin flacără.

Atomii din starea fundamentală absorb această radiație la lungimi de undă caracteristice, iar cantitatea de lumină absorbită este proporțională cu concentrația elementului în probă.

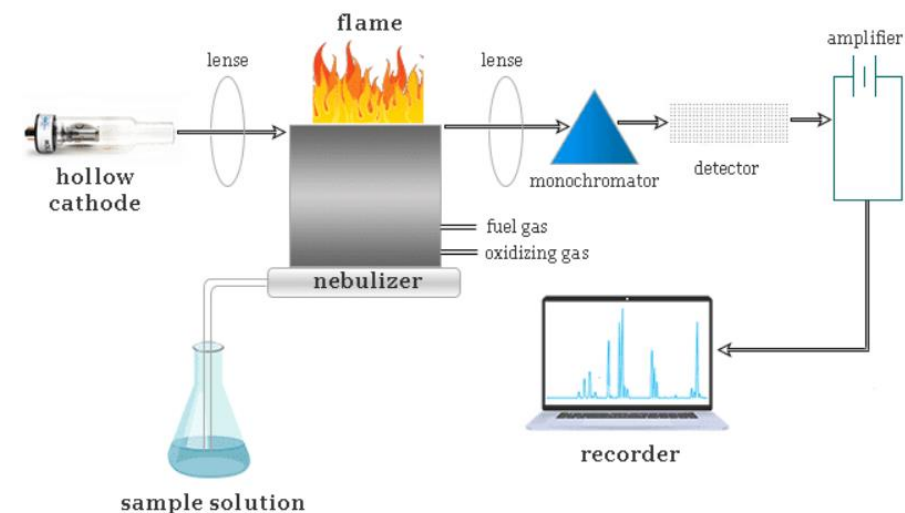
### Avantaje:

Simplu, relativ ieftin, bun pentru analiza de rutină cu un singur element.

### Limitări:

- Este mai puțin sensibil (de obicei ppm la niveluri scăzute de ppb) decât AAS sau ICP-MS din cuptorul de grafit

-Potrivit în principal pentru elemente prezente la concentrații moderate.



(<https://www.priyamstudycentre.com/2021/11/atomic-absorption-spectroscopy.html>)



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



(B) Cuptor de grafit AAS (GF AAS) - în acest caz, o mică alicotă de probă este introdusă într-un tub de grafit (cuptor). Proba este supusă unei secvențe programate de uscare, cenușă și atomizare la temperaturi ridicate. Atomii liberi formați în cuptor absorb lumina de la o lampă cu catod gol specifică elementului, iar absorbția este proporțională cu concentrația de analit.

- Avantaje
- Sensibilitate foarte ridicată, cu limite de detecție în intervalul pg-ng/L.
- Necesită volume foarte mici de probe (5–20 μL).
- Fără nebulizare → eficiență ridicată de introducere a probelor.
- Poate gestiona matrici complexe cu programe de temperatură optimizate.
- Foarte potrivit pentru analiza elementelor trace în apă, alimente, probe de mediu sau biologice.
  
- Limitări
- Tehnica cu un singur element (un element măsurat odată).
- Analiză mai lentă comparativ cu ICP-OES sau ICP-MS.
- Susceptibile la interferențe matriciale → necesită adesea modificatori chimici.
- Contaminarea și uzura tuburilor de grafit necesită întreținere și înlocuire periodică.
- Are o gamă dinamică mai mică decât tehnicile bazate pe ICP.



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 4.2.2. Plasmă cuplată inductiv - Spectroscopie de emisie optică (ICP-OES)

### Principiu

ICP-OES se bazează pe excitarea atomilor și ionilor într-o plasmă foarte fierbinte ( $\approx 6.000\text{--}10.000\text{ K}$ ) (ICP). Plasma este generată printr-un flux de gaz argon susținut de un câmp de radiofrecvență. Când soluția probei este nebulizată și introdusă în plasmă, temperatura ridicată cauzează atomizarea și excitarea elementelor. Pe măsură ce acești atomi și ioni revin la stări de energie mai joase, ei emit lumină la lungimi de undă caracteristice. Un spectrometru separă și măsoară această lumină emisă, iar intensitatea este proporțională cu concentrația fiecărui element.

- Avantaje
- Capacitate multi-element: Poate măsura zeci de elemente simultan.
- Interval dinamic larg: Potrivit pentru concentrații de la  $\mu\text{g/L}$  (ppb) până la  $\text{mg/L}$  (ppm).
- Robustețe: Gestionează matrici complexe (digeratii din sol, efluenți industriali, probe biologice).
- Viteză: Analiză rapidă comparativ cu tehnici cu un singur element precum AAS.
  
- Limitări
- ICP-OES este sensibil, dar limitele sale de detecție nu sunt la fel de mici ca cele ale ICP-MS, în special pentru metalele de nivel de urme (intervalul  $\text{ng/L}$ – $\mu\text{g/L}$ ).
- Nu este ideal pentru analiza ultra-trace
- Matricile complexe (de exemplu, probe biologice) pot produce multe linii de emisie care se suprapun parțial cu semnalul analitului.



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### 4.2.3. Plasmă Cuplată Inductiv - Spectrometrie de Masă (ICP-MS)

- ⇒ Analiza de către ICP-MS începe cu introducerea/transportul probei către nebulizator prin intermediul unei pompe peristaltice. Proba este nebulizată și transformată într-un aerosol fin de către nebulizator.
- ⇒ Aerosolul este apoi transportat în centrul ICP-ului printr-o torță cu plasmă, de obicei formată din trei tuburi concentrice de cuarț. Această torță este poziționată într-o bobină inductivă care generează câmpuri magnetice de frecvență radio (RF) ce creează și susține plasma.
- ⇒ La temperaturi ridicate (6000 – 8000 K), plasma atomizează și ionizează analitul, producând (în mare parte) cationi încărcăți individual.
- ⇒ Ionii sunt ulterior extrași prin regiunea interfeței și direcționați către optica ionică, un set de lentile electrostatice care focalizează și ghidează ionii.



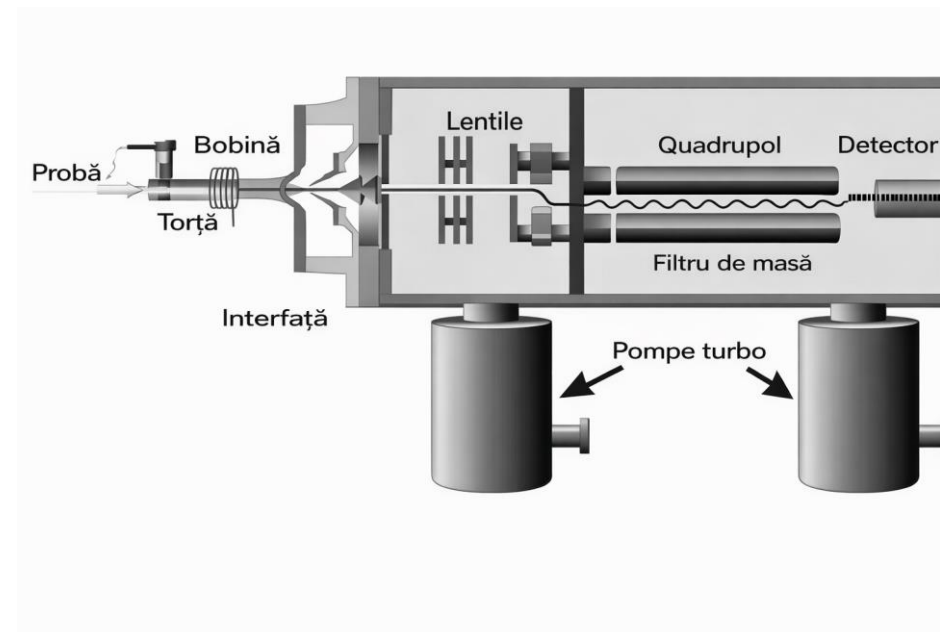
[https://www.nature.com/articles/milemasspec10](https://www.nature.com/articles/milemassspec10)



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ ICP-MS are șapte compartimente de bază: sistemul de introducere a probelor (nebulizator, cameră de pulverizare), o torță, ICP, interfața conului (eșantionator și skimmer), optica ionică, analizorul de masă și detectorul.
- ❑ Sursa standard de ionizare găsită în toate instrumentele comerciale ICP-MS este un ICP bazat pe Ar. Această plasmă este creată folosind câmpuri magnetice de frecvență radio (RF) generate de o bobină înfășurată în jurul unei torțe de cuarț.
- ❑ Torțele standard găsite în echipamentele comerciale sunt de obicei bazate pe designul Fassel, caracterizat prin trei tuburi concentrice de cuarț.
- ❑ În acest design, tubul exterior conține gazul de plasmă, tubul intermediar transportă gazul auxiliar, iar tubul central (numit tub injector) este pentru gazul purtător.
- ❑ Ar este adesea folosit ca gaz de operare pentru toate cele trei fluxuri de gaze.



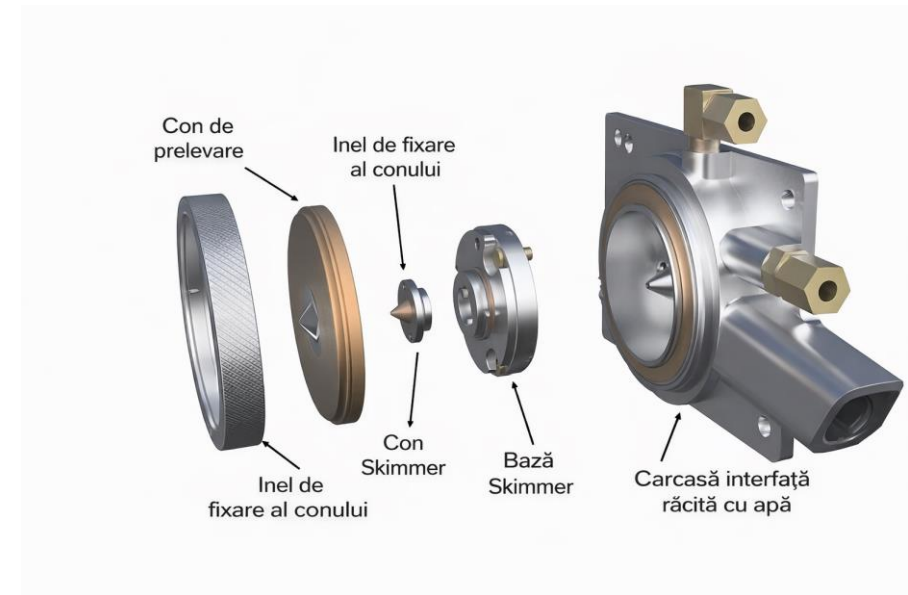
*Diagrama schematică care arată partea principală descrisă mai sus este prezentată în figura de mai sus.*



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Regiunea de interfață este formată din două conuri: samplerul și skimmerul.
- ❑ Aceste conuri extrag ionii din plasmă, o pompă primară menținând un vid de aproximativ 101 Pa între ei.
- ❑ În spatele conului de eșantionare, se formează un jet supersonic care trece prin conul skimmerului înainte de a intra în optica ionică, care concentrează fasciculul de ioni și îl ghidează către analizorul de masă cvadrupolar, care procesează în continuare fasciculul de ioni.
- ❑ Cel mai comun analizator MAS în ICP-MS sunt cvadrupolele.



*Componentele de interfață ale unui ICP-MS.*

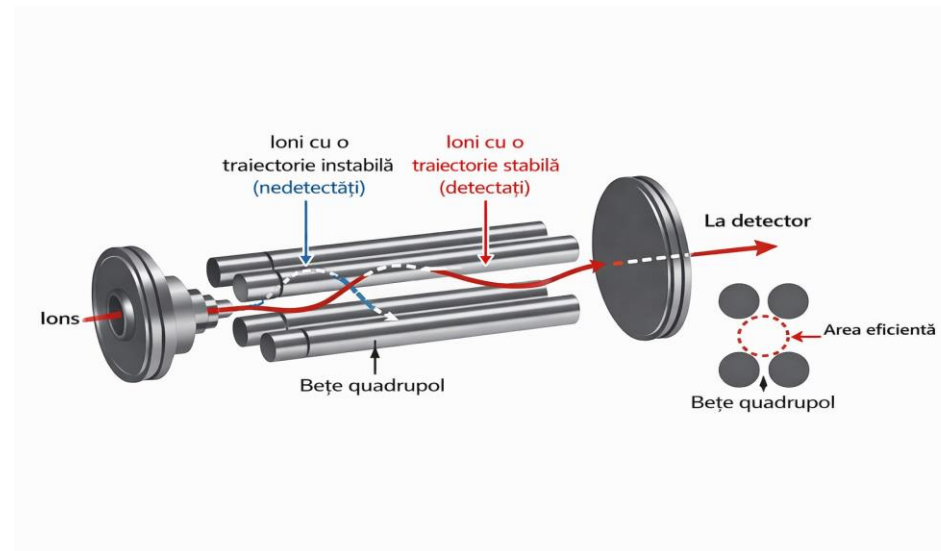
<https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/flyer-interface-cones-icp-ms-5994-4695EN-agilent.pdf?srsItd=AfmBOooVwnfd4r67Or0-H7MOj11qAcjqQlfaixHVJ5cnoQmYrVszjBTD>



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Analizorul de masă cvadrupol acționează ca un filtru de masă, constând din patru tije circulare supuse atât unei tensiuni de curent continuu, cât și de una de frecvență radio. Această configurație separă ionii în funcție de raportul lor de masă ( $m/z$ ).
- ❑ Ionii selectați sunt apoi direcționați către detector, un multiplicator de electroni, care cuantifică ionii. Un vid ridicat, menținut de pompe turbomoleculare, este esențial pentru ca analizorul și detectorul să funcționeze eficient.
- ❑ Ionii formați în ICP sunt extrem de reactivi și se pot combina cu alți ioni, ducând la crearea unor specii poliatomice care contribuie la interferențe.
- ❑ De exemplu, prezența clorului (Cl) sau a carbonului (C) poate interacționa cu gazul purtător argon (Ar), producând specii poliatomice precum  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  și  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ .
- ❑ Aceste specii interferează cu măsurarea precisă a elementelor precum arsenicul ( $^{75}\text{As}$ ) și crom ( $^{52}\text{Cr}$ ) prin suprapunerea cu semnalele lor.



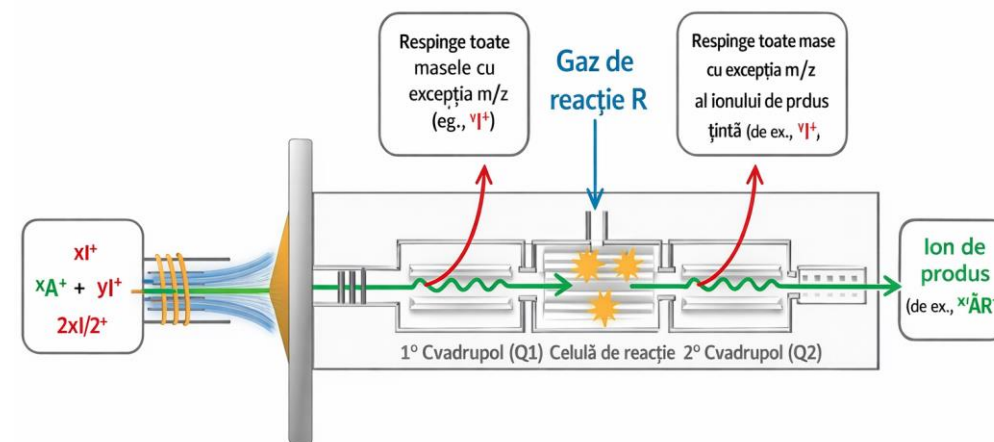
<https://www.spectro.com/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-principle>



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- Pentru a aborda interferențele poliatomice, abordările mai avansate includ utilizarea celulelor de coliziune, care sunt acum standard în toate sistemele moderne ICP-MS.
- Celulele de coliziune/reacție funcționează pe baza discriminării energiei cinetice (KED). În această tehnică, un gaz de coliziune (cum ar fi He, H<sub>2</sub> sau Xe) sau un gaz de reacție (cum ar fi O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) este introdus într-o celulă presurizată.
- Gazul de coliziune interacționează atât cu speciile poliatomice interferente, cât și cu analitul țintă. Datorită dimensiunii lor mai mari, speciile interferente vor pierde energie cinetică mai ușor decât analitele țintă, permițând separarea ionilor analitului de ioni interferenți înainte de detectarea de către analizorul de masă.



Reprezentare schematică a principiului de funcționare al tandemului ICP-MS/MS

<https://www.ams.ugent.be/tandem-icp-mass-spectrometry-icp-msms>

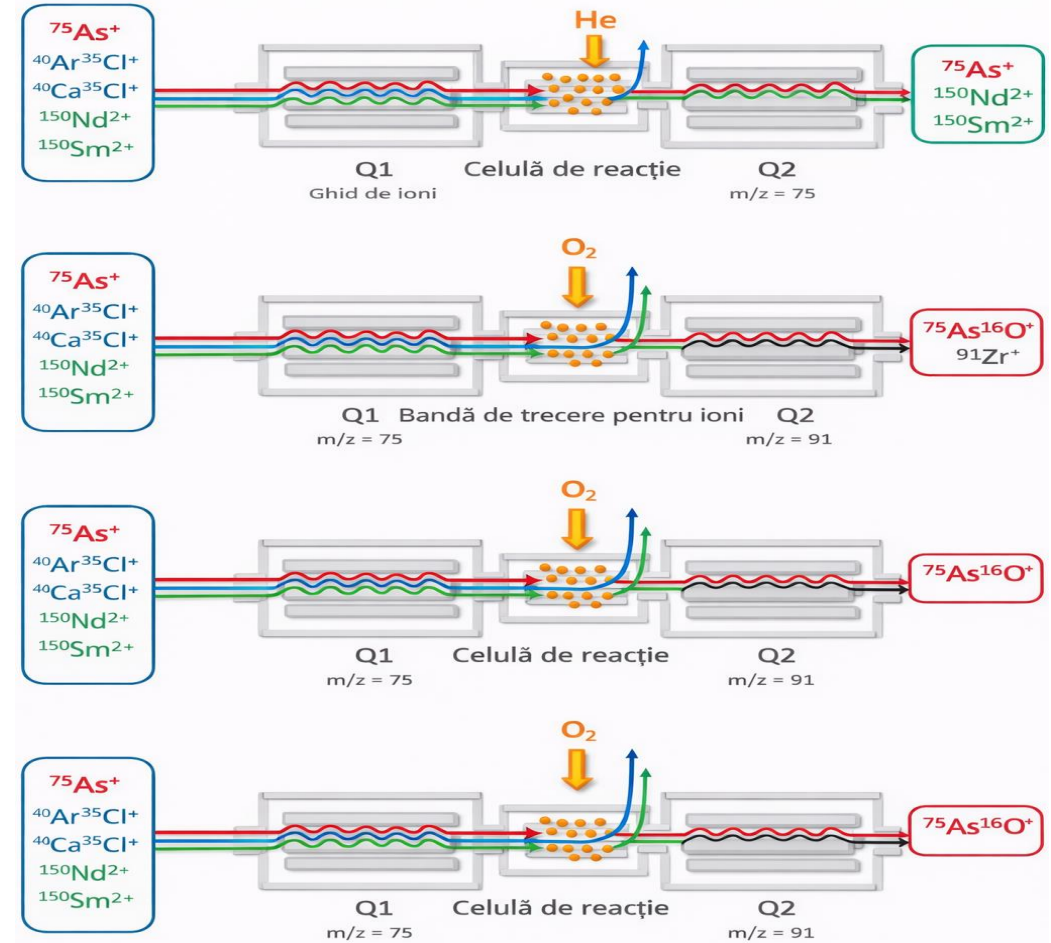


Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- Alternativ, când un gaz de reacție este introdus, acesta poate reacționa fie cu analitul țintă, fie cu specia care interferează. În primul caz, analitul țintă formează o specie nouă, lipsită de interferențe și detectabilă.
- În cele din urmă, speciile interferente sunt convertite în forme nesuprapuse, asigurându-se că nu interferează cu analitul de interes. Aceste două procese sporesc semnificativ acuratețea cuantificării elementelor.

*Exemplu de valoare adăugată a modului de selecție dublă a masei (MS/MS) pentru determinarea As în matricile complexe.*

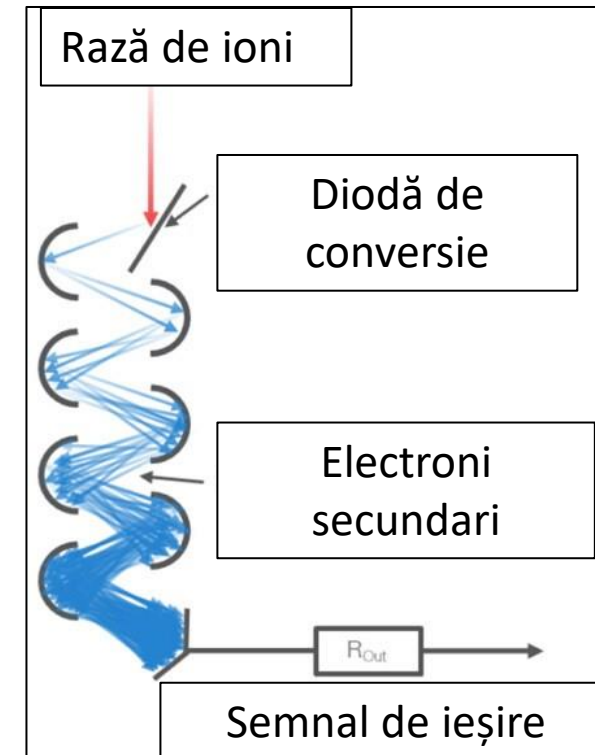




Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- ❑ Majoritatea sistemelor ICP-MS se bazează pe un detector cu multiplicator de electroni (EM) pentru a cuantifica semnalele de ioni. Un EM este alcătuit dintr-o succesiune de plăci încărcate numite dynode.
- ❑ Când un ion lovește primul dinanod, el generează mai mulți electroni care sunt accelerați spre următorul dinanod, unde sunt eliberați electroni suplimentari.
- ❑ Această cascadă continuă pe întregul lanț dinanod, amplificând progresiv semnalul până când devine suficient de puternic pentru ca electronica de numărare să-l înregistreze ca eveniment ionic.



*Schema de bază a unui multiplicator de electroni.*

<https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-information/icp-ms-systems-technologies.html>



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### 4.3. Pregătirea probei pentru determinarea elementelor trace

- ❑ Pentru determinarea elementelor trace, probele solide trebuie digerate pentru a fi compatibile cu tehnicile bazate pe spectrometrie atomică. O descriere a principalelor tehnici pentru dizolvarea probelor este oferită mai jos.
- ❑ Este demn de menționat că această etapă într-o metodă de analiză chimică este predispusă să introducă cea mai mare sursă de incertitudine (vezi mai jos).

Analytical  
Methods

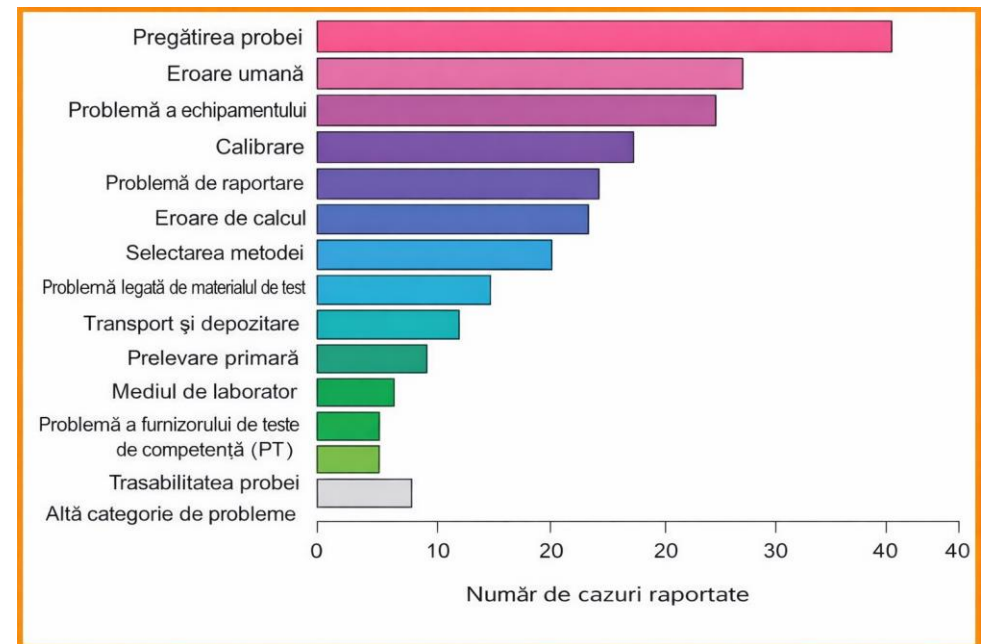
RSCPublishing

AMC TECHNICAL BRIEFS

[View Article Online](#)  
[View Journal](#) | [View Issue](#)

#### What causes most errors in chemical analysis?

Cite this: *Anal. Methods*, 2013, 5, 2914 Analytical Methods Committee, AMCTB No 56





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### 4.3.1. Tehnici clasice de dizolvare



**Plită fierbinte  
(încălzire cu sistem  
deschis)**

**Acizi puternici ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ )  
sau  
Acizi puternici + oxidanți ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**



**Bomba digestivă  
(încălzire cu sistem  
închis)**



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### 4.3.2. Tehnici moderne de dizolvare

#### (A) Digestie asistată prin ultrasunete

- ❑ Această tehnică folosește o sursă de energie sub forma undelor acustice în gama ultrasonică (> 20 kHz) pentru a amplifica agitația probei.
- ❑ Două tipuri diferite de sisteme cu ultrasunete sunt disponibile în prezent pentru utilizare în laborator, și anume băile ultrasonice și sondele ultrasonice (vezi mai jos).



Baie ultrasonică

Acizi puternici ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{HClO}_4$ )  
sau  
Acizi puternici + oxidanți ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )



Sondă ultrasonică

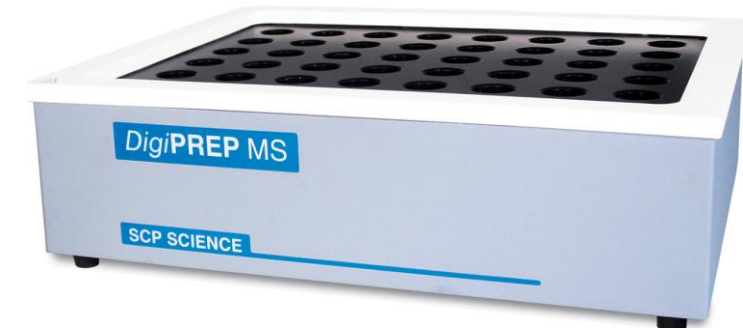


Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## (B) Digestie asistată cu bloc de încălzire

- ❑ Acest tip de sisteme de digestie este, în general, proiectat și fabricat cu tehnologie cu blocuri de grafit pentru a oferi performanțe superioare în medii de laborator aspre.
- ❑ Toate au o construcție nemetalică, cu o carcasă rezistentă la coroziune și un bloc de grafit acoperit de protecție. Aceasta elimină contaminarea probelor din instrument, rezistă atacurilor corozive agresive, asigurând longevitatea sistemului.
- ❑ Sistemele de bloc de încălzire pot funcționa fie cu un controler simplu de tastatură, fie cu un controler cu ecran tactil color multi-metodă.



Tip bloc de încălzire DigiPrep

**Acizi puternici ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{HClO}_4$ )  
sau  
Acizi puternici + oxidanți ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

O imagine a blocului de încălzire pentru digestia mostrelor de digerație a brandului DigiPrep este prezentată în figura din dreapta.

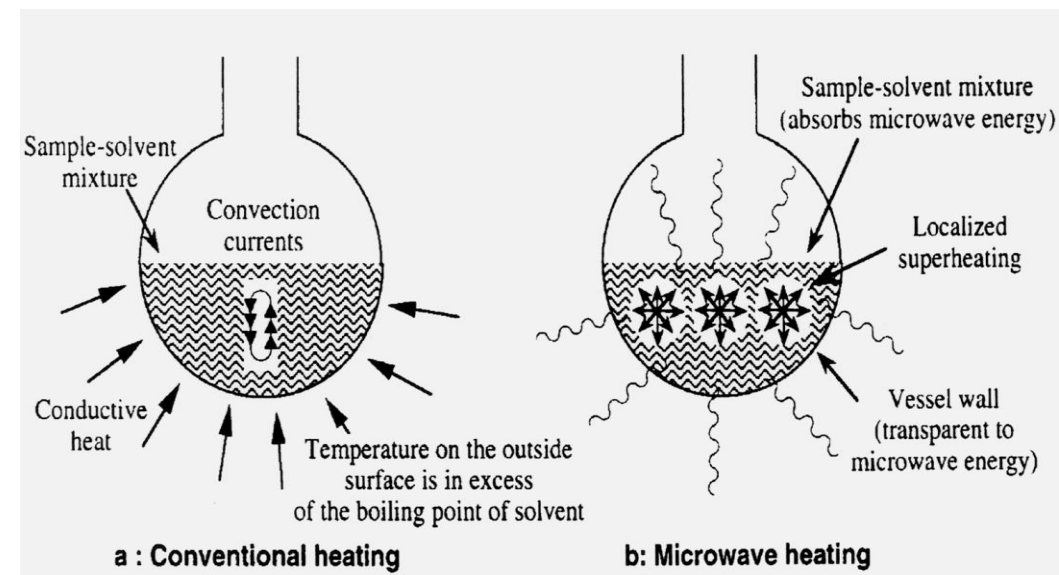


Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### (C) Digestie asistată prin microunde

- ❑ Energia de microunde este o formă neionizantă de radiație electromagnetică (300 MHz până la 300 GHz) care induce mișcare moleculară prin migrarea ionilor și rotația dipolului, dar în mod normal nu provoacă modificări ale structurii moleculare.
- ❑ Digestia acidă asistată prin microunde (vase închise) este o tehnică larg adoptată de pregătire a probelor pentru determinarea elementelor trace și ultra-trace de către ICP-MS.
- ❑ Permite mineralizarea rapidă a matricelor alimentare complexe sub presiune ridicată și temperaturi ridicate, folosind  $\text{HNO}_3$  concentrat singur sau în combinație cu agenți oxidanți sau de descompunere a matricei (de exemplu,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}/\text{H}_3\text{BO}_3$ ).
- ❑ Proba este amestecată direct cu reactivile digestive din vasul digestiv, care poate fi format din Teflon (în majoritatea cazurilor) sau cuarț.



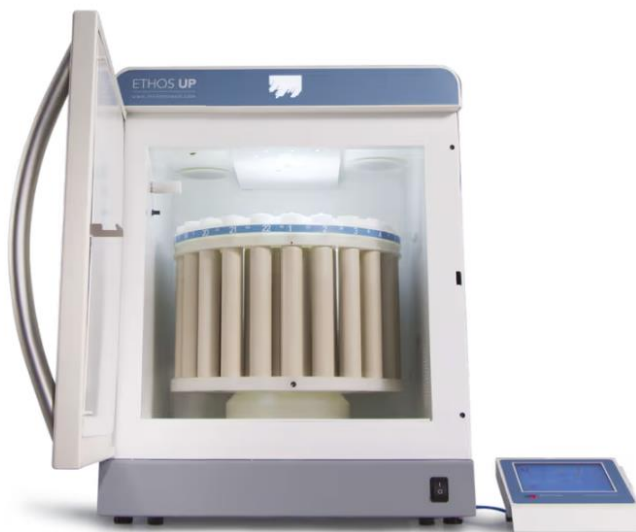
*Reprezentare schematică a diferenței dintre încălzirea convențională și cea cu microunde.*



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



Diferite tipuri de sisteme de digestie cu microunde sunt disponibile pe piață astăzi (vezi mai jos o imagine a unui astfel de sistem).



Acizi puternici ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{HClO}_4$ )  
sau  
Acizi puternici + oxidanți ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Cuptor cu microunde convențional (cu recipiente din Teflon)

*(<https://www.chemurope.com/en/products/1128777/microwave-digestion-system-ethos.html>)*



Sistem de microunde de tip "autoclave"



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



#### **4.4. EXEMPLU: Pregătirea probei și determinarea ICP-MS a elementelor trace pe baza metodei de referință multielementală ANSES**

- ❑ Laboratorul de Elemente Trace și Nanomateriale (TEN) al ANSES a publicat recent o metodă multi-element pentru determinarea oligoelementelor într-un panou mare de probe de alimente (inclusiv cereale), bazată pe măsurarea ICP-MS și digestia acidă cu microunde închisă.
- ❑ Este demn de menționat că metoda este de asemenea acreditată de COFRAC (organismul francez de acreditare).
- ❑ Principalele viitoruri ale acestor metode, perfect compatibile cu proiectul actual, sunt prezentate pe scurt mai jos.

##### **Pregătirea probei pentru analiză**

**În toate etapele, este esențial să se mențină nivelurile de contaminare cât mai scăzute posibil (decontaminarea sticlei și a altor materiale aflate în contact cu probele/standardele, bune practici de laborator).**

##### **Eșantionare**

**Eșantionarea probei trebuie adaptată în funcție de sistemul de digestie (capacitatea recipientului și creșterea potențială a presiunii electrice). Este esențial să urmați instrucțiunile furnizate de producătorul sistemului folosit pentru digestia probelor.**



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### Adăugarea de acid (pentru digestia probelor)

- ❑ Volumul de soluție acidă necesar pentru dizolvarea (digestia) probei depinde de sistemul folosit și de natura probei.  $\text{HNO}_3$  este folosit în general (~3,0 mL). Utilizarea unei cantități mici de amestec  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (0,5–1,0 mL) este, de asemenea, posibilă pentru a crește capacitatea oxidativă a digestiei și a limita formarea oxizilor de azot.
- ❑ Adăugarea unei soluții de HCl este de asemenea posibilă, deoarece favorizează dizolvarea anumitor compuși, cum ar fi clorurile de plumb, și minimizează adsorbția unor elemente pe pereții vaselor de digestie sau în timpul transferului soluțiilor mineralizate.
- ❑ În toate cazurile, programul de digestie trebuie adaptat conform recomandărilor producătorului sistemului de digestie folosit.
- ❖ După adăugarea de acid (sau amestec de reactivi), rotește ușor vasul de digestie pentru a evita ca aglomeratele de probă să se lipească de pereți înainte de a închide vasul.
- ❖ Așteptați aproximativ 30 de minute la temperatura camerei pentru a permite un pas pre-digestie (recomandat în cazul sistemelor de mineralizare cu microunde) înainte de a începe programul de digestie.
- ❖ Pasul pre-digestie poate dura câteva ore sau chiar peste noapte, în funcție de tipul probei și de sistemul de digestie folosit (nu este necesar dacă digestia se face cu un bloc de încălzire deschis).



<https://lab-training.com/how-to-safely-carry-out-laboratory-digestions/>



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### Digestie:

- ❑ Continuați digestia probei, adăugând apă ultrapură dacă este necesar, folosind sistemul de digestie ales.
- ❑ Starea finală a digestiei probei depinde de temperatura digestiei – cu cât temperatura este mai mare, cu atât calitatea soluției mineralizate este mai bună.
- ❑ Soluția obținută după digestie trebuie să fie limpede, fără particule suspendate și să aibă un volum echivalent cu cel de dinaintea digestiei.
- ❑ Eșantionarea, volumele soluției digestive și duratele încălzirii trebuie adaptate în funcție de tipul echipamentului utilizat, urmând recomandările producătorului.
- ❑ Lasă vasul de digestie să se răcească la temperatura camerei și clătește-l (inclusiv capacul) cu apă ultrapură. Apoi transferați soluția într-o sticlă volumetrică de 50 mL sau într-un tub de polipropilenă de 50 mL. Adăugați 100  $\mu$ L de soluție standard internă și completați volumul cu apă ultrapură.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană

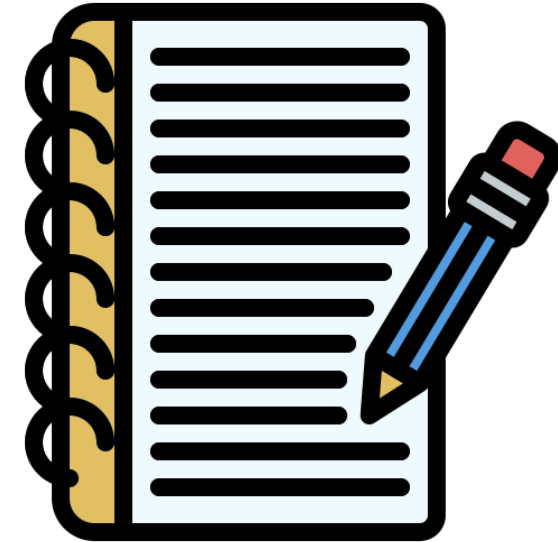


#### Note:

(i) Soluțiile pot fi filtrate folosind filtre cu seringă, dacă este necesar (mai ales când se folosește un sistem cu bloc de încălzire pentru digestie); În acest caz, specifică tipul de filtre folosite (dimensiunea porilor și compoziția chimică). Se pot folosi seringi de 20 mL cu filtre PVDF de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millex sau echivalent), sau DigiFILTER 0,45  $\mu\text{m}$  PTFE (SCP SCIENCES sau echivalent).

(ii) Toate soluțiile ce urmează a fi analizate (inclusiv blank-urile și standardele) trebuie să conțină standarde interne la aceeași concentrare. Soluția standard internă poate fi adăugată și online folosind o pompă peristaltică.

(iii) Pentru a asigura validitatea (acuratețea) rezultatelor analitice, este necesar să se analizeze simultan materialele de referință (RM) cu conținut cunoscut de analiți în aceleași condiții. În absența RM-urilor, acuratețea este verificată prin analizarea probelor cu spike-uri la niveluri de concentrație cunoscute. De asemenea, trebuie efectuate teste în blank pentru a asigura absența contaminării. Poziția probei RM/spiked în sistemul de digestie trebuie alternată pentru a testa eficiența pe toate pozițiile.



[https://www.flaticon.com/free-icon/notebook\\_7063317](https://www.flaticon.com/free-icon/notebook_7063317)



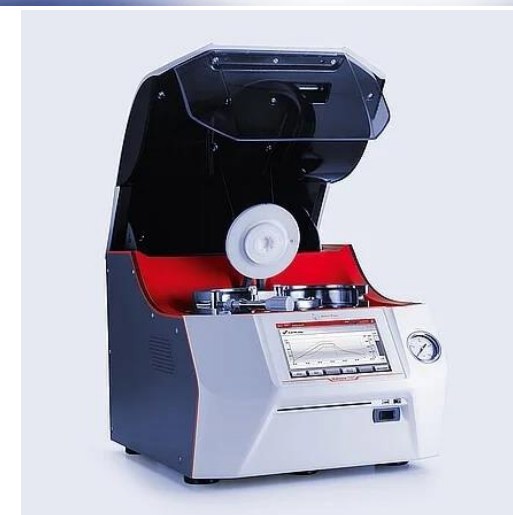
Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



Programe de digestie pentru două sisteme de digestie cu microunde (Anton Paar Multiwave PRO și Multiwave 7000).

Multiwave Pro		
Pas	Putere (W)	Timp (min)
1	800	1
2	800 - 1300	3
3	1300	35
4*	0	-

\* răcire





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Controlul intern al calității

- ❑ Se folosesc mai multe controale interne de calitate (IQC) și criterii asociate pentru a asigura fiabilitatea rezultatelor. Fiecare rulare include o calibrare standard, mai multe materiale de referință certificate (CRM-uri) și diferite soluții de probă cu țepi.
- ❑ Criteriile de set sunt, în general, următoarele.:  
calibrare ( $r_2 > 0,995$ ), spații goale (valori  $<$  limita de cuantificare (LOQ)), standarde interne (valori la 70 și 130% față de valoarea țintă), standarde midrange (valori la 80 și 120% din valoarea țintă), soluții standard cu vârfuri (recuperare a vârfurilor la 70 și 130% din valoarea standard teoretică crescută), CRM-uri (Z-score  $< \pm 2$ ) și duplicate (acceptabil dacă deviația standard relativă (RSD)  $\leq 20\%$  când valoarea medie  $\geq 5 \times$  LOQ sau RSD  $\leq 40\%$  când valoarea medie  $\geq$  LOQ și  $< 5 \times$  LOQ).

Când criteriile de acceptare nu sunt îndeplinite, rezultatele sunt eliminate și probele sunt reanalizate.



<https://www.educatinguk.com/what-is-internal-quality-assurance/>

Detalii complete despre metodă pot fi găsite la

[:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157525015273?via%3Dihub](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157525015273?via%3Dihub)



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## BIBLIOGRAFIE

1. Abdelmonem, B. H., Kamal, L. T., Elbaz, R. M., Khalifa, M. R., & Abdelnaser, A. (2025). From contamination to detection: The growing threat of heavy metals. *Heliyon*, 11(1), e41713.
2. Al-Hakkani, M. F. (2019). Guideline of inductively coupled plasma mass spectrometry "ICP-MS": fundamentals, practices, determination of the limits, quality control, and method validation parameters. *SN Applied Sciences*, 1(7), 791.
3. Balcaen L. , Bolea-Fernandez E. , Resano M. , Vanhaecke F. Inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – A tutorial review, *Anal. Chim. Acta*, 2015, 894, 7-19.
4. Camilleri, R., Stark, C., Vella, A. J., Harrison, R. M., & Aquilina, N. J. (2023). Validation of an optimised microwave-assisted acid digestion method for trace and ultra-trace elements in indoor PM2.5 by ICP-MS analysis. *Heliyon*, 9(1), e12844.
5. LeufroyA. , MazuraisC. , Zephyr N. , Chekri R. , Marchond N. and Jitaru P. Advanced ICP-MS method for multi-element determination in food: Validation by the accuracy profile approach and application to a wide range of matrices. *J. Food Comp. Anal.*, *J. Food Comp. Anal.* 2026, 149, 108711.
6. Machado, R. C., Amaral, C. D. B., Schiavo, D., Nóbrega, J. A., & Nogueira, A. R. A. (2017). Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements. *Microchemical Journal*, 130, 271-275.
7. McCurdy, E., Sugiyama, N., & Wilbur, S. M. (2010). Optimizing Performance for a Collision/Reaction Cell ICP-MS System Operating in Helium Collision Mode. *Spectroscopy Supplements*, 25(11), 20-29.
8. Mukarram M., Ahmad B. , Choudhary S. , Konôpková A. S. , Kurjak D. , M. M. A. Khan, A. Lux, *Silicon nanoparticles vs trace elements toxicity: Modus operandi and its omics bases*, *Front. Plant Sci.*, 15, 2024.
9. Rawat et. al. Emerging techniques for the trace elemental analysis of plants and food-based extracts: A comprehensive review, *Talanta*, 10, 2024.
10. Patriarca, M., Barlow, N., Cross, A., Hill, S., Robson, A., & Tyson, J. (2023). Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(3), 496-577.
11. Wilschefski, S. C., & Baxter, M. R. (2019). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical Biochemist Reviews*, 40(3), 115-133.
12. Xing, L. (2022). Determination of Toxic Elements in Food by ICP-MS Using AOAC Method 2015.01. 37, 7-12.



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



# CAPITOLUL 5.

**MĂSURĂ PENTRU DETECTAREA CONTAMINĂRII  
CEREALELOR ȘI A PRODUSELOR ÎNRUDITE CU  
COMPUȘI DE AZOT**



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



Detectarea contaminării cu compuși de azot din cereale și produse conexe este esențială pentru siguranța alimentară și controlul calității. Războiul din Ucraina a creat noi surse de contaminare care depășesc monitorizarea tradițională. Pentru a aborda aceste riscuri, trebuie să implementăm metode actualizate de detecție, axate pe reziduurile explozive și schimbările chimice legate de conflicte Relevant

#### Forme de azot în cereale și produse conexe:

- Azot total/proteină brută: Azot legat de proteine (majoritate) și rolul său.
- Azot non-proteic (NPN): -Adulteranți: uree, melamină și acid cianuric. Aceștia sunt compuși bogați în azot adăugați uneori în cereale sau făină pentru a le face să pară că au niveluri mai ridicate de proteine decât au în realitate. - Metaboliți naturali: aminoacizi liberi, acizi nucleici (ADN/ARN), amoniac și peptide. - Îngrășăminte: Săruri de amoniu (precum fosfatul de amoniu sau sulfatul) care pot rămâne pe culturi
- Compuși anorganici de azot:
  - Nitrați ( $\text{NO}_3^-$ ) - Adesea un indicator de suprafertilizare sau contaminare a apei.
  - Nitriți ( $\text{NO}_2^-$ ) - Poate fi format prin reducerea nitraților.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



În contextul conflictului din Ucraina, contaminarea cerealelor cu compuși de azot a căpătat noi dimensiuni, trecând de la riscuri agricole standard la amenințări chimice și toxicologice complexe. Aceste forme de contaminare pot fi clasificate în trei categorii principale:

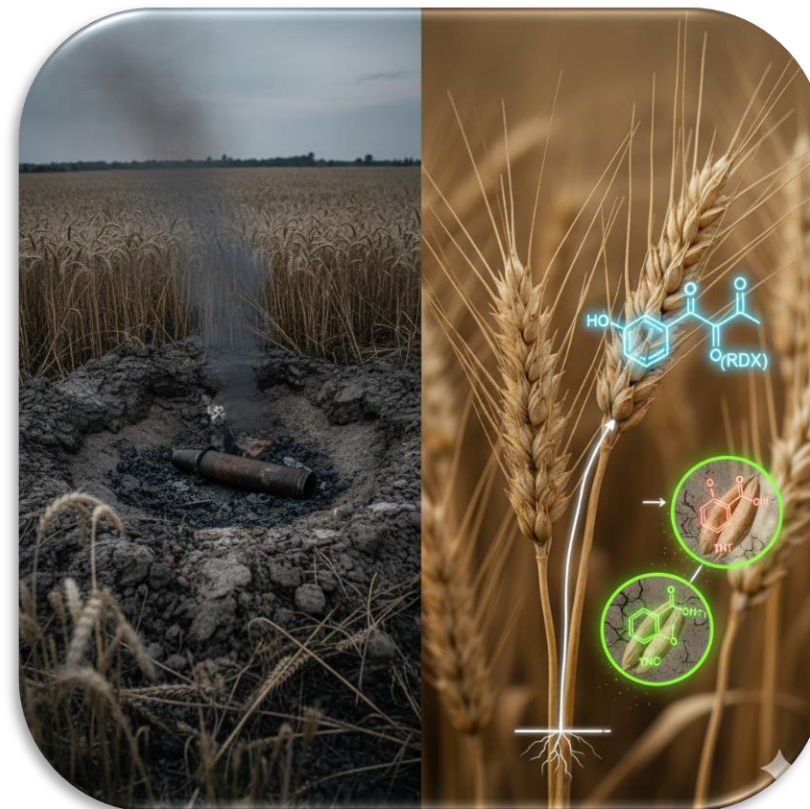
### I. Reziduuri de la muniții și explozibili

Majoritatea explozivilor moderni sunt compuși organici bogăți în azot. Aceștia nu sunt doar poluanți; Sunt substanțe cu potențial toxic ridicat.

- RDX (Cyclonite) și HMX: Aceștia sunt compuși nitro-organici foarte stabili. RDX este solubil în apă și mobil în sol, fiind ușor absorbit de rădăcinile grâului și porumbului. Se acumulează în cereale și poate persista în făină.

- TNT (Trinitrotoluen): Deși mai puțin mobil decât RDX, prezența sa în sol a craterelor explozii inhibă creșterea plantelor și poate contamina recolta prin praf depus pe plante (contaminare la suprafață).

- Produse de degradare: În timp, acești explozibili se descompun în amine aromatice, care sunt adesea mai toxice sau mai persistente decât compușii originali.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## II. Contaminarea atmosferică și "ploaia acidă,,

Explozia unei singure rachete sau a unui obuz de artilerie eliberează cantități masive de oxizi de azot

- Acid azotic ( $\text{HNO}_3$ ): Oxizii de azot reacționează cu umiditatea atmosferică pentru a forma acid azotic, care cade sub formă de ploaie acidă. Aceste precipitații provoacă o creștere bruscă a conținutului de nitrați și nitriți din solul superior și suprafețele frunzelor, perturbând metabolismul azotului plantei și ducând la acumularea anormală de nitrați în cerealele recoltate.

## III. Degradarea nutrițională (Paradoxul azotului)

Războiul nu aduce doar compuși toxici; De asemenea, provoacă o "foamete de azot" controlată care modifică compoziția produselor derivate.

Scăderea proteinelor: Din cauza distrugerii infrastructurii de producție a îngrășămintelor (de exemplu, uzina Azovstal sau fabricile din zonele ocupate), culturile nu mai primesc fertilizarea necesară. Cerealele rezultate au un conținut semnificativ mai scăzut de proteine și azot. Acest lucru afectează calitatea coacerii (făină cu gluten slab) și valoarea nutrițională a produselor derivate





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



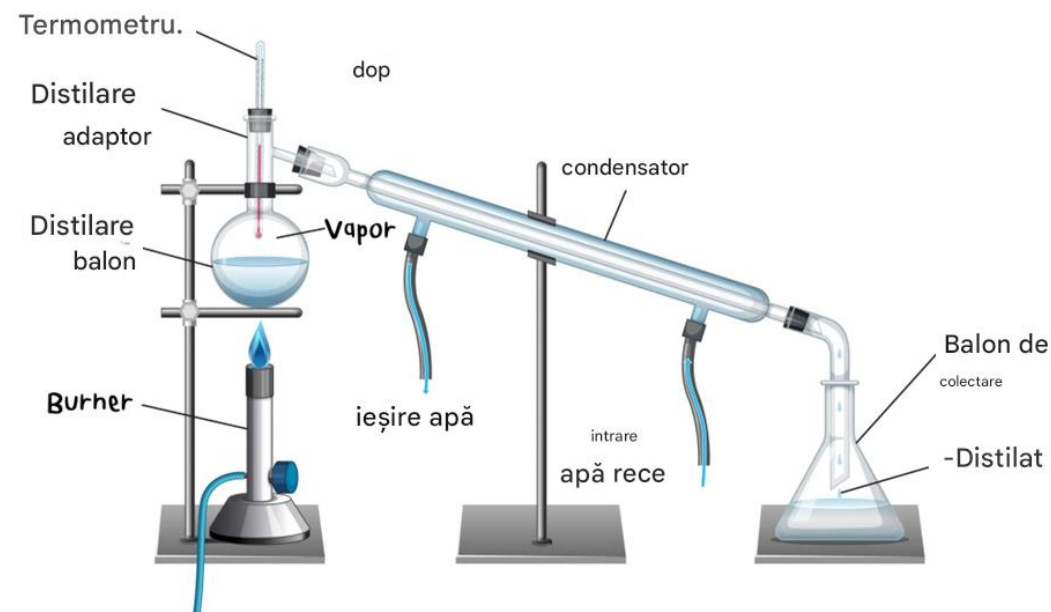
## Metode de detectare a compușilor de azot<sup>1</sup>.

### Metoda Kjeldahl (azot total)

Metoda Kjeldahl este metoda clasică pentru determinarea conținutului total de azot al unei probe, care este apoi folosită pentru a estima conținutul de proteine. Deși măsoară tot azotul organic și anorganic (cu excepția unor inele și azot din compușii azotici), un conținut total anormal de ridicat de azot care nu corespunde nivelurilor așteptate de proteine poate fi un semn de avertizare de contaminare (e.g., if a non-protein nitrogen compound such as melamine is present).

**Principle:** The sample is digested with concentrated sulfuric acid in the presence of a catalyst to convert all nitrogen into ammonium sulfate. The ammonium is then liberated as ammonia via distillation with a strong base, collected in an acidic solution, and quantified by titration.

## Distilare





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### Protocolul metodei Kjeldahl-

- 1. *Prepararea probelor: Cerealele sunt măcinate până la o dimensiune fină a particulelor (aprox. 0.5-1.0.mm) pentru a asigura omogenitatea. Exact 1-2 g din probă sunt cântărite (în funcție de conținutul estimat de proteine) și introduse în sticla de digestie.*

- 2. *Digestie (mineralizare): Această etapă transformă azotul organic în sulfat de amoniu ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ): Adaugă 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat și un catalizator (de obicei un comprimat de sulfat de cupru sau seleniu). Începe cu o temperatură joasă pentru a controla spuma (caramelizarea amidonului), apoi crește-o treptat până la aproximativ  $370-400^\circ\text{C}$ . Digestia este completă atunci când soluția devine clară și de culoare albastru-verzuie deschisă. Fierbe încă 30-60 de minute pentru a asigura digestia completă.*

- 3. *Distilația: După răcire, digestia este diluată cu apă distilată... Se adaugă o soluție concentrată de NaOH (40-45%) pentru a elibera amoniac sub formă gazoasă:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ . Amoniacul este distilat cu abur și colectat într-un vas receptor care conține un volum cunoscut de acid boric ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) sau acid puternic ( $\text{HCl}$  sau  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )*





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- 4. **Titrare:** Dacă s-a folosit acid boric, titrează direct cu HCl sau H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> până când indicatorul își schimbă culoarea (de la verde la roz/violet). Dacă s-a folosit metoda de titrare inversă, titrează excesul de acid cu NaOH.

- 5. **Calcul:** Rezultatul final se obține prin calcularea procentului de azot, care este apoi convertit în proteină brută folosind un factor de conversie specific pentru cereale.

- **Calculul procentului de azot (N%):**

$$\%N = \frac{(V_{\text{blank}} - V_{\text{sample}}) \times M \times 1.4007}{m}$$

Unde: V<sub>blank</sub> - volumul de NaOH folosit pentru proba de control (ml).

V<sub>sample</sub> - volumul de NaOH folosit pentru proba de cereale (ml).

M - Molaritatea reală a soluției NaOH

1.4007 - Factorul derivat din masa atomică a azotului (14,007) a corelat cu unitățile de măsură.

m - Greutatea probei de cereale în grame (g).

- **Calculul proteinei brute (%P):**

$$\%Proteine = \%N \times F$$

Factori de conversie comuni(F):

5.70 – pentru grâu și făină de grâu (cel mai frecvent folosită în industria măcinării)

6.25 – pentru porumb, orez, ovăz și majoritatea celorlalte cereale sau furaje

5.83 – pentru orz

**Titration**

**5. Calculation**

Kjeldahl Results for Wheat Flour

%N = ((V<sub>blank</sub> - sample) \* M \* 1.4007) / w

Sample ID	V, Blank (ml)		Weight (g Protein)		Conversion Factor
	V <sub>blank</sub> (ml)	V <sub>sample</sub> (ml)	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	
Control	11	10	10	10	
1	11	10	10	10	
2	11	10	10	10	
3	11	10	10	10	
4	11	10	10	10	
5	11	10	10	10	
6	11	10	10	10	
7	11	10	10	10	
8	11	10	10	10	
9	11	10	10	10	
10	11	10	10	10	
11	11	10	10	10	
12	11	10	10	10	
13	11	10	10	10	
14	11	10	10	10	
15	11	10	10	10	
16	11	10	10	10	
17	11	10	10	10	
18	11	10	10	10	
19	11	10	10	10	
20	11	10	10	10	
21	11	10	10	10	
22	11	10	10	10	
23	11	10	10	10	
24	11	10	10	10	
25	11	10	10	10	

Conversion Factor

- Wheat/Flour: 5.70
- Corn/Rice: 6.25
- Barley: 5.83



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană

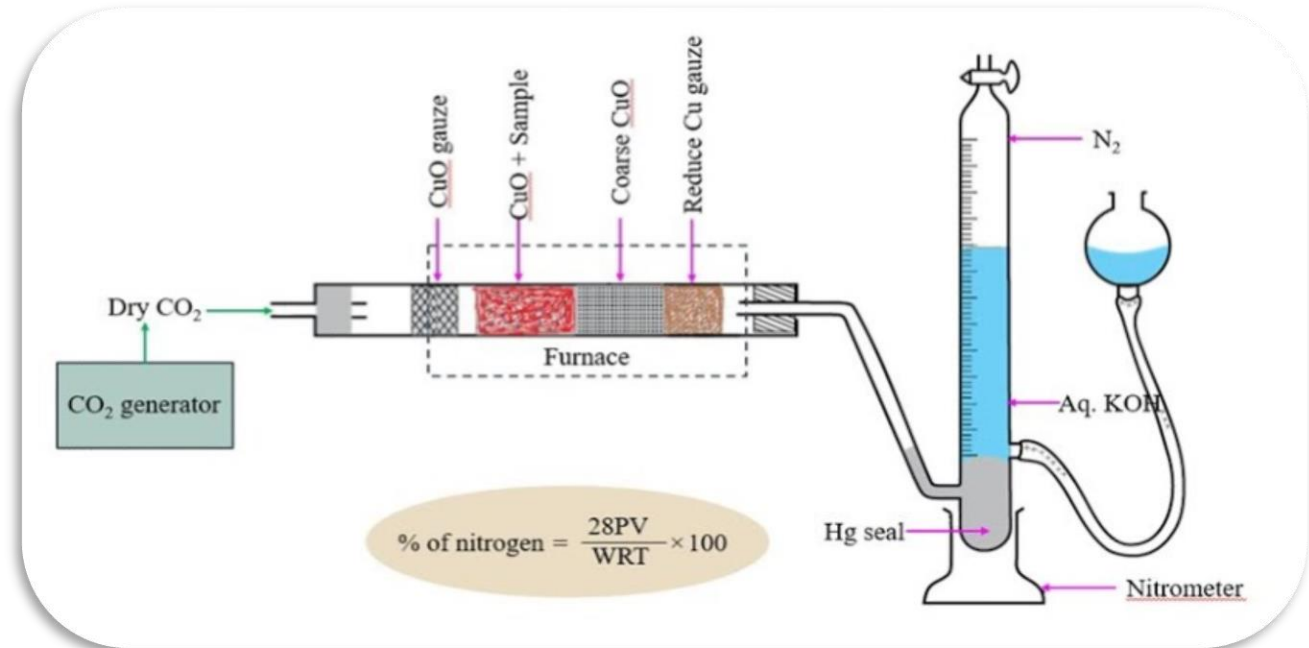


## 2. Dumas Method

Metoda Dumas reprezintă o alternativă modernă, automată și rapidă la metoda tradițională Kjeldahl pentru determinarea conținutului total de azot în probele organice (alimente, furaje, soluri).

Procesul se bazează pe conversia întregului azot dintr-o probă în formă gazoasă prin oxidare completă.

1. *Combustie (oxidare): Proba este arsă într-un cuptor la temperaturi foarte ridicate (de obicei între 800 și 1000°C) într-o atmosferă îmbogățită cu oxigen. Toate elementele sunt transformate în gaze: carbonul devine  $\text{CO}_2$ , Hidrogenul devine  $\text{H}_2\text{O}$  iar azotul devine  $\text{N}_x\text{O}_y$  (oxizi de azot) și  $\text{N}_2$*





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



*2. Reducere: Gazele rezultate trec peste un strat de cupru fierbinte. Aici, oxizii de azot sunt reduși la azot molecular.*

*3. Purificare (Captarea produsului secundar): Amestecul de gaze trece prin coloane de absorbție care elimină apa și dioxidul de carbon, lăsând doar azotul și gazul purtător (de obicei heliu sau argon).*

*4. Detecție (TCD): Azotul pur este măsurat folosind un detector de conductivitate termică (TCD). Semnalul electric generat este convertit direct într-un procent de azot*





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Avantaje și limitări

**Avantaje:** Dincolo de viteza sa, metoda Dumas elimină necesitatea acizilor corozivi și a bazelor puternice. Este extrem de precis pentru eșantioane omogene și permite un debit zilnic ridicat de eșantioane.

**Limitări:** Costul instrumentului este semnificativ mai mare decât cel al unui sistem de distilare. De asemenea, necesită o pregătire riguroasă a probei (măcinare fină), deoarece cantitatea de probă analizată este de obicei mică (miligrame).

## Calculul proteinelor:

Indiferent de metodă, odată ce procentajul de azot (N%) este determinat, conținutul de proteine brute este calculat folosind un factor de conversie specific produsului (de exemplu, 6,25 pentru majoritatea alimentelor):

$$\text{Proteine (\%)} = \%N \times F$$





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### 3. Metode spectrofotometrice (nitrați și nitriți)

Aceste metode sunt specifice și extrem de sensibile pentru măsurarea nitraților ( $\text{NO}_3^-$ ) și nitriților ( $\text{NO}_2^-$ ) Concentrații. Nitriții sunt deosebit de îngrijorători din cauza toxicității lor mai mari și a potențialului de a forma nitrosamine cancerigene.

**Nitrit:** Reacția Griess este cea mai comună metodă. Nitritul reacționează cu o amină aromatică primară (e.g., sulfanilamida) în condiții acide pentru a forma o sare de diazon. Această sare este apoi combinată cu un alt compus aromatic (de exemplu, N-(1-naftil)etilendiamină dihidroclorură sau NEDD) pentru a produce un colorant azo puternic colorat, care este măsurat cu un spectrofotometru UV-Vis la o anumită lungime de undă (de obicei în jur de 540 nm).

**Nitrați:** Nitrații în sine au o culoare slabă. Trebuie mai întâi redusă la nitrit (de exemplu, folosind reducerea coloanei de cadmiu) înainte de a aplica reacția Griess pentru cuantificare.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Protocolul de laborator

### Reactivi necesari:-

**Reactivul Griess A: 1% sulfanilamidă în 3% acid fosforic**

- Reagentul Griess B: 0,1% N-(1-naftil)etilendiamină diclorură (NEDD) în apă distilată.

- Standard pentru nitriți: soluții de nitrit de sodiu.

### Procedură:

- Pregătirea probei: Dacă proba este tulbure, filtrează-o sau centrifugează-o pentru a asigura claritatea.

- Reacție: - Adaugă 100  $\mu$ l din probă (sau standard) într-un puț de eprubetă sau microplacă. - Adăugați 100  $\mu$ l de reactiv A și incubați timp de 5–10 minute la temperatura camerei (protejați de lumină). Aceasta permite formarea sării de diazoniu. - Adăugați 100  $\mu$ l de reagent B. O culoare roz va apărea aproape imediat.

Incubație: Așteaptă încă 10 minute ca culoarea să se stabilizeze.

Măsurare: Măsoară absorbanta la 540 nm cu un spectrofotometru.

#### Sample Preparation



#### Reaction & Incubation



#### Measurement: 540 nm





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## Crearea curbei standard

- Pentru a găsi concentrația exactă de nitrit în proba dumneavoastră necunoscută, trebuie să o comparați cu valori cunoscute.

- Pregătește diluțiile: Pregătește o serie de standarde  $\text{NaNO}_2$  (de exemplu, 0, 1, 2, 5, 10, 20  $\mu\text{M}$ ).

- Măsurăți absorbanta: Rulați reacția Griess pe aceste standarde și înregistrați densitatea optică (OD).

- Reprezintă graficul: Concentrația (axa x) vs. absorbția (axa y).

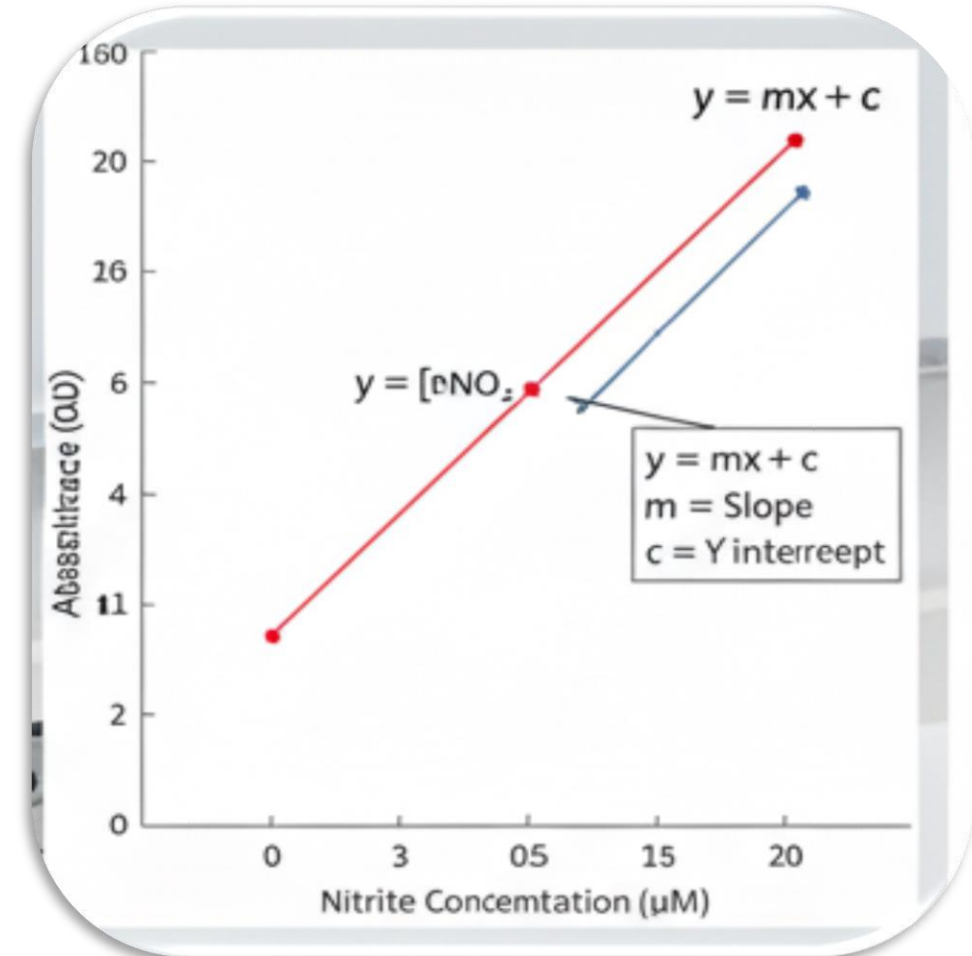
- Regresie liniară: Folosiți formula dreptei:

$$y = mx + c$$

y = Absorbanta măsurată

x = Concentrația de nitriți

m = Panta liniei





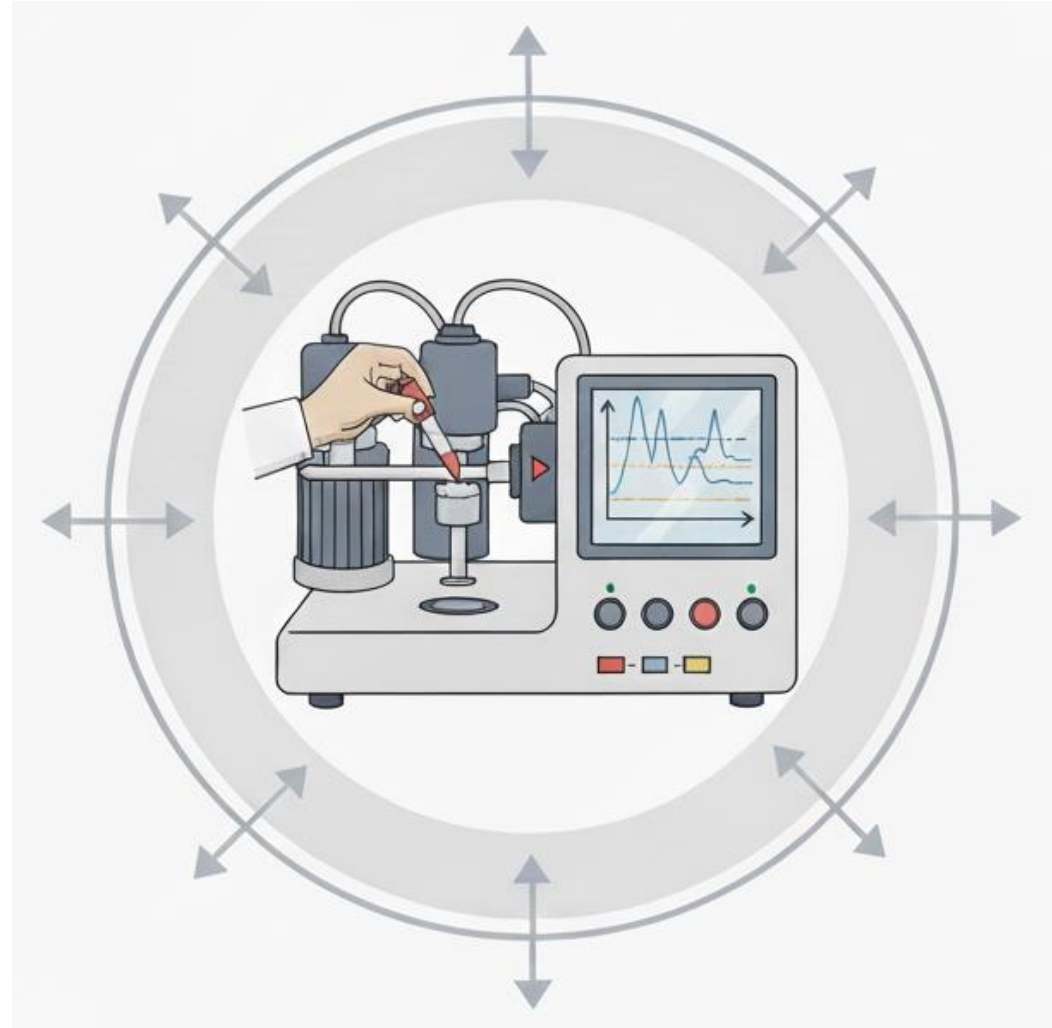
Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



#### 4. Metode cromatografice (contaminanți specifici)

Pentru detectarea extrem de specifică și precisă a contaminanților cu azot non-proteinic, cum ar fi melamina, metoda recomandată este cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC).

- **Principiu:** Extractul de probă este separat în funcție de afinitățile diferențiale ale componentelor față de o fază staționară și una mobilă.
- **Detecție:** Componentele separate sunt cuantificate folosind un detector foarte sensibil, adesea un detector UV sau un spectrometru de masă (MS).
  - o **HPLC-UV:** Folosit pentru detectarea melaminei, adesea în jur de 230 nm.
  - o **HPLC-MS/MS:** Oferă cea mai mare sensibilitate și confirmare, acționând ca standardul de aur pentru confirmarea prezenței și concentrației unor contaminanți specifici, cum ar fi melamina.





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană

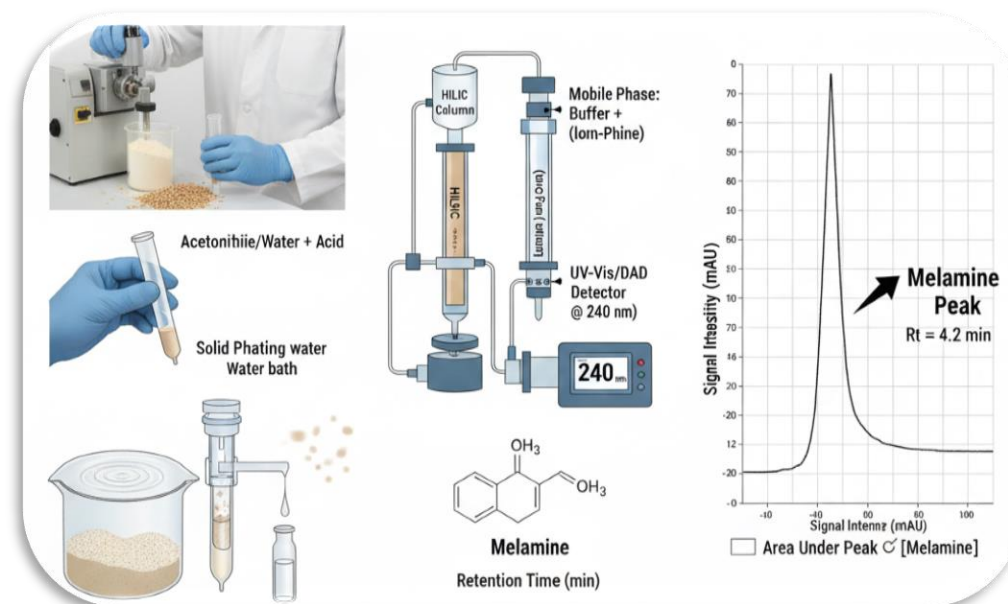


### Exemplu: Detectarea melaminei în cereale prin HPLC

- **Prepararea probei (extracție):** Deoarece cerealele conțin proteine, grăsimi și carbohidrați care pot interfera cu coloana HPLC, este necesar un pas riguros de extracție. Proba de cereale este măcinată până la o pulbere fină. Un amestec de acetonitril și apă (adesea cu o cantitate mică de acid, cum ar fi acid tricloroacetic sau dietilamină) este adăugat în probă. Amestecul este sonicat pentru a asigura dizolvarea melaminei în solvent. Extractul este filtrat și adesea trecut printr-un cartuș de extracție în fază solidă (SPE) (de obicei o rășină schimbătoare cationică) pentru a concentra melamina și a elimina impuritățile.

- **Condiții de operare HPLC:** Melamina este un compus polar, astfel încât este de obicei analizată folosind HPLC în fază inversă sau HILIC (Cromatografia lichidă cu interacțiune hidrofilă). Coloană: O coloană C18 este comună, dar cromatografia cu perechi de ioni sau coloanele HILIC oferă o retenție mai bună pentru molecula de melamină foarte polară. Faza mobilă: De obicei un amestec între un tampon (de exemplu, acetat de amoniu sau tampon de fosfat) și un solvent organic precum acetonitrilul. Detecție: Melamina are o absorbție puternică la UV. Este de obicei detectat folosind un detector UV-Vis sau un detector cu diode (DAD) la o lungime de undă de 240 nm.

- **Procesul de cromatografie:** Injectarea: Un volum mic (de exemplu, 20μl) din extractul curățat este injectat în sistem. Separare: Pe măsură ce faza mobilă transportă proba prin coloană, melamina interacționează cu faza staționară. Datorită proprietăților sale chimice specifice, iese din coloană la un moment specific, cunoscut sub numele de Timp de Retenție (Rt). Detecție: Pe măsură ce melamina trece prin detectorul UV, produce un "vârf" pe cromatogramă.



- **Analiză calitativă și cantitativă**

- **Identificare (Calitativă):** Prezența melaminei este confirmată dacă un vârf apare în același timp de retenție cu un standard cunoscut de melamină.

- **Cuantificare (cantitativă):** Aria sub vârf este proporțională cu concentrația. Prin rularea unei serii de standarde, se creează o curbă de calibrare.



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## 5. Metode rapide de screening

Pentru screening rapid, la fața locului sau cu debit ridicat, se folosesc adesea metode mai simple:

- Benzi de testare/kituri: Acestea folosesc reacții colorimetrice similare cu reacția Griess, permițând un rezultat semi-cantitativ sau calitativ (prezență/absență) pentru nitrați/nitriți.
  - Spectroscopie în infraroșu apropiat (NIRS): este prima linie de apărare la silozurile și silozurile de cereale. Măsoară energia vibrațională a legăturilor N-H.
- O tehnică extrem de rapidă și nedistructivă care măsoară azotul/proteina totală prin analizarea absorbției luminii în infraroșu apropiat. Deși nu măsoară direct contaminanții, abaterile bruște de la corelațiile așteptate proteină-NIRS pot indica adulterarea. În timp ce NIRS este calibrat pentru proteine, software-ul modern folosește "Recunoașterea Tiparelor" sau "Screening Adulterant". Dacă spectrul NIRS al unui transport de grâu nu corespunde cu "amprenta" standard a proteinei de grâu, acesta marchează proba pentru teste suplimentare de laborator (HPLC).





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană

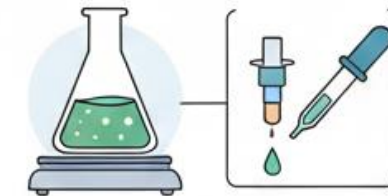


## 6. Cromatografie în Gaze cu Detector de Captare a Electronilor (GC-ECD)

- este o metodă extrem de sensibilă pentru detectarea explozibililor nitro-aromatici (TNT) și nitro-aminici (RDX) în cereale. ECD este în mod special eficient aici deoarece este extrem de sensibil la grupările funcționale electronegative, cum ar fi grupările nitro găsite în acești contaminanți.

-*Prepararea probei (extracție):* Cerealele sunt matrici complexe (grăsimi, fibre, proteine), astfel că extracția trebuie să fie precisă pentru a evita blocarea coloanei de GC. Granulele sunt măcinate într-o pulbere fină. Acetonitrilul sau metanolul este folosit de obicei pentru a extrage RDX și TNT din făina cerealelor. Extractul brut este trecut printr-un cartuș de extracție în fază solidă (SPE) (adesea Florisil sau C18) pentru a elimina lipidele și pigmentii. Solventul curățat este evaporat sub un jet de azot pentru a concentra analiți înainte de injectare

## 1. Sample Preparation & Extraction



Methanol/Actone Extract



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



- *Configurarea instrumentală GC-ECD: Deoarece explozibilii sunt termic instabili, setările GC trebuie controlate cu atenție pentru a preveni descompunerea moleculelor în injector sau coloană.*

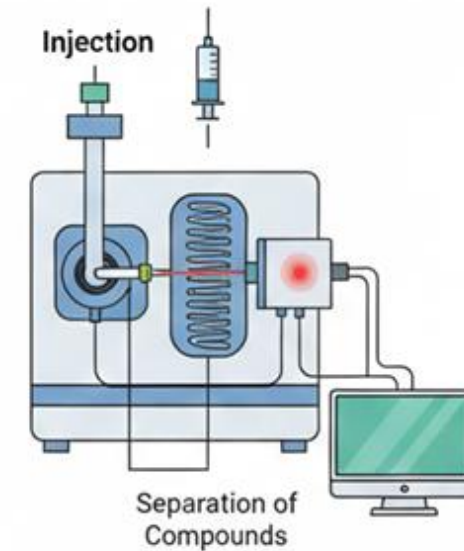
Gaz purtător: Azot sau heliu de înaltă puritate.

Coloană: O coloană capilară cu o fază staționară nepolară sau medi-polară (de exemplu, DB-5 sau DB-17).

Injector: De obicei un "Cold On-Column" sau "Vaporizator de Temperatură Programat (PTV)" pentru a proteja TNT/RDX de degradarea termică.

Detector (ECD): Conține o sursă radioactivă (de obicei  $^{63}\text{Ni}$ ) care emite electroni. Când nitro-compușii electronegativi trec prin el, "capturează" acești electroni, reducând curentul și creând un semnal măsurabil (vârf).

## 2. GC-ECD Analysis



Electron Capture  
Detector ECD



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



### - GC-ECD Procedură analitică

**Calibrare:** Se injectează un amestec standard care conține concentrații cunoscute de RDX și TNT pentru a stabili timpii de retenție (Rt) și un factor de răspuns.

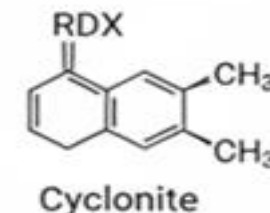
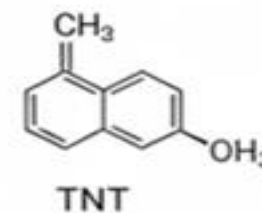
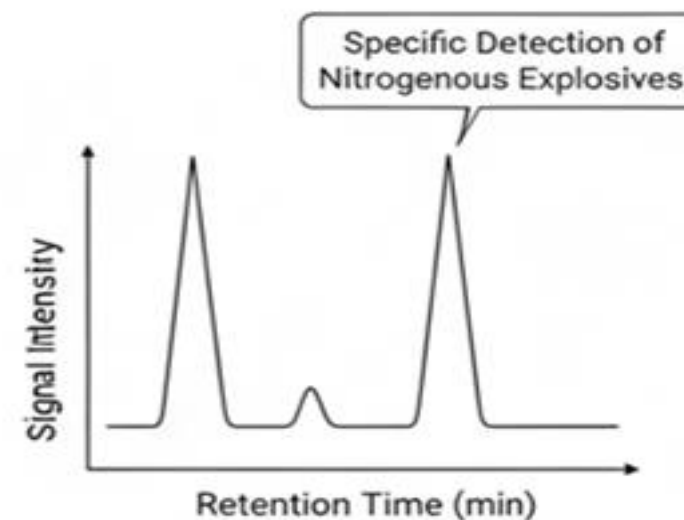
**Injecție:** Extractul de cereale (1-2  $\mu$ l) "este injectat".

**Separare:** Pe măsură ce temperatura cuptorului crește, compușii migrează prin coloană. TNT eluează de obicei înainte de RDX din cauza punctului de fierbere mai scăzut și a polarității diferite.

**Cuantificare:** Aria vârfurilor rezultate este comparată cu o curbă standard.

Metode mai moderne pentru detectarea TNT și RDX: LC-MS/MS (Cromatografie lichidă-Spectrometrie de masă tandem), GC-IMS (Cromatografie gazoasă-spectrometrie de mobilitate ionică) sau Spectrometrie de masă de înaltă rezoluție (HRMS)

### 3. Chromatogram & Detection





Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## BIBLIOGRAFIE

- Albero, B., Tadeo, J. L., & Pérez, R. A. (2020). Determination of emerging contaminants in cereals by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Frontiers in chemistry*, 8, 571668.
- Caporaso, N., Whitworth, M. B., & Fisk, I. D. (2018). Near-Infrared spectroscopy and hyperspectral imaging for non-destructive quality assessment of cereal grains. *Applied spectroscopy reviews*, 53(8), 667-687.
- Delwiche, S. R. (2016). Advances in the identification of adulterated cereals and cereal products. In *Advances in food authenticity testing* (pp. 491-518). Woodhead Publishing.
- Gao, K., & Chen, B. (2025). The application of advanced analytical techniques in ensuring quality, nutrition, and safety of cereal-based food. *Advances in Food and Nutrition Research*, 117, 265-302.
- Ma, C., Nie, H., Liu, L. X., Wang, F. R., Chen, Y., Zhang, W., & Liu, Y. G. (2024). Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) technique and its recent applications in grain research. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 104(15), 9093-9101.



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



## BIBLIOGRAFIE

- Miller, E. L., Bimbo, A. P., Barlow, S. M., Sheridan, B., Burks, L. B. W., & Collaborators: Barrins T Bassompierre M Brodin A Brunsgaard G Henry M Burks LB Butler BH Ellefson W Gulden J Henriksen J Jin LN Louviere E Opdebeeck J Pirozzola P Schulze CW Soffia EO Sorensen HO Zaldivar J. (2007). Repeatability and reproducibility of determination of the nitrogen content of fishmeal by the combustion (Dumas) method and comparison with the Kjeldahl method: interlaboratory study. *Journal of AOAC International*, 90(1), 6-20.
- Pisanello, D. (2014). EU regulations on chemicals in foods. In *Chemistry of foods: EU legal and regulatory approaches* (pp. 15-77). Cham: Springer International Publishing.
- Solokha, M., Demyanyuk, O., Symochko, L., Mazur, S., Vynokurova, N., Sementsova, K., & Mariychuk, R. (2024). Soil degradation and contamination due to armed conflict in Ukraine. *Land*, 13(10), 1614.
- Walsh, M. E. (2001). Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector. *Talanta*, 54(3), 427-438.
-



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



# CAPITOLUL 6.

## CONCLUZII



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



Detectarea și cuantificarea contaminanților din cereale și produse conexe reprezintă o componentă fundamentală a strategiilor moderne de siguranță alimentară. Pe măsură ce sistemele alimentare globale devin tot mai interconectate, nevoia unor abordări analitice robuste, fiabile și armonizate este mai mare ca niciodată. Acest capitol a prezentat principalele principii, metodologiile și instrumentele analitice folosite pentru a identifica atât contaminanții chimici, cât și cei fizici, cu accent pe oligoelemente (metale grele) și reziduurile de pesticide — două grupuri majore de pericole care pot afecta direct sănătatea consumatorilor.

O concluzie cheie care reiese din această prezentare generală este rolul central al procedurilor riguroase de eșantionare și al pregătirii adecvate a probelor. Deoarece cerealele și produsele derivate sunt matrici eterogene, eșantionarea rămâne un factor esențial pentru fiabilitatea rezultatelor analitice. Omogenizarea corectă, controlul contaminării și tehnici validate de pregătire, precum digestia asistată cu microunde pentru metale sau extracția cu solvenți și curățarea pesticidelor - asigură că procesul analitic începe pe o bază solidă.

Un al doilea element esențial este selecția și optimizarea metodei analitice. Tehnici moderne precum ICP-MS, ICP-OES, AAS, GC-MS, LC-MS/MS și instrumente de screening de înaltă performanță oferă sensibilitate, specificitate și acuratețe ridicate. Aplicarea lor de succes depinde de strategii adecvate de calibrare, controale de calitate și atenuarea efectelor matriciale. Capitolul a evidențiat diferite abordări de calibrare, inclusiv calibrarea externă, standardele interne și metodele de adunare standard — fiecare adaptată constrângerilor analitice specifice și caracteristicilor matricei.



Cofinanțat de  
Uniunea Europeană



La fel de importantă este respectarea legislației europene și internaționale. Selecția metodelor, criteriile de performanță și interpretarea rezultatelor trebuie să respecte cadrele de reglementare care stabilesc niveluri maxime de reziduuri (MRL-uri), limite maxime (ML) și standarde de performanță validate. Aceste reglementări asigură comparabilitatea datelor și susțin evaluarea riscurilor, programele de monitorizare și inițiativele de protecție a consumatorilor.

În concluzie, detectarea și cuantificarea contaminanților din cereale necesită o combinație de expertiză științifică, instrumentație fiabilă, asigurare a calității și conștientizare reglementară. Prin stăpânirea acestor metodologii, profesioniștii și studenții implicați în știința și siguranța alimentelor alimentare sunt mai bine pregătiți să asigure integritatea alimentelor pe bază de cereale și să contribuie la un sistem alimentar mai sigur și mai sustenabil.