



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
Universitatea POLITEHNICA din București
Școala Doctorală de
Inginerie Industrială și Robotică

M.Sc.Ing.Ovidiu Mărculescu

TEZĂ DE DOCTORAT
(Rezumat)

OPTIMIZAREA
MANAGEMENTULUI CALITĂȚII
ÎN TESTAREA PRODUSELOR
AGROALIMENTARE

Conducător științific

Prof.Univ.Habil.Dr.Ing.Ec.Mat. Augustin SEMENESCU

- 2024 -

Cuprins

Introducere	2
Capitolul 1. Noțiuni introductive privind managementul calității în industria alimentară	3
Capitolul 2. Dezvoltarea sistemului de calitate specific producătorilor de MRC.....	5
Capitolul 3. Concluzii privind stadiul actual al managementului calității în industria alimentară.....	7
Capitolul 4. Direcțiile, obiectivul principal și metodologia de cercetare-dezvoltare a unor noi materiale de referință din domeniul agroalimentar	8
Capitolul 5. Experimentări privind producerea și evaluarea calității materialului de referință.....	8
Capitolul 6. Experimentări privind stabilitatea materialului de referință MR001F-IBA	11
Capitolul 7. Analiza factorilor de risc cu impact în cadrul dezvoltării și producției materialelor de referință	16
Capitolul 8. Dezvoltarea materialului de referință din pesmet pentru conținutul de acrilamidei.	31
Capitolul 9. Concluzii finale și contribuții principale la „Optimizarea managementului calității în testarea produselor agroalimentare”	37
Bibliografie Selectivă.....	39

Introducere

În contextul actual al industriei agroalimentare, testarea produselor devine esențială din cauza creșterii fenomenelor negative precum contaminarea, falsificarea și deteriorarea produselor. Pe lângă aceste provocări, reglementările stricte impuse de autoritățile de reglementare au ca scop combaterea acestor activități dăunătoare și asigurarea standardelor de calitate și siguranță alimentară pentru consumatori. Aceste măsuri sunt necesare pentru a menține normele de sănătate publică și încrederea consumatorilor în integritatea produselor alimentare disponibile pe piață.

Evoluția continuă a testelor de laborator este esențială pentru a răspunde cerințelor tot mai stringente ale industriei agroalimentare și pentru a facilita detectarea corectă și rapidă a contaminanților, reziduurilor de pesticide, aditivilor și altor substanțe chimice periculoase. Pe măsură ce complexitatea și volumul testelor efectuate în laboratoarele de încercări și analitice cresc, este fundamental să se demonstreze și să se mențină încrederea în rezultatele obținute.

În acest context, materialele de referință joacă un rol crucial, asigurând calibrarea corectă a echipamentelor de măsură și validarea metodologiilor analitice. Materialele de referință precise și fiabile permit laboratorului să efectueze teste comparabile și reproductibile, garantând astfel acuratețea și fiabilitatea rezultatelor.

Materialele de referință reprezintă pilonii fundamentali în procesul de testare a produselor agroalimentare și în sistemele de management al calității. Aceste materiale, definite ca fiind substanțe sau materiale certificate care servesc drept puncte de referință pentru compararea și evaluarea calității și performanței analizelor, joacă un rol crucial în asigurarea preciziei și fiabilității rezultatelor testelor alimentare.

Pentru dezvoltarea materialelor de referință este necesară crearea unui sistem de management al calității conform ISO 17034, acesta fiind un proces complex și riguros, dar esențial pentru dezvoltarea materialelor de referință de înaltă calitate. ISO 17034 definește cerințele necesare pentru a demonstra capacitatea și competențele producătorilor de materiale de referință, asigurând astfel, că aceste materiale sunt adecvate pentru utilizarea lor în calibrarea instrumentelor, validarea metodologiilor analitice și controlul calității în laboratoare.

Implementarea acestui standard implică documentarea și monitorizarea proceselor de producție, efectuarea de verificări riguroase și menținerea trasabilității materialelor de referință la standardele naționale și internaționale. Respectarea ISO 17034 este crucială pentru a garanta acuratețea, fiabilitatea și reproductibilitatea rezultatelor analitice, consolidând astfel încrederea în materialele de referință produse.

Într-un mediu caracterizat de avansul tehnologic rapid și de un ritm accelerat al inovației în industria alimentară, dezvoltarea și utilizarea materialelor de referință devine din ce în ce mai necesară. Acest avans tehnologic își pune amprenta asupra diversificării produselor alimentare și a proceselor de producție, necesitând adaptarea continuă a metodelor de testare și certificare pentru a asigura calitatea și siguranța acestora.

Capitolul 1. Noțiuni introductive privind managementul calității în industria alimentară

Managementul calității în industria alimentară este vital pentru asigurarea conformității produselor cu standardele de siguranță și satisfacerea așteptărilor consumatorilor. Implementarea măsurilor de control al calității a evoluat semnificativ, implicând teste avansate și măsurători precise pe parcursul întregului proces de producție pentru a garanta uniformitatea calității produselor. Legislația de reglementare, precum Food Safety Modernization Act (FSMA), a promovat adoptarea unor sisteme riguroase de management al calității, contribuind la minimizarea riscurilor alimentare și contaminării.

Integrarea principiilor Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP) în sistemele moderne de management al calității a devenit o practică standard, asigurând gestionarea riscurilor potențiale în fiecare etapă a producției. Această abordare este susținută de tehnici de lean manufacturing, care se concentrează pe reducerea deșeurilor și îmbunătățirea eficienței operaționale, menținând în același timp standarde înalte de calitate.

Incidentele majore privind falsificarea produselor alimentare au determinat elaborarea unor reglementări stricte pentru prevenirea fraudei alimentare, cum ar fi Rezoluția Parlamentului European din 2013. Parlamentul a solicitat Comisiei Europene să abordeze fraudă alimentară cu rigurozitate și să adopte măsuri pentru prevenirea și combaterea acesteia.

În acest context, European Strategy Forum on Research Infrastructures (ESFRI) joacă un rol esențial în elaborarea de politici privind infrastructura de cercetare din Europa, alocând fonduri considerabile pentru dezvoltarea proiectelor de cercetare în domeniul siguranței alimentare.

Reglementările în domeniul calității testării produselor alimentare reprezintă pilonii esențiali pentru asigurarea integrității și siguranței alimentelor consumate la nivel global. Aceste reglementări sunt stabilite și aplicate de diverse organisme naționale și internaționale, având ca scop principal protejarea sănătății publice și menținerea unor standarde ridicate de calitate în industria alimentară.

Un exemplu notabil îl constituie Codex Alimentarius, creat sub egida Organizației pentru Alimentație și Agricultură și a Organizației Mondiale a Sănătății. Codex Alimentarius furnizează un set de standarde și orientări care vizează siguranța și calitatea alimentelor, facilitând comerțul internațional echitabil și protejarea sănătății consumatorilor.

Reglementările în domeniul siguranței alimentare au fost adoptate la insistențele celor interesați de rezolvarea punctuală a unor probleme. De exemplu, Congresul american a adoptat în anul 1906 „Actul alimentelor pure”, iar ulterior a fost revizuit prin „Legea Federală pentru Alimentație, Medicamente și Cosmetice”.

La nivel european, în anul 1860, Parlamentul britanic a aprobat Actul asupra impurificării alimentelor și băuturilor.

Standardele ISO sunt documente stabilite prin consens și aprobate de organisme recunoscute, care asigură reguli, linii directe sau caracteristici pentru activități sau rezultate ale acestora, cu scopul de a obține performanță într-un anumit context. Standardizarea cerințelor specifice este necesară pentru stabilirea gradului de conformitate al produsului.

Organizația Internațională de Standardizare (ISO) joacă un rol important în elaborarea și promovarea standardelor internaționale. Standardele ISO ajută la realizarea uniformă a activităților de verificare a conformității în întreaga industrie și lume. Rapoartele de testare și certificatele rezultate din activitatea operatorilor acreditați pot fi recunoscute reciproc între țări fără a necesita teste suplimentare, contribuind astfel la îmbunătățirea comerțului internațional.

Consumatorii din țările industrializate prezintă cerințe ridicate pentru produse alimentare de calitate superioară și constantă. Pentru a aborda aceste provocări, companiile implementează global sisteme standardizate de asigurare a calității, menite să îmbunătățească atât calitatea, cât și siguranța produselor și proceselor de producție.

Exigențele legislative din domeniul siguranței alimentelor și al testării calității produselor agroalimentare duc la creșterea cererii de produse și servicii specifice activității. Laboratoarele de testare acreditate conform standardului ISO 17025 sunt obligate să își dovedească competența prin declararea incertitudinii de măsurare și prin teste interlaboratoare.

În ultimii ani, Uniunea Europeană a derulat o activitate intensă pentru dezvoltarea instrumentelor specifice implementării siguranței alimentare. Din anul 2000 până în prezent, UE a emis regulamente în domeniu, unul dintre primele fiind Regulamentul (CE) 178/2002.

În anul 2016, Organizația Internațională pentru Standardizare a publicat standardul ISO 17034:2016, care înlocuiește Ghidul ISO 35:2009. Standardul ISO 17034:2016 permite alinierea la edițiile recente ale standardelor pentru evaluarea conformității, cum ar fi ISO 17025 (calitate generală de laborator) și ISO 17043 (testarea competenței).

Standardul ISO 17025 permite laboratoarelor să evedențieze competența și capacitatea de a produce rezultate valide, consolidând încrederea în activitățile lor pe plan național și internațional, facilitând astfel recunoașterea rezultatelor între diferite state.

Creșterea cantității de produse alimentare falsificate și consecințele asupra sănătății umane au determinat înființarea, în 2018, a Knowledge Centre for Food Fraud and Quality de către Comisia Europeană. Acesta susține inovarea în tehnicile de testare, prin dezvoltarea și standardizarea de metode noi și creșterea performanței de măsurare.[1]

Materialele de referință certificate distribuite de JRC oferă laboratoarelor mijloace de validare a metodelor analitice și de evaluare a acurateței rezultatelor lor de măsurare. JRC a creat o gamă largă de materiale de referință pentru produsele alimentare, acoperind diverse combinații analit/matrice.

În concluzie, atât creșterea calității vieții, cât și buna funcționare a comerțului internațional depind de măsurători fiabile. În acest context, există o activitate intensă de armonizare a instrumentelor pentru evaluarea calității produselor alimentare în statele membre ale UE, creșterea performanței analitice și dezvoltarea de noi matrice alimentare utilizate ca material de referință certificat.[2]

Materialele de referință au aplicabilitate vastă în activitatea de testare, evaluarea calității rezultatelor obținute, calibrarea echipamentelor de analiză și validarea metodelor.

Capitolul 2. Dezvoltarea sistemului de calitate specific producătorilor de MRC

În anii 1830, transportul feroviar din SUA era afectat de accidente cauzate de deraierea trenurilor din cauza fracturării roților. Producătorii de fontă erau acuzați că nu furnizează materie primă de calitate, în timp ce aceștia susțineau că livrează fontă conform specificațiilor, dar era nevoie de un material de referință pentru calibrarea echipamentelor de laborator. Pentru a rezolva problema, producătorii au colaborat cu Biroul pentru Standarde, finanțând dezvoltarea primelor materiale de referință în 1906. Acestea au dus la creșterea calității materiei prime și la reducerea accidentelor, demonstrând importanța MRC în industrie.

Conform standardului ISO 17000:2004, verificarea conformității constă în demonstrarea faptului că cerințele specificate pentru sistem sunt respectate [3]. Aceste cerințe sunt menționate în actele normative, cum ar fi: reglementările, standardele și specificațiile tehnice.

Acreditarea este procesul de recunoaștere, prin auditarea de către terță parte, a îndeplinirii cerințelor referitoare la calitatea managerială și tehnică a standardelor ISO solicitate de entitatea evaluată pentru conformitate. Fiecare stat european are cel puțin un organism recunoscut la nivel național care efectuează evaluarea conformității. Aceste organisme sunt recunoscute și la nivel internațional, fiind membre ale Forumului Internațional de Acreditare (IAF).

Conform SR ISO 17034:2016, „Material de referință este un termen generic acordat unui material suficient de omogen și stabil referitor la una sau mai multe caracteristici specificate și stabilite a fi potrivite utilizării intenționate într-un proces de măsurare”. [4]

Caracteristicile pot fi cantitative sau calitative, iar utilizările ar putea include etalonarea sistemului de măsurare, evaluarea procedurii de măsurare, alocarea valorilor altor materiale și controlul calității.

Pentru acreditarea sistemului de calitate, conform standardului ISO 17034, trebuie elaborate următoarele documente:

- Politica de calitate detaliată în Manualul calității;
- Schema de proces pentru sistem, transpuse în diagrame de proces;
- Rapoarte de audit de terță parte privind îndeplinirea condițiilor de autorizare;
- Autorizările necesare funcționării conform reglementărilor aplicabile;
- Certificări ale competenței personalului pentru funcțiile îndeplinite (efectuate de către un furnizor de servicii acreditat conform standardului EN ISO/IEC 17024);
- Proceduri generale, operaționale, specifice, precum și instrucțiunile de lucru aferente procedurilor, toate dezvoltate conform standardului ISO 17034 (asimilată evaluării conformității produselor).

În concluzie, un sistem de management al calității acreditat conform cu un standard internațional ISO, trebuie să fie trasabil și procedurat.

Prin urmare, o activitate importantă în dezvoltarea SMC specifică producătorilor de MRC, așa cum este precizată în standardul internațional ISO 17034, este identificarea cerinței,

clasificarea ei, în sensul stabilirii grupei din care face parte (PG/ PO/ PS), codificarea și elaborarea documentelor.

Conform ISO 17034 sunt considerate esențiale pentru producătorii de materiale de referință, următoarele activități [5]:

- formularea și adoptarea de politici;
- dezvoltarea de metode de încercare/ etalonare/ măsurare, de procese și de proceduri;
- selecția și calificarea personalului tehnic;
- analiza comenzilor și contractelor;
- atribuirea sarcinilor în cadrul activităților planificate;
- eșantionare, testarea / etalonare/ măsurare/ examinare;
- analiza, aprobarea și decizia cu privire la rezultate;

Diagrama din figura 2.1 prezintă succesiunea etapelor în procesul de producție al materialului de referință (MR) conform standardului ISO 17034. Procesul inițiază cu planificarea proiectului, urmată de selecția și achiziția materiilor prime, precum și depozitarea

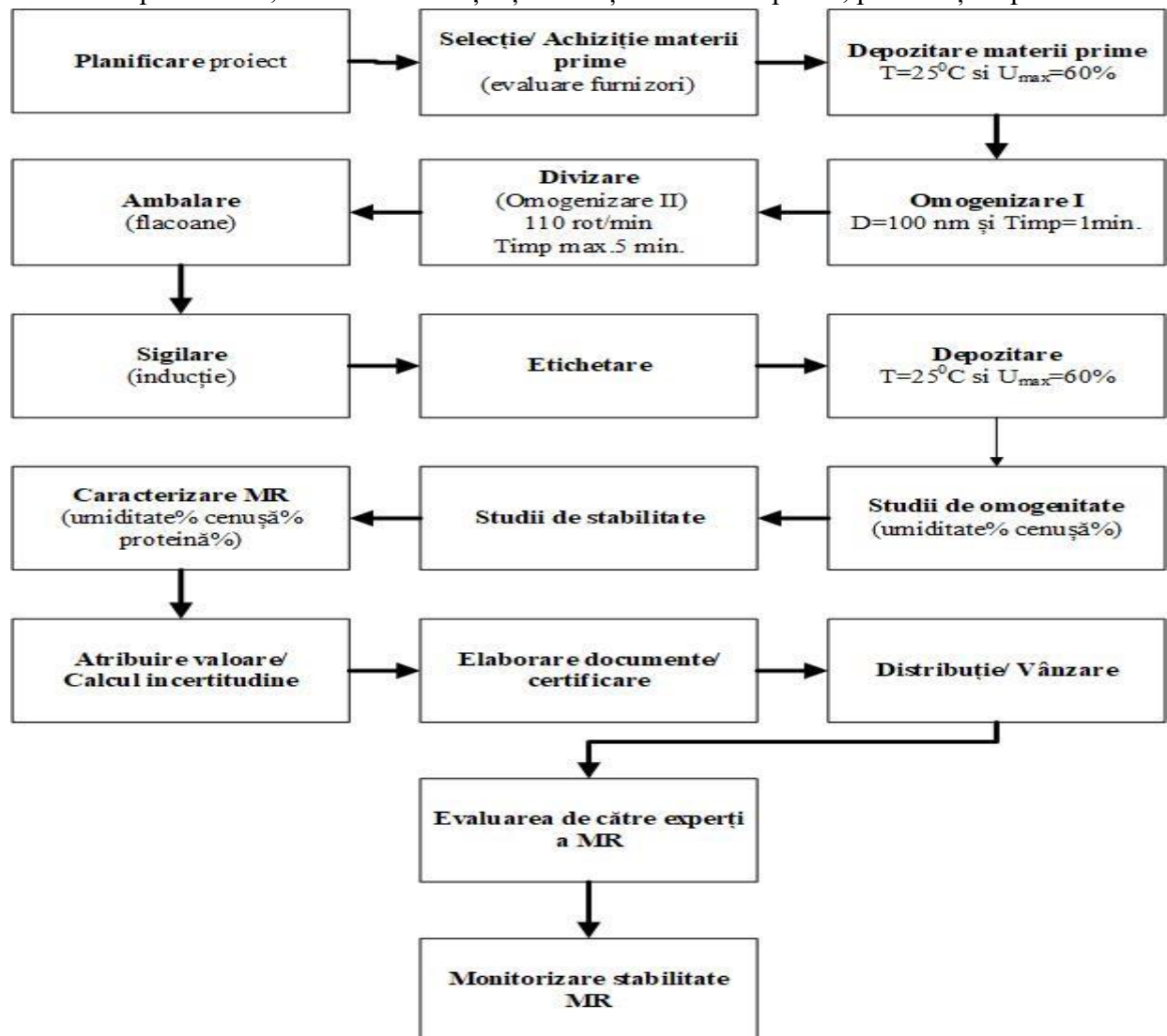


Fig. 2.1. Diagrama de procese pentru producerea MR, conform standardului ISO 17034

acestora în condiții controlate ($T=25^{\circ}\text{C}$, $U_{\text{max}}=60\%$). Urmează omogenizarea inițială ($D=100$ mm, timp=1 min), divizarea și omogenizarea secundară (110 rot/min, timp max=5 min). Etapele ulterioare includ ambalarea în flacoane, sigilarea prin inducție, etichetarea și depozitarea finală.

Pe lângă resursa umană necesară dezvoltării activității de producere a materialelor de referință, în conformitate cu cerința 7.5.2 din standardul ISO 17034, producătorul de MRC trebuie să asigure și resursele materiale, adică spațiile tehnologice și echipamentele necesare realizării produselor declarate în faza de acreditare.

Tehnologia a revoluționat sistemele de management al calității prin optimizarea proceselor de planificare, implementare și monitorizare a calității. Utilizarea soluțiilor tehnologice moderne permite organizațiilor să colecteze și să analizeze date mult mai rapid și cu o acuratețe sporită, reducând semnificativ erorile umane și asigurând trasabilitatea completă a informațiilor.

De asemenea, tehnologia sprijină deciziile bazate pe date, esențiale pentru îmbunătățirea continuă în cadrul SMC-urilor. Colectarea și interpretarea eficientă a datelor permite organizațiilor să identifice rapid deficiențele, să optimizeze procesele și să implementeze practici eficiente de îmbunătățire continuă.

Una dintre cele mai mari provocări în laboratoare pe care o poate rezolva digitalizarea este gestionarea eficientă a datelor. Creșterea digitalizării este motivată de mai mulți factori, precum transferul datelor rezultate din studiile realizate între laboratoarele, creșterea volumului de muncă și accentul pus pe integritatea datelor încă din etapele inițiale ale cercetării.[6]

În general, organizațiile folosesc software-ul Enterprise Resource Planning (ERP) sau alte sisteme software pentru procesarea comenzilor clienților, de la primirea lor până la finalizare. Un sistem de management al calității, poate integra cu ajutorul software-ului ERP majoritatea cerințelor.

Și în domeniul materialelor de referință au fost create software-uri care să susțină procesul de producție al acestora. Unul dintre ele este SoftCRM și a fost produs de National Institute of Organic and Pharmaceutical Chemistry, parte a Hellenic Research Foundation din Grecia.

SoftCRM este un software specializat dezvoltat pentru a facilita procesul de certificare a materialelor de referință certificate, acesta incluzând trei module principale: studiul de omogenitate, studiul de stabilitate și exercițiul de certificare.

SoftCRM oferă funcționalități avansate pentru manipularea și evaluarea datelor statistice, reducând riscul de erori prin facilitarea transmiterii electronice a datelor și automatizarea procesării acestora. Software-ul include teste statistice riguroase pentru detectarea valorilor aberante, evaluarea normalității datelor și analiza varianței, asigurând validitatea și acuratețea rezultatelor

Capitolul 3. Concluzii privind stadiul actual al managementului calității în industria alimentară

Analiza stadiului actual al managementului calității în industria alimentară evidențiază importanța optimizării acestuia pentru asigurarea conformității produselor și îmbunătățirea eficienței operaționale. Reglementările stricte impuse de autorități, precum cele privind igiena alimentară, controlul calității și gestionarea riscurilor, sunt esențiale pentru protejarea sănătății publice. Reglementările internaționale și europene, stabilite de organizații precum Codex Alimentarius, FAO și OMS, vizează menținerea unor standarde ridicate de siguranță și calitate a produselor alimentare.

Combaterea fraudei alimentare este crucială pentru asigurarea integrității produselor și protejarea consumatorilor. Frauda alimentară, care implică alterarea, substituirea sau manipularea produselor alimentare pentru obținerea de beneficii financiare necinstite, poate avea consecințe grave asupra sănătății publice. Măsurile stricte de monitorizare și control, utilizarea tehnologiilor avansate de testare și creșterea transparenței în lanțul de aprovizionare sunt esențiale pentru prevenirea și gestionarea acestei probleme. În plus, tendința crescândă a consumatorilor de a căuta produse alimentare sănătoase și de calitate înaltă a impus companiilor să respecte standarde stricte pentru a răspunde cerințelor pieței. Inițiativele internaționale precum SAFEFOODS, Food Quality Initiative și METROFOOD contribuie semnificativ la îmbunătățirea calității și siguranței alimentare, prin dezvoltarea soluțiilor inovatoare și promovarea bunelor practici în industria agroalimentară.

Capitolul 4. Direcțiile, obiectivul principal și metodologia de cercetare-dezvoltare a unor noi materiale de referință din domeniul agroalimentar

Capitolul 4 identifică direcțiile de cercetare-dezvoltare în domeniul materialelor de referință agroalimentare, cu accent pe îmbunătățirea calității și siguranței alimentare, armonizarea metodelor analitice la nivel global și sprijinirea inovației tehnologice. Noile materiale de referință sunt esențiale pentru calibrarea echipamentelor și verificarea preciziei rezultatelor analitice, facilitând comparabilitatea și reproductibilitatea rezultatelor între laboratoare. Ele sprijină implementarea unor practici uniforme de control al calității și siguranței alimentare și contribuie la evaluarea noilor tehnologii alimentare și adaptarea la schimbările în compoziția alimentelor.

Obiectivul principal al activității de cercetare-dezvoltare este dezvoltarea și producerea unui material de referință cerealier multiparametru, conform standardului SR EN ISO 17034:2017, utilizând făina de grâu ca materie primă. Metodologia de cercetare implică documentarea și integrarea cerințelor standardului ISO 17034, analiza riscurilor, identificarea materiei prime optime, realizarea loturilor experimentale, evaluarea omogenității și stabilității materialelor de referință, testarea condițiilor optime de transport și atribuirea valorilor informative. Implementarea unui sistem de monitorizare continuă a calității asigură menținerea integrității și consistenței materialelor de referință pe durata utilizării.

Capitolul 5. Experimentări privind producerea și evaluarea calității materialului de referință

Standardul ISO 17034 specifică clar că omogenitatea trebuie evaluată pentru fiecare proprietate de interes și că pentru certificarea valorilor trebuie calculată incertitudinea de măsurare.

Studiul de omogenitate este necesar pentru toate schemele de caracterizare a MR, deoarece furnizează informații despre posibilele variații de neomogenitate, prezența impurităților sau deficiențe în producerea materialelor de referință granulare.

Omogenitatea se referă fie la variația valorii unei proprietăți între unitățile MR, fie la variația valorii în cadrul fiecărei unități. Conform Ghid ISO 35 întotdeauna este necesară evaluarea variației între unități.

Numărul de unități MR candidat evaluate trebuie să respecte recomandările Ghidului ISO 35 privind selectarea aleatoare a probelor testate pentru stabilirea gradului de omogenitate.

Astfel, pentru un studiu de omogenitate se aleg, în funcție de mărimea lotului, între 10 și 30 unități, selectate aleatoriu, cu ajutorul aplicației Research Randomizer.

Studiul de omogenitate a fost realizat pentru lotul 1 și au fost analizate trei unități și anume: P1, P5 și respectiv, P8, selectate aleatoriu, cu ajutorul aplicației Research Randomizer.

Rezultatele studiilor de omogenitate pentru MR001F – IBA Wheat Flour sunt prezentate în Tabelul 5.1 și sunt în conformitate cu cerința 7.10 din standardul internațional ISO 17034.

Tabel 5.1. Studiu de omogenitate pentru lotul 1 de MR001F-IBA[7]

Nr.crt.	Unitate (Probă)	Substanță uscată (%)	Umiditate (%)
1	P1(C4)	89.75	10.25
2	P1(C5)	89.86	10.14
3	P1(C6)	89.80	10.20
4	P1(C7)	89.85	10.15
5	P1(C9)	89.76	10.24
6	P5(C1)	89.67	10.33
7	P5(C2)	89.64	10.36
8	P5(C3)	89.67	10.33
9	P5(C4)	89.66	10.34
10	P5(C3')	89.74	10.26
11	P8(C2)	89.61	10.39
12	P8(C5)	89.62	10.38
13	P8(C7)	89.55	10.45
14	P8(C8)	89.71	10.29
15	P8(C9)	89.67	10.33

Tabelul 5.1 prezintă rezultatele studiului de omogenitate pentru lotul 1 de material de referință MR001F-IBA, evaluând substanța uscată și umiditatea pentru 15 unități de probă selectate aleatoriu. Valorile substanței uscate variază între 89.55% și 89.86%, iar umiditatea variază între 10.14% și 10.45%.

Aceste rezultate indică o omogenitate bună în cadrul lotului, deoarece variațiile între probe sunt minime. Variabilitatea redusă a umidității, cuprinsă între 10.14% și 10.45%, sugerează că materialul de referință este consistent și omogen. De asemenea, valorile constante ale substanței uscate, situate între 89.55% și 89.86%, confirmă uniformitatea materialului.

Interpretarea acestor date arată că materialul de referință MR001F-IBA prezintă o omogenitate adecvată pentru utilizare în aplicații analitice, asigurând rezultate fiabile și replicabile. Studiul respectă cerințele standardului ISO 17034, demonstrând că toate unitățile de material de referință pot fi considerate „identice” din punct de vedere al proprietăților măsurate.

Folosind procedura de măsurare a umidității din făina de grâu s-au obținut informații despre variabilitatea între unități și variabilitatea în cadrul unei unități.

Conform recomandării 6.7 Evaluarea stabilității din Ghid ISO 35, RM-urile trebuie să fie suficient de stabile pentru utilizarea lor prevăzută, astfel încât utilizatorul final să se poată baza pe valoarea atribuită în orice moment din perioada de valabilitate a certificatului.

În Fig. 5.1 sunt prezentate rezultatele studiului de stabilitate, în condițiile de depozitare, realizate pentru MR001F-IBA-Wheat Flour.

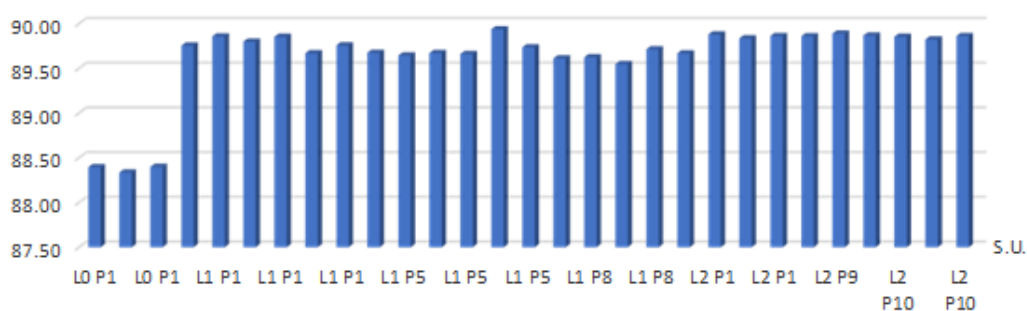


Fig. 5.1 Studiul de stabilitate pentru MR001-IBA Wheat Flour

În Tabelul 5.2 este prezentată variația, în depozitare, a umidității lotului1 MR001F-IBA Wheat Flour. Rezultatele sunt utilizate pentru stabilirea perioadei de valabilitate a MR.

Tabel 5.2 Variația umidității, în timpul depozitării, a unității P1 lot 1 MR001F-IBA Wheat Flour

Proba	Substanță uscată (%)	Umiditate (%)	Diferența față de medie (%)	Media (%)
P1(C4)	89.75	10.25	0.05	10.2
P1(C5)	89.86	10.14	-0.06	10.2
P1(C6)	89.80	10.20	0	10.2
P1(C7)	89.85	10.15	-0.05	10.2
P1(C9)	89.76	10.24	0.04	10.2
P6(C12)	89.41	10.59	0.02	10.57
P6(C13)	89.45	10.55	-0.02	10.57
P3(C11)	89.62	10.38	-0.01	10.39
P3(C12)	89.60	10.40	0.01	10.39
P4(C12)	89.85	10.15	-0.04	10.19

P4(C11)	89.76	10.24	0.05	10.19
---------	-------	-------	------	-------

Din tabelul 5.2. și figura 5.2 se constată că diferența umidității variază în intervalul 0,00 și respectiv 0,04. Această diferență se înscrie în limita de 0,1% pentru repetabilitate indicată în flacon (eterogenitate), în condițiile standardului SR EN ISO 712:2010.

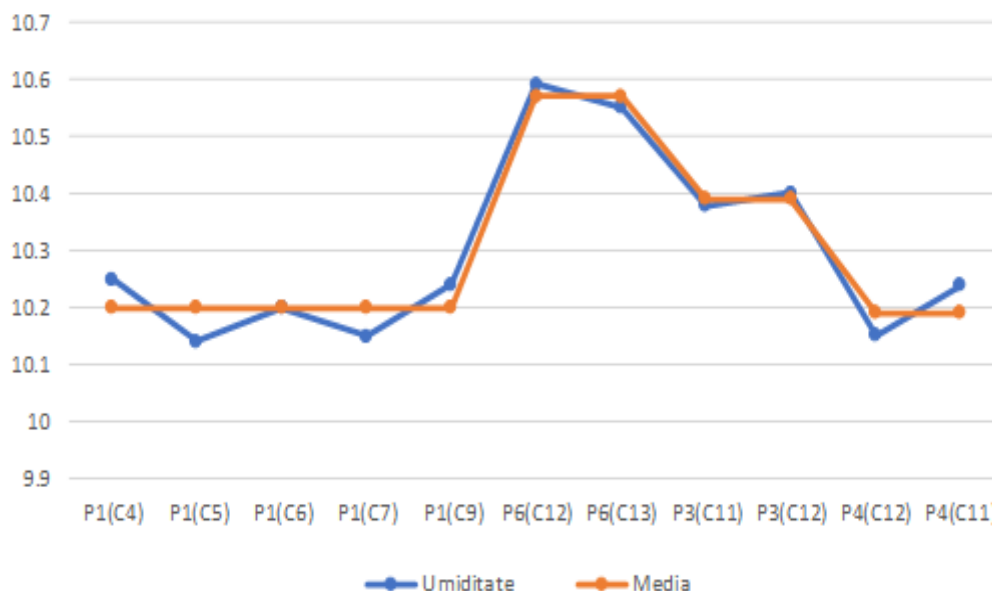


Fig. 5.2 Variația stabilității în depozitare a lotului 1 MR001F-IBA Wheat Flour

Umiditatea pentru cele 11 unități variază între 10.14% și 10.59%, cu diferențe față de medie cuprinse între -0.06% și 0.05%. Media umidității pentru aceste probe este de 10.2%, cu excepția câtorva probe care prezintă valori ușor mai ridicate, cum ar fi P6(C12) și P6(C13), cu o umiditate de 10.59% și respectiv 10.55%. Aceste rezultate indică faptul că materialul de referință își menține stabilitatea în condiții de depozitare, cu variații minime ale umidității. Diferențele față de medie sunt foarte mici, ceea ce sugerează că materialul de referință poate fi considerat stabil pe termen lung.

Capitolul 6. Experimentări privind stabilitatea materialului de referință MR001F-IBA

Pentru producerea unui material de referință este necesar, conform standardului 17034:2017, un studiu de stabilitate experimental pentru a determina dacă valoarea proprietăților pentru care a fost caracterizat materialul de referință candidat variază sau se degradează datorită condițiilor de mediu la care a fost expus, condiții precum: temperatura, umiditatea și lumina.

Conform ghidului ISO 35:2017 este necesară cunoașterea a trei tipuri de condiții pentru depozitarea MR, acestea fiind:

- condițiile de depozitare pe termen lung la unitatea de lucru a producătorului de material de referință;

- condițiile de depozitare pe termen scurt, necesare transportului materialului de referință;
- condițiile de depozitare și utilizare a MR la unitatea de lucru a utilizatorului final.

Testarea unui material de referință pentru stabilitate și estimarea perioadei de valabilitate a acestuia necesită realizarea unui studiu de stabilitate de lungă durată, în condițiile de depozitare specificate, pentru o durată de minim 12 luni.

Pentru determinarea stabilității valorilor proprietăților materialului de referință MR001F-IBA a fost aplicat un studiu de stabilitate clasic, care presupune analiza unităților de material de referință aparținând aceluiași lot (produse simultan) și condiții identice la un interval de timp prestabilit, conform schemei din ghidul ISO 35:2017 (Fig. 6.1).

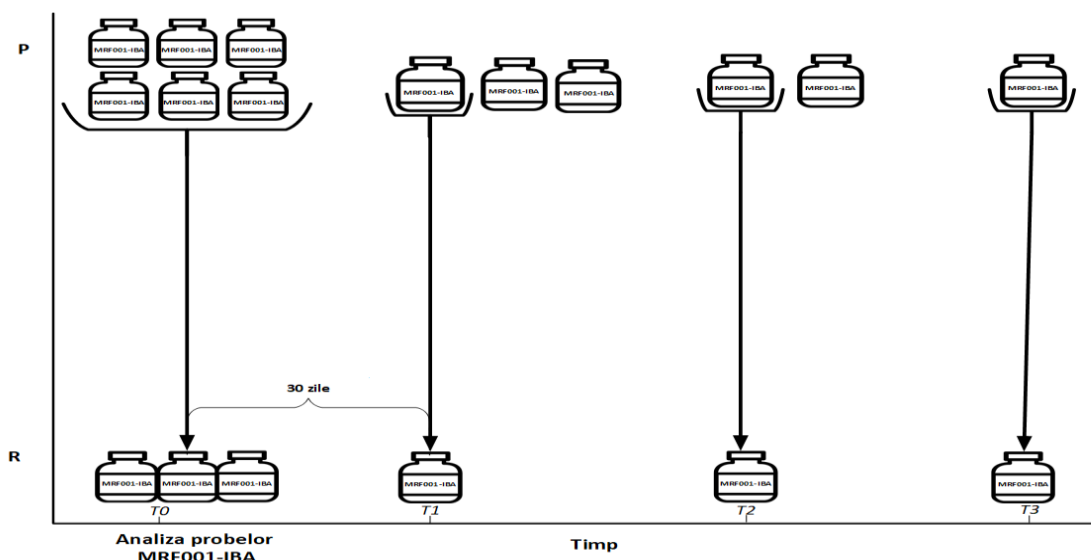


Fig. 6.1 Schema studiului de stabilitate clasic efectuat asupra MRF001-IBA

Pentru testarea celor doi parametri ai făinii de grâu a fost utilizat materialul de referință candidat produs în cadrul Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Bioresurse Alimentare -IBA București. Determinările au fost efectuate asupra a două loturi ce au fost produse din aceeași materie primă, în aceleași condiții, pentru producerea ambelor loturi, fiind urmat același proces ca și în cazul primului lot.

Evaluarea rezultatelor obținute pentru umiditate lot 2

Folosind metoda meționată anterior au fost analizate șase probe din cel de-al doilea lot de material de referință. La momentul producerii lotului de material de referință candidat MR001F – IBA Wheat Flour, au fost alese aleator trei probe pentru analiza inițială, denumită și T_0 , acestea fiind incluse și în studiul de omogenitate, restul probelor fiind analizate la interval de o lună.

Rezultatele studiului de stabilitate efectuate sunt prezentate în tabelul 6.1.

Tabel 6.1 Rezultate în cadrul studiului de stabilitate pentru parametrul umiditate în lotul 2 [8]

Crt.	<i>T0</i>			<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>T3</i>
Proba	L2.1	L2.9	L2.10	L2.2	L2.3	L2.4
1.	10.12	10.14	10.15	10.18	10.21	10.22
2.	10.17	10.11	10.18	10.24	10.26	10.19
3.	10.14	10.13	10.14	10.20	10.24	10.18
Medie	10.14	10.13	10.15	10.21	10.24	10.20
Deviația standard	0.025	0.015	0.021	0.031	0.025	0.021

Pentru a determina dacă există diferențe semnificative ale umidității între cele șase unități MRC analizate, a fost aplicată analiza varianței (ANOVA) unifactorială (Tabel 6.2).

Tabel 6.2 Analiză ANOVA umiditate lot 2[8]

	DF ^a	Sum of Square ^b	Mean Square ^c	F ^d	P-value ^e
Grup (between groups)	5	0.026711	0.005342	9.713131	0.000671
Residual (within groups)	12	0.0066	0.00055	NaN	NaN
Total	17	0.333133	0.0019595		

Rezultatele indică existența unei diferențe semnificative din punct de vedere statistic a mediilor umidității în cadrul probelor MRC analizate. Din tabelul 6.4 putem observa că F statistic depășește valoarea lui F critic iar valoarea lui p este 0.000671, asta însemnând ca valoarea lui p este mai mic decât pragul de semnificație α egal cu 0.05, ceea ce indică un nivel de încredere de 95%. Astfel, se deduce faptul că ipoteza de nul este respinsă, rezultând că între mediile celor 6 grupe există diferențe semnificative.

Evaluarea rezultatelor obținute pentru umiditate lot 3

În tabelul 6.2 se regăsesc valorile obținute în urma determinărilor efectuate pentru cel de-al treilea lot produs. La fel ca și în cazul lotului doi, pentru T0 au fost selectate aleator 3 probe pentru a fi analizate, fiind utilizate și în cadrul studiului de omogenitate. Analiza următoarelor probe, în punctele T1 și T2, a fost realizată tot la un interval de 30 de zile.

Tabel 6.2 Umiditate lot 3

Crt.	<i>T0</i>			<i>T1</i>			<i>T2</i>	
Proba	L3.2	L3.12	L3.10	L3.14	L3.3	L3.5	L3.6	L3.8
1.	11.22	11.06	11.19	11.04	11.13	11.25	11.37	11.28
2.	10.91	10.96	11.02	10.96	11.41	11.10	11.38	11.27
3.	11.4	10.96	11.08	10.96	11.25	11.31	11.35	11.3
Medie	11.18	10.99	11.10	10.99	11.26	11.22	11.37	11.28
DV	0.248	0.058	0.086	0.046	0.140	0.108	0.015	0.015

Și pentru acest lot a fost utilizată analiza varianței unifactorială pentru a determina dacă între mediile grupurilor există diferențe semnificative. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 6.4.

Tabel 6.4 Rezultate ANOVA umiditate lot 3

	DF	Sum of Square	Mean Square	F Statistic	P-value
Grup (between groups)	7	0.398667	0.056952	4.288852	0.007557
Residual (within groups)	16	0.212467	0.013279	NaN	NaN
Total	23	0.611134	0.070231		

La fel ca și în cazul lotului doi, din aceste rezultate se poate observa că există diferențe semnificative între cele 8 grupuri comparate, puse în evidență de reprezentarea grafică prezentată în figura 6.2.

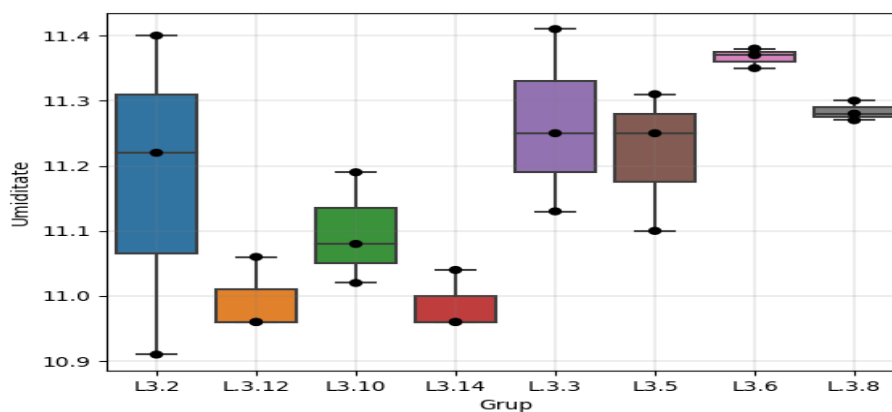


Fig. 6.2. ANOVA umiditate lot 3

În tabelul 6.4 se observă că F statistic depășește F-ul critic la fel ca și în cazul precedent, iar valoarea lui p este cu mult sub limita de 0.05, respectiv 0.0075.

Studiul de stabilitate privind conținutul de cenușă

Pentru analiza conținutului de cenușă a făinii de grâu utilizată în cadrul producerii MRC a fost aleasă metoda de referință pentru determinarea conținutului de cenușă prin calcinare, conform standardului ISO 2171:2007.

Determinările efectuate pentru conținutul de cenușă utilizând metoda de referință descrisă la punctul au fost realizate pe aceleași unități de material de referință candidat ca și pentru umiditate, amintind că se dorește crearea unui material de referință multiparametru.

Rezultatele obținute în urma analizei unităților de material de referință privind conținutul de cenușă existent în făina de grâu sunt prezentate în tabelul 6.5.

Tabel 6.5. Rezultate obținute privind conținutul de cenușă în lotul 2[9]

Crt.	T0			T1	T2	T3	T4
	L2.1	L2.9	L2.10	L2.15	L2.2	L2.3	L2.4
1.	0.54	0.52	0.52	0.54	0.52	0.50	0.56
2.	0.50	0.50	0.55	0.56	0.53	0.53	0.53
3.	0.55	0.52	0.54	0.53	0.50	0.55	0.53
Medie	0.53	0.51	0.54	0.54	0.52	0.53	0.54
Deviația standard	0.026	0.012	0.015	0.014	0.015	0.025	0.017

În tabelul 6.6 sunt prezentate rezultatele analizei varianței pentru conținutul de cenușă din care se poate observa că nu există diferențe semnificative între mediile grupurilor analizate.

Tabel 6.6 Rezultatele analizei statistice ANOVA pentru conținutul de cenușă în lot 2

	DF	Sum of Square	Mean Square	F Statistic	P-value
Grup (between groups)	6	0.002362	0.000394	1.117	0.401041
Residual (within groups)	14	0.004933	0.000352	NaN	NaN
Total	20	0.007295	0.000746		

Datorită faptului că valoarea lui p este de 0.4010 fiind mai mare decât nivelul de încredere ($\alpha = 0.05$), iar F-statistic nu depășește valoarea critică, nu putem respinge ipoteza de nul care susține că mediile celor 7 grupuri analizate sunt egale.

Evaluarea rezultatelor obținute pentru conținutul de cenușă în lotul 3

Deoarece lotul trei este produs din aceeași materie primă ca și loturile 1 și 2, acestea dovedind și omogenitatea și stabilitatea privind conținutul de cenușă al făinii de grâu din care este produs materialul de referință candidat MR001F -IBA, s-a decis ca pentru acest lot intervalul la care este determinat conținutul de cenușă să crească.

Pentru determinarea condițiilor optime de depozitare pentru materialul de referință candidat, lotul 3 a fost împărțit aleator în două grupuri depozitate în condiții de mediu diferite: primul grup a fost depozitat la temperatura de 4 °C, iar cel de-al doilea grup la o temperatură ce a variat între 25 °C și 30 °C.

În tabelul 6.7 sunt prezentate rezultatele obținute la T0 și T1 pentru conținutul de cenușă în cadrul lotului 3.

Tabel 6.7 Rezultat ANOVA privind conținutul de cenușă lot 3[9]

Crt.	T0		T1	
	L3.10C	L3.2F	L3.5 C	L3.3F
1	0.51	0.51	0.56	0.51
2	0.48	0.49	0.55	0.54
3	0.52	0.53	0.54	0.52
Media	0.51	0.51	0.55	0.52
Deviația Standard	0.0110	0.0204	0.01221	0.0168

*C – interval temperatură 25 – 30 °C
*F – temperatură stabilă 4°C

Pentru interpretarea datelor a fost aleasă tot analiza varianței, cu ajutorul careia s-a verificat dacă între cele 4 probe există diferențe semnificative (tabel 6.8).

Tabel 6.8 Rezultat ANOVA privind conținutul de cenușă lot 3[9]

	DF	Sum of Square	Mean Square	F Statistic	P-value
Grup (between groups)	3	0.003292	0.001097	3.376068	0.074961
Residual (within groups)	8	0.0026	0.000325	NaN	NaN
Total	11	0.005892	0.001422		

Din datele rezultate în urma analizei varianței se poate observa că valoarea lui p este mai mare decât α , iar F-statistic nu depășește valoarea de 4.066 a lui F critic, ceea ce înseamnă că ipoteza de nul nu poate fi respinsă, respectiv că nu există diferențe semnificative între mediile celor 4 grupuri analizate.

În figura 6.3 sunt prezentate grafic rezultatele analizei varianței pentru lotul 3 privind conținutul de cenușă.

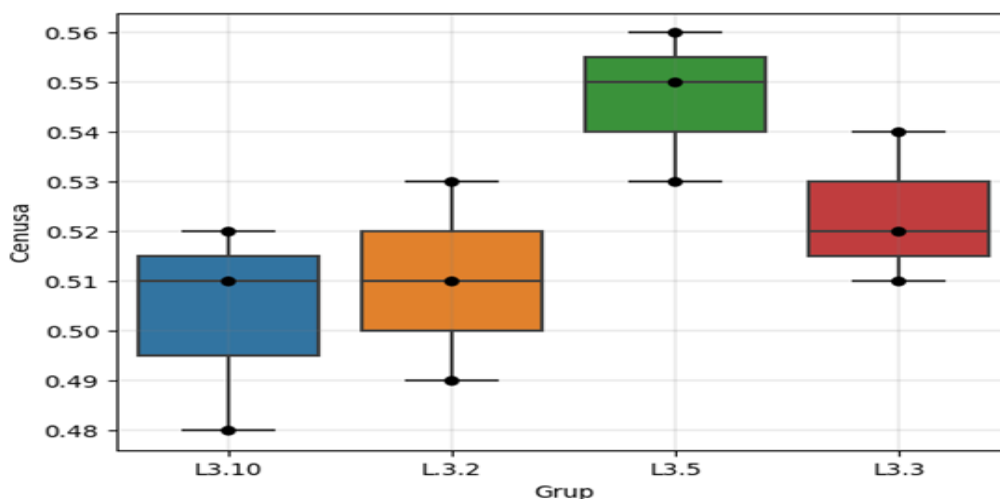


Fig. 6.3. Grafic ANOVA conținut cenușă lot 3

Capitolul 7. Analiza factorilor de risc cu impact în cadrul dezvoltării și producției materialelor de referință

În prima parte capitolul șapte explorează managementul riscurilor în dezvoltarea materialelor de referință, subliniind importanța unui management eficient pentru asigurarea siguranței, conformității și eficienței operaționale în laboratoare. Identificarea pericolelor, evaluarea riscurilor și implementarea măsurilor de atenuare sunt esențiale pentru prevenirea accidentelor și asigurarea integrității experimentelor. Metode precum Analiza Modurilor de Defecțiune și Efectelor (FMEA) și Metoda Matricei 5X5 L sunt frecvent utilizate pentru gestionarea riscurilor în laboratoare. Implementarea registrelor computerizate de riscuri a îmbunătățit monitorizarea și gestionarea acestora, asigurând o îmbunătățire continuă a

procoloalelor de siguranță, mai ales în situații fără precedent, cum ar fi pandemia de COVID-19.

Analiza riscului este crucială în utilizarea și gestionarea materialelor de referință pentru a asigura calitatea acestora. Identificarea amenințărilor și vulnerabilităților, cum ar fi contaminarea și degradarea materialelor de referință, este esențială pentru menținerea integrității și acurateții datelor. Evaluarea riscurilor implică analizarea efectelor și probabilității acestora, utilizând tehnici precum matricele de evaluare a riscurilor, analiza ierarhică a sarcinilor (HTA) și analiza HAZOP. Standardul ISO 31000:2018 oferă un cadru global pentru gestionarea riscurilor, promovând o abordare sistematică și cuprinzătoare. În contextul materialelor de referință, managementul riscurilor implică identificarea, evaluarea, controlul și monitorizarea riscurilor asociate dezvoltării, producției și distribuției, asigurând astfel calitatea, precizia și stabilitatea acestora.

Procesul de identificare și analiză a factorilor de risc pentru materialul de referință MR001F – IBA a fost ghidat de metodologii structurare, cum ar fi analiza HTA și analiza SWOT. Fiecare etapă a procesului de producție a fost analizată pentru identificarea riscurilor asociate, evidențiind punctele vulnerabile și riscurile majore, cum ar fi erorile de măsurare și fluctuațiile calității materiilor prime. Identificarea și anticiparea acestor riscuri sunt esențiale pentru asigurarea calității și stabilității produsului pe termen lung.

Prin utilizarea metodei HTA, a fost posibilă obținerea unei înțelegeri cuprinzătoare a riscurilor asociate cu dezvoltarea materialului de referință și formularea unor strategii adecvate pentru gestionarea și mitigarea acestora.

În cadrul dezvoltării și producției materialelor de referință, este crucial să se identifice și să se clasifice riscurile în mod corespunzător, având în vedere impactul lor potențial asupra obiectivelor și performanței procesului de dezvoltare, producție și utilizare.

Astfel, o abordare structurată și conformă standardului ISO 31000:2018 este esențială pentru o gestionare eficientă a riscurilor în acest domeniu critic. Prin clasificarea riscurilor în categorii precum riscurile tehnice, operaționale și de conformitate, laboratoarele pot să-și concentreze eforturile și resursele pe aspectele cheie și să dezvolte strategii specifice de gestionare pentru a minimiza consecințele asupra procesului de dezvoltare și producție a materialelor de referință.

Clasificarea riscurilor în cadrul dezvoltării și producției materialului de referință MR001F – IBA poate fi realizată în funcție de natura acestora și de impactul potențial asupra procesului. Astfel, riscurile identificate cu ajutorul metodei HTA, pot fi împărțite în următoarele categorii principale prezentate în tabelul 7.1:

Tabel 7.1 Riscuri asociate cu dezvoltarea materialului de referință MR001F-IBA

Tip de risc	Riscuri asociate	Impact/Probabilitate/ Prioritate	Măsuri de prevenire sau combatere
Riscuri Tehnice	Variabilitatea calității materiilor prime	Impact: Mediu Probabilitate: Ridică Prioritate: Medie	Implementarea unui sistem de monitorizare a calității materiilor prime pentru a asigura conformitatea cu specificațiile cerute.

Tip de risc	Riscuri asociate	Impact/Probabilitate/ Prioritate	Măsuri de prevenire sau combatere
	Variabilitatea parametrilor de proces	Impact: Mediu Probabilitate: Medie Prioritate: Medie	Monitorizarea și controlul strâns al parametrilor de proces. Implementarea procedurilor de calibrare și ajustare a echipamentelor pentru a menține parametrii în limitele
	Probleme de procesare tehnologică	Impact: Ridicat Probabilitate: Medie Prioritate: Ridicată	Supravegherea și menținerea regulată a echipamentelor pentru a preveni defecțiunile și pentru a menține eficiența proceselor tehnologice.
	Erori de măsurare și control	Impact: Mediu Probabilitate: Ridicată Prioritate: Medie	Verificarea și calibrarea regulată a echipamentelor de măsurare și control pentru a asigura acuratețea și fiabilitatea rezultatelor.
	Instabilitatea proceselor	Impact: Ridicat Probabilitate: Medie Prioritate: Ridicată	Identificarea și eliminarea surselor de fluctuații în procesele de producție pentru a asigura stabilitatea și consistența produselor.
	Defecte ale echipamentelor și utilajelor	Impact: Mediu Probabilitate: Ridicată Prioritate: Medie	Implementarea unui program de întreținere preventivă pentru a preveni defecțiunile și pentru a menține funcționarea corectă a echipamentelor și utilajelor.
	Degradarea materialului de referință	Impact: Mediu Probabilitate: Ridicată Prioritate: Ridicată	Depozitarea și manipularea materialului în condiții controlate de temperatură și umiditate Utilizarea ambalajelor adecvate pentru a preveni deteriorarea.
	Riscuri Operaționale	Contaminarea cu agenți microbiologici sau chimici	Impact: Mare Probabilitate: Medie Prioritate: Ridicată
Manipularea incorectă sau utilizarea necorespunzătoare a materialului		Impact: Mediu Probabilitate: Medie Prioritate: Medie	Instruirea adecvată a personalului privind manipularea și utilizarea corectă a materialului. Implementarea unor proceduri de lucru clare și verificabile.
Defecțiuni ale echipamentelor		Impact: Mediu Probabilitate: Ridicată Prioritate: Medie	Implementarea unui program de întreținere preventivă pentru a detecta și remedia potențialele defecțiuni în echipamentele utilizate.

Tip de risc	Riscuri asociate	Impact/Probabilitate/ Prioritate	Măsuri de prevenire sau combatere
	Logistica și gestionarea lanțului de aprovizionare	Impact: Mediu Probabilitate: Medie Prioritate: Medie	Planificarea și monitorizarea atentă a lanțului de aprovizionare pentru a evita întârzierile și deficiențele în livrările de materii prime și echipamente.
	Personal insuficient instruit sau neconformitate cu procedurile operaționale	Impact: Ridicat Probabilitate: Scăzută Prioritate: Medie	Furnizarea instruirii și formării adecvate angajaților pentru a asigura că aceștia sunt calificați și pregătiți să respecte procedurile operaționale.
Riscuri de Conformitate	Utilizarea inadecvată a materialului de referință	Impact: Ridicat Probabilitate: Ridicată Prioritate: Ridicată	Furnizarea de instrucțiuni detaliate și de ghiduri de utilizare a materialului. Supervizarea strictă a utilizării și aplicării materialului conform procedurilor stabilite.
	Nerespectarea reglementărilor privind calitatea	Impact: Ridicat Probabilitate: Medie Prioritate: Ridicată	Monitorizarea și actualizarea constantă a cadrului legal și a standardelor de calitate pentru a asigura conformitatea cu cerințele legislative și reglementările.
	Neconformitatea cu normele de siguranță și securitate	Impact: Ridicat Probabilitate: Scăzut Prioritate: Medie	Implementarea unor proceduri riguroase de control al calității și de siguranță pentru a preveni incidentele și pentru a asigura conformitatea cu cerințele de siguranță și securitate.
	Probleme legate de etichetare și ambalare	Impact: Mediu Probabilitate: Medie Prioritate: Medie	Revizuirea și actualizarea regulată a procedurilor de etichetare și ambalare pentru a asigura conformitatea cu cerințele legale și reglementările aplicabile.
	Nerespectarea cerințelor legale și contractuale	Impact: Ridicat Probabilitate: Scăzută Prioritate: Medie	Implementarea unui sistem de management al documentelor eficient pentru a asigura evidența și conformitatea cu cerințele legale și contractuale.

Pentru a crea un instrument complex și relevant pentru industria alimentară și cercetare, materialului de referință MR001F-IBA i-a fost atribuită o nouă proprietate, glutenul.

Glutenul este o componentă esențială a făinii de grâu și joacă un rol crucial în procesul de panificație și în calitatea produselor de patiserie. În industria alimentară, evaluarea conținutului de gluten este importantă pentru a asigura calitatea produselor finite.

Astfel, introducerea glutenului ca parametru în materialul de referință inițial bazat doar pe umiditate și cenușă poate fi ancorată în nevoile industriei alimentare, standardizarea analizelor, complexitatea compoziției făinii de grâu și adaptabilitatea la cerințele pieței.

În contextul dezvoltării unui material de referință din făină de grâu, realizarea unui studiu de fezabilitate pentru determinarea conținutului optim de gluten este necesar pentru a permite evaluarea stabilității materiei prime prin selectarea unei făini cu proprietăți constante, esențială pentru obținerea unui material de referință reproductibil și fiabil.

Variabilitatea materiei prime poate afecta semnificativ rezultatele experimentale și calitatea produsului final. Studiul de fezabilitate permite identificarea unei făini cu proprietăți uniforme, esențială pentru obținerea unui material de referință stabil și robust.

Pentru a selecta tipul de făină utilizat ca materie primă a fost efectuat un studiu de fezabilitate experimental, care a evaluat cinci variante de făină, ambalate în saci de 5 kg și furnizate de același producător.

Dintre tipurile de făină supuse analizei în cadrul studiului, făina albă de grâu de tip 650 se evidențiază datorită nivelului scăzut al variației, fiind caracterizată prin valori reduse ale deviației standard privind conținutul de gluten, între 0,5 - 1,3%, în comparație cu celelalte tipuri de făină examinate.

Rezultatele studiului de fezabilitate realizat în cadrul Laboratorului de Chimia Alimentului din cadrul INCD IBA-Bucurști sunt prezentate în tabelul 7.2.

Tabel 7.2 Conținutul de gluten umed pentru tipurile de făină analizate [10]

Tip făină	Nr. Probă	R1, %	R2, %	R3, %	Medie*, %	SD	RSD (r), %
Făină albă de tip 480	1	37.5	37.0	36.2	36.9 ^A	0.7	1.8
	2	35.6	37.0	37.4	36.7 ^A	1.0	2.6
	3	37.3	35.8	35.7	36.2 ^A	0.9	2.6
Făină albă de tip 550	1	28.6	28.4	28.6	28.5 ^A	0.2	0.6
	2	28.3	28.5	28.7	28.5 ^A	0.2	0.6
	3	29.6	28.3	27.9	28.6 ^A	0.9	3.2
Făină albă de tip 650	1	27.7	27.8	28.0	27.8 ^A	0.1	0.5
	2	27.7	28.1	27.7	27.8 ^A	0.2	0.8
	3	28.3	28.0	27.6	28.0 ^A	0.4	1.3
Făină neagră de tip 1350	1	29.3	28.7	28.7	28.9 ^A	0.4	1.3
	2	29.0	29.4	29.7	29.4 ^{AB}	0.4	1.3
	3	30.3	29.9	29.7	30.0 ^B	0.3	1.1
Făină integrală	1	32.3	33.1	33.0	32.8 ^A	0.4	1.3
	2	33.1	32.3	32.6	32.7 ^A	0.4	1.2
	3	32.0	34.5	33.8	33.4 ^A	1.3	3.9

Producția materialului de referință candidat a respectat aceeași succesiune tehnologică ca și loturile precedente. Astfel, conform fluxului tehnologic descris în diagrama numărul 7.1, materia primă achiziționată a fost omogenizată, sitată, ambalată, sigilată și etichetată.

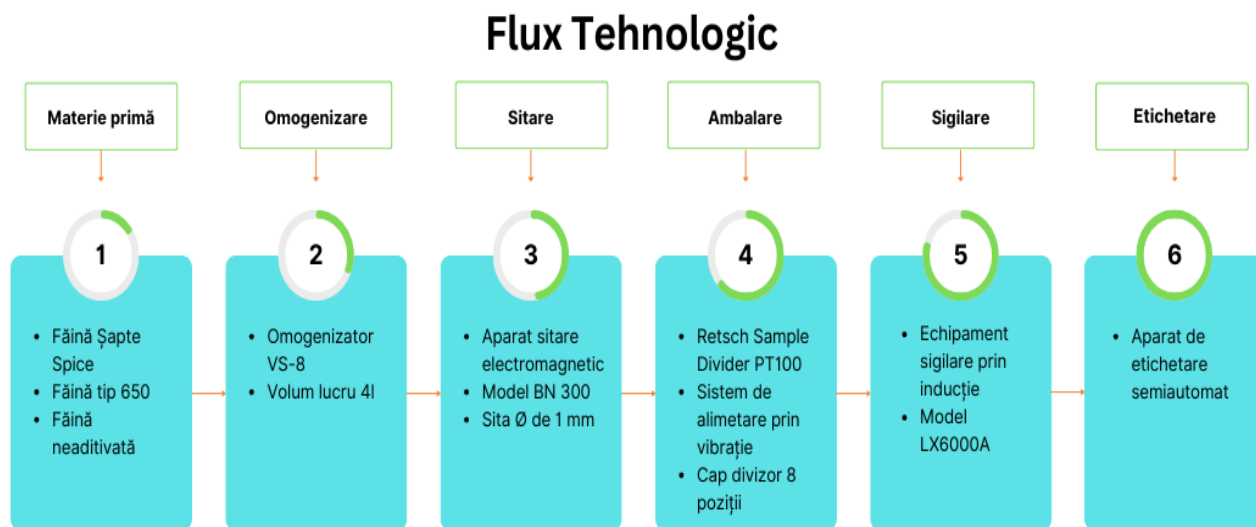


Fig. 7.1 Flux tehnologic pentru producția MR001F - IBA

Deoarece studiile experimentale anterioare au indicat o variație a umidității în loturile de material de referință produse, au fost necesare investigații suplimentare pentru a determina dacă noua proprietate atribuită materialului de referință din făină din grâu este influențată.

Prin urmare, în cadrul acestui studiu experimental, s-a realizat analiza unui nou lot de material de referință obținut din făina de grâu de tip 650. Acest lot a fost împărțit aleatoriu în trei fracțiuni egale, fiecare fracțiune fiind stocată la una dintre cele trei temperaturi propuse, și anume temperatura ambientală (aproximativ 25°C), 4°C și -18°C.

Studiul a fost realizat pe o perioadă de 5 luni, fiind analizate la un interval de 30 de zile, trei probe, câte o probă depozitată în una din cele trei condiții de depozitare stabilite cu parametrii specifici.

Pentru a determina omogenitatea și stabilitatea caracteristicii atribuite materialului de referință candidat au fost realizate analize reologice cât și microscopie cu scanare electronică pentru a observa dacă există diferențe în structura materialului de referință supus diferitelor condiții de depozitare.

Pentru a determina conținutul de gluten umed a fost utilizat echipamentul Glutomatic 2200 prezentat în figura 7.2, aplicând analiza descrisă în standardul "ISO 21415-2:2015 Grâu și făină de grâu - Conținut de gluten - Partea 2: Determinarea glutenului umed și a indicelui de gluten prin mijloace mecanice" aceasta realizându-se prin separarea substanțelor proteice dintr-un aluat pregătit din probele selectate, folosind o soluție de clorură de sodiu pentru spălare.



Fig. 7.2 Glutomatic 2200 cu Gluten Index Centrifuge 2015

Utilizarea SEM pentru analiza făinii de grâu poate aduce mai multe beneficii și informații valoroase pentru cercetare. Această analiză permite vizualizarea detaliată a morfologiei particulelor de făină de grâu, dezvăluind informații despre dimensiunea, forma, structura și caracteristicile de suprafață ale acestor particule.

Microscopia cu scanare electronică (Scanning Electron Microscopy/SEM) este o tehnică avansată de microscopie care utilizează un fascicul de electroni pentru a obține imagini de înaltă rezoluție ale suprafețelor unor obiecte

Prin intermediul acestei tehnici, cercetătorii pot obține o înțelegere mai profundă a compoziției și a distribuției particulelor în matricea făinii, contribuind astfel la evaluarea și îmbunătățirea calității materialelor de referință și a proceselor de producție ale acestora.

Glutenul este o componentă importantă a făinii de grâu, care conferă elasticitate și capacitatea de a crește în timpul coacerii. Utilizarea SEM poate permite observarea structurii și distribuției glutenului în cadrul făinii, oferind informații despre potențiala calitate a făinii din grâu.



Fig. 7.3 Echipament Nova NanoSEM 630

Această tehnică permite examinarea structurii particulelor și este utilă în identificarea impurităților sau contaminanților ce pot afecta calitatea făinii. Examinarea unităților de material de referință a fost realizată utilizând unui microscop cu scanare electronică, model Nova NanoSEM 630, produs de FEI Company, SUA, aflat în dotarea IMT București (Fig. 7.3).

În imaginile rezultate din analiza SEM pot fi observate fracții ale endospermului bobului de grâu care prezintă matrici ale amidonului, acestea fiind structuri tridimensionale compuse în principal din granule de amidon încorporate într-o rețea proteică. Această rețea proteică este formată din gliadine și glutenine, reprezentând aproximativ 30% și respectiv 50% din proteina totală a grâului, fiind și cea care înconjoară și suspendă granulele de amidon în interiorul endospermului. Rețeaua proteică este cea care conferă elasticitate și forță aluatului în procesul de panificație.

Gliadinele și gluteninele au tendința de a forma structuri fibroase și granulare, aspecte evidențiate în urma analizei SEM, în timp ce amidonul manifestă o structură predominant sferică sau ovoidală, sub forma de granule. Zonele care prezintă o textură fibroasă sau granulară ar putea fi indicative pentru prezența proteinelor din gluten.

Excluzând gliadina și glutenina în endosperm regăsim alte două tipuri de proteină, abumina și globulina, acestea reprezentând un procent redus față de celelalte două. Aceste tipuri de proteină nu au o formă distinctă sau structură vizibilă în făină, așa cum o pot avea granulele de amidon sau proteinele din gluten, respectiv gliadinele și gluteninele. În general, aceste proteine sunt prezente sub formă de molecule discrete, dispersate în matricea de amidon și gluten, contribuind la compoziția proteică totală a făinii.

Atunci când boabele de grâu sunt măcinate, endospermul este separat de straturile exterioare și fragmentat, generând o varietate de particule de făină.

În ansamblu, compozițiile acestor particule constau preponderent din fracții ale endospermului (agregate alcătuite din celule endospermale complete), granule de amidon integrale, granule de amidon deteriorate și fragmente neuniforme de proteine.

Figura 7.4 prezintă amidonul pur (a), făina din materialul de referință candidat la momentul producției (b) și gluten vital (c). Analiza morfologică a amidonului pur și a glutenului vital în cadrul microscopiei cu scanare electronică servește ca instrument pentru identificarea acestor componente în făina de grâu de tip 650.

Astfel, în imaginea (a) din figura 7.4 pot fi observate granulele de amidon pur care sunt mai ușor de identificat datorită formei sferice și sub-sferice având un aspect neted care poate prezenta ușoare indentări sau caneluri.

Imaginea (b) din figura 7.4 ilustrează materialul de referință candidat la momentul producerii. În această imagine, se poate observa că făina este caracterizată de o concentrație ridicată de granule mari de amidon. De asemenea, este vizibilă și rețeaua proteică, care prezintă o structură tridimensională formată din gliadine și glutenine.

Cea de-a treia imagine (c) din figura 7.4 prezintă glutenul vital, evidențiind structura sa solidă și coezivă, caracteristică proteinelor glutenice.

Conform studiului experimental, au fost analizate la un interval de 30 de zile trei probe, fiecare probă fiind depozitată în condiții de mediu diferite. Imaginile rezultate din aceste analize, prezentate în intervalul de la figura 7.5 până la figura 7.8, ilustrează evoluția microstructurală a materialului de referință candidat pe parcursul desfășurării studiului.

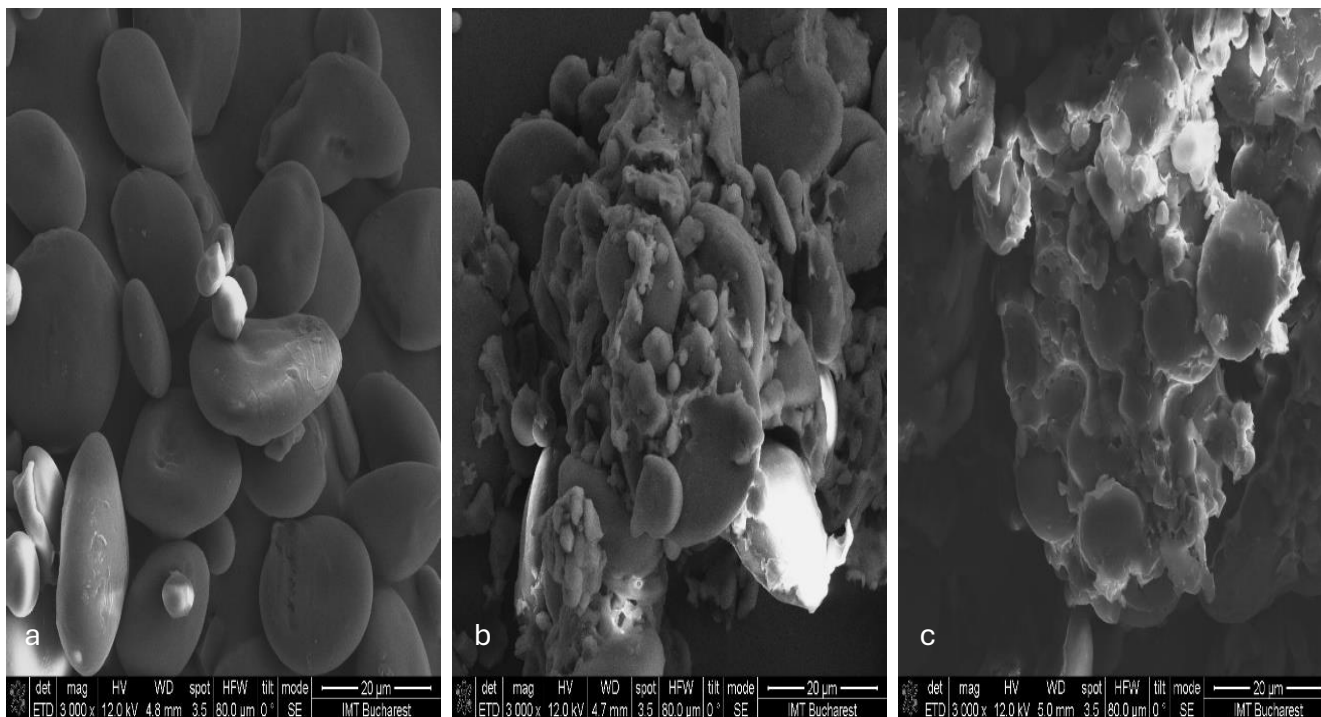


Figura 7.4 Imagini analiză SEM
a) amidon pur b) făină de grâu c) gluten vital

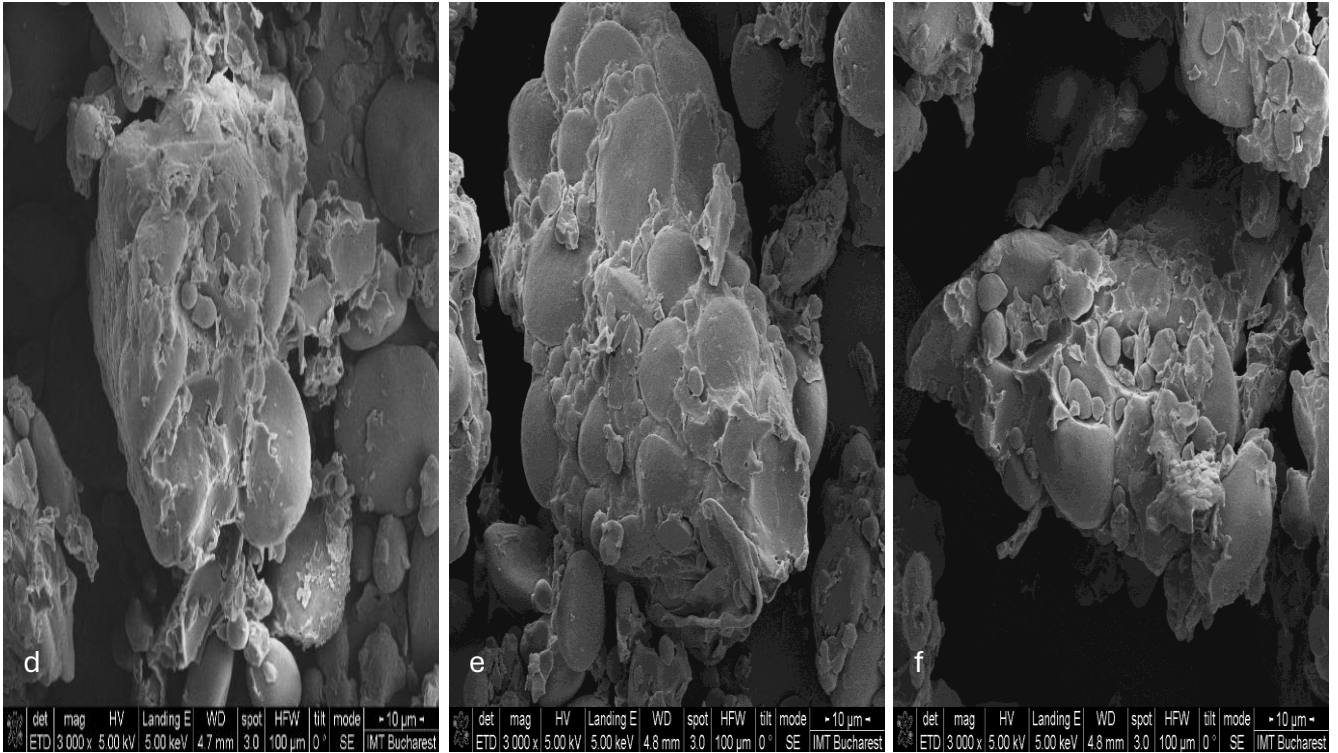


Figura 7.5 Imagini analiză SEM T1

d) făină de grâu RT e) făină de grâu 4°C f) făină de grâu 18°C

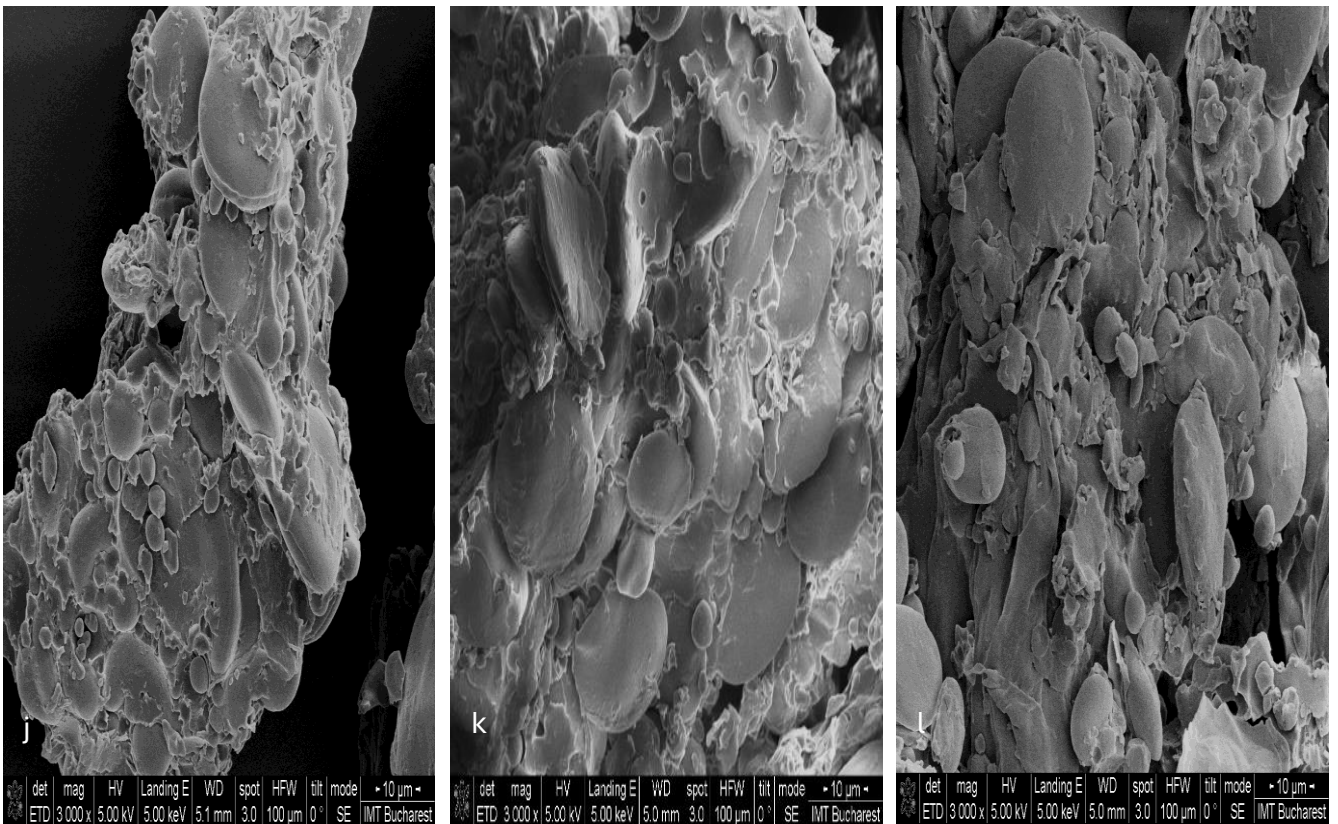


Figura 7.6 Imagini analiză SEM T2

a) făină de grâu RT b) făină de grâu 4°C c) făină de grâu 18°C

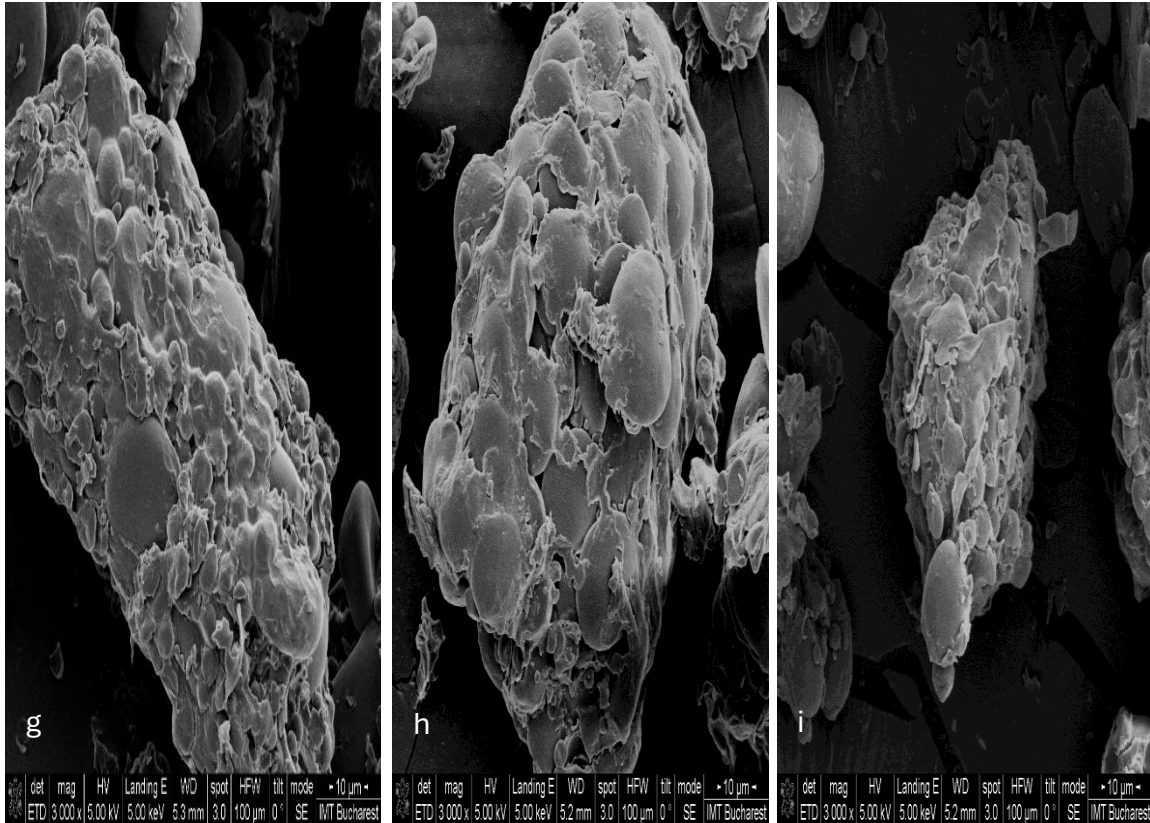


Figura 7.27 Imagini analiză SEM T3

a) făină de grâu RT b) făină de grâu 4°C c) făină de grâu 18°C

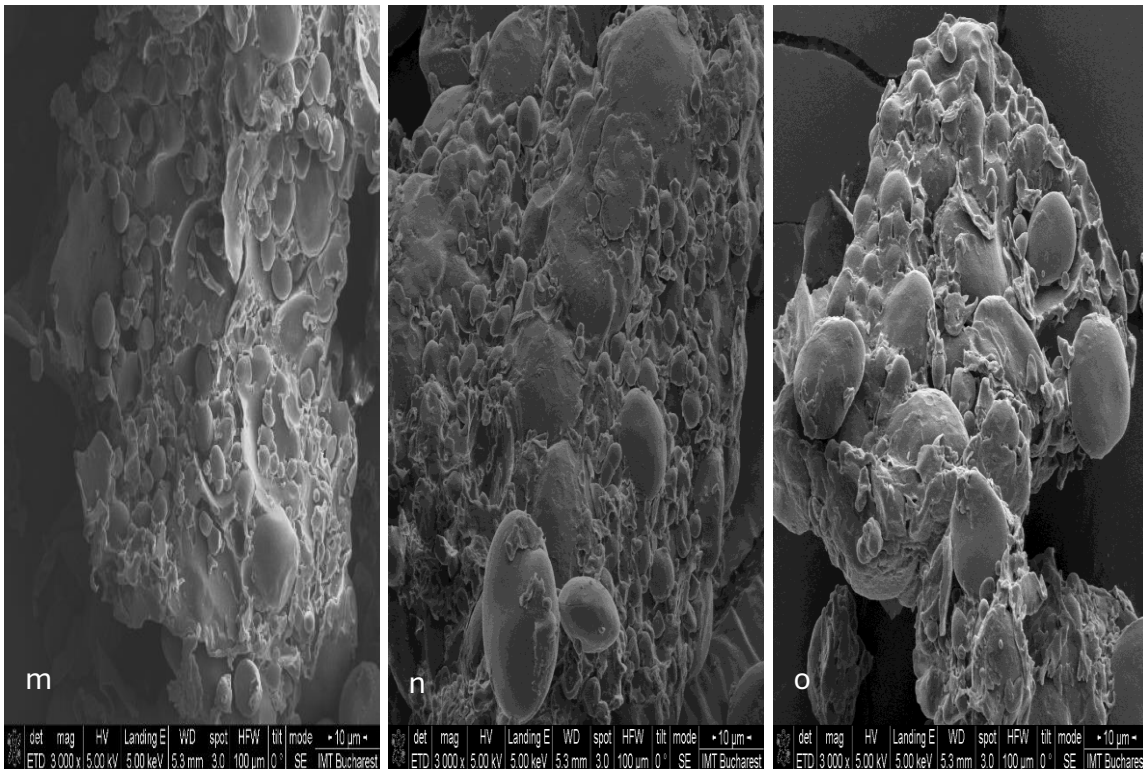


Figura 7.8 Imagini analiză SEM T4

a) făina de grâu RT b) făină de grâu 4°C c) făină de grâu 18°C

Analiza imaginilor SEM asupra materialului de referință produs din făină de grâu de tip 650 depozitată în trei condiții de mediu diferite - temperatura ambientală (aproximativ 25°C), 4°C și -18°C - pe o perioadă de 5 luni nu a evidențiat schimbări majore în probele studiate. Acest rezultat sugerează că făina de grâu de tip 650 poate fi depozitată în aceste condiții timp de cel puțin 5 luni fără ca morfologia sa să fie semnificativ afectată la nivel microscopic, conform analizei SEM. Aceasta este o informație importantă sugerând că stabilitatea structurală a făinii poate fi menținută pe termen relativ lung în aceste condiții de depozitare.

Pe lângă analiza SEM a materialului de referință au fost efectuate și analize reologice pentru a evalua comportamentul făinii de grâu de tip 650 pe perioada depozitării în cele trei tipuri de condiții stabilite.

Rezultatele acestor analize, prezentate în tabelul 7.3 au confirmat constatările observate în cadrul analizei SEM, arătând că proprietățile reologice ale făinii rămân stabile în decursul celor 5 luni de depozitare la temperaturile menționate anterior. Aceste rezultate indică faptul că făina de grâu de tip 650 poate menține aceleași caracteristici reologice în diverse condiții de mediu și poate fi utilizată cu încredere după perioade mai lungi de depozitare la temperaturi variabile.

Tabel 7.3 Rezultatele analizelor reologice pentru făina de grâu tip 650

Ctr.	Durata	Temp.	Prob a	Umiditate	Gluten umed	Indicele de deformare al glutenului	Gluten index	Falling numbe r
0	Initial	RT	0	12.83	31	3.5	92	389
1	2 luni	RT	1	11.14	31.4	2.5	92	442
2	2 luni	4C	2	11.16	31.6	4.5	88	392
3	2 luni	18C	3	11.12	32.3	5.5	86	376
4	3 luni	RT	1	9.52	31.9	4	83	416
5	3 luni	4C	2	9.52	32	3.5	84	433
6	3 luni	18C	3	9.5	30.6	3.5	82	415
7	4 luni	RT	1	12.6	31.5	2.5	90	436
8	4 luni	4C	2	12.83	31.5	5	85	381
9	4 luni	18C	3	12.51	30.3	4.5	84	426
10	5 luni	RT	1	13.13	31	3.5	85	441
11	5 luni	4C	2	12.88	31.2	3.5	85	403
12	5 luni	18C	3	13.09	31	4	84	386

Analiza reologică a făinii de grâu de tip 650, desfășurată pe o perioadă de cinci luni, evidențiază aspecte semnificative privind comportamentul său în diverse condiții experimentale. Cercetările au fost efectuate la trei temperaturi distincte, au furnizând date relevante pentru evaluarea proprietăților sale reologice.

Rezultatele analizelor reologice referitoare la conținutul de gluten umed au fost evaluate utilizând metode statistice conform ghidului ISO 35:2017. Scopul principal al acestei evaluări a fost determinarea stabilității noii proprietăți atribuite materialului de referință candidat.

În cadrul analizei celor trei seturi de date, utilizând metoda intervalului intercuartilic (IQR), au fost identificate valorile aberante pe baza limitelor calculate. Valoarea conținutului

de gluten umed determinată la T0 pentru materia primă ambalată a fost clasificată ca valoare aberantă și eliminată, deoarece aceasta se află sub limita inferioară a intervalului, atât pentru grupul depozitat la 4°C, cât și pentru cel depozitat la -18°C.

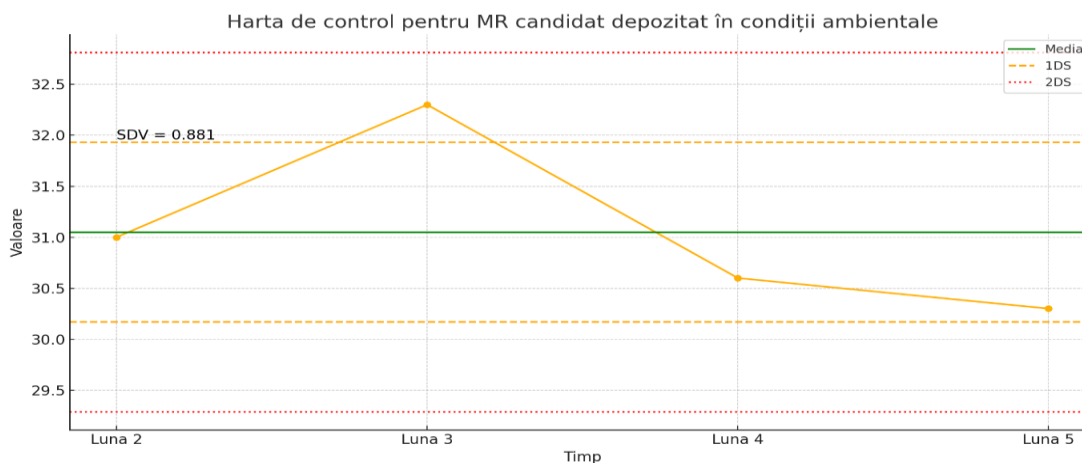


Fig. 7.9 Harta de control pentru MR candidat depozitat în condiții ambientale

Figura 7.9 ilustrează harta de control pentru MR depozitat în condiții ambientale. Media valorilor măsurate este de 31.55, iar deviația standard (SDV) este de 0.881, indicând o variabilitate moderată a materialului. Majoritatea valorilor măsurate se situează în interiorul limitei de $\pm 1SD$, cu o valoare aproape de $\pm 2SD$. Acest comportament sugerează o stabilitate relativă a materialului în aceste condiții, însă există tendințe de variație considerabilă, ceea ce poate afecta consistența pe termen lung.

Figura 7.10 prezintă harta de control pentru MR depozitat la 4 °C. Media valorilor măsurate este de 31.45, iar deviația standard (SDV) este de 0.370, indicând o variabilitate redusă. Toate valorile se află în interiorul limitei de $\pm 1SD$, semnaland o stabilitate semnificativă a materialului la această temperatură. Această condiție de depozitare asigură o consistență ridicată și minimizarea variațiilor, făcând-o o opțiune favorabilă pentru menținerea proprietăților materialului.

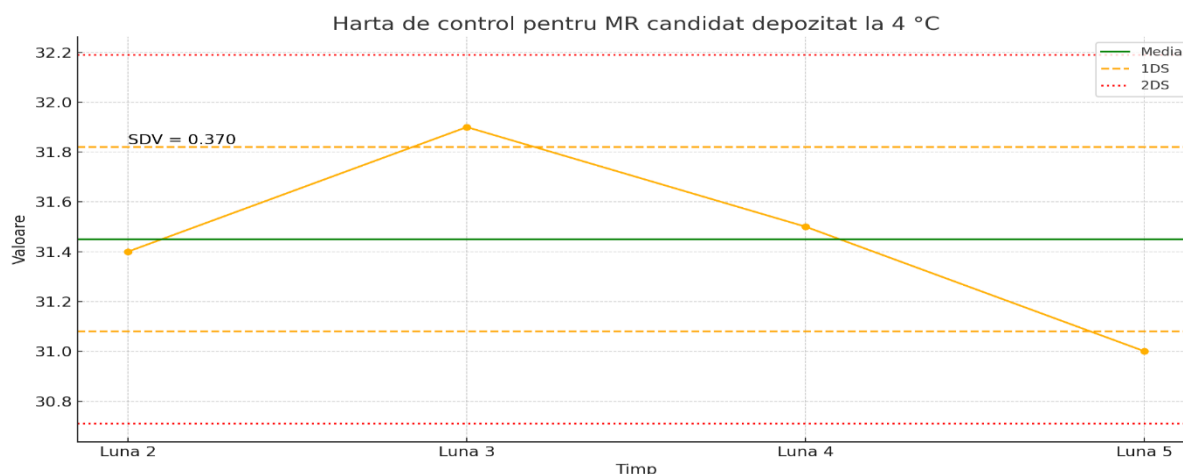


Fig. 7.10 Harta de control pentru MR depozitat la 4 °C

Figura 7.11 arată harta de control pentru MR depozitat la -18 °C. Media valorilor măsurate este de 31.55, iar deviația standard (SDV) este de 0.330, indicând cea mai mică variabilitate dintre toate condițiile testate. Toate valorile măsurate sunt în limitele de $\pm 1SD$, reflectând o stabilitate optimă și minimă variabilitate a materialului la această temperatură.

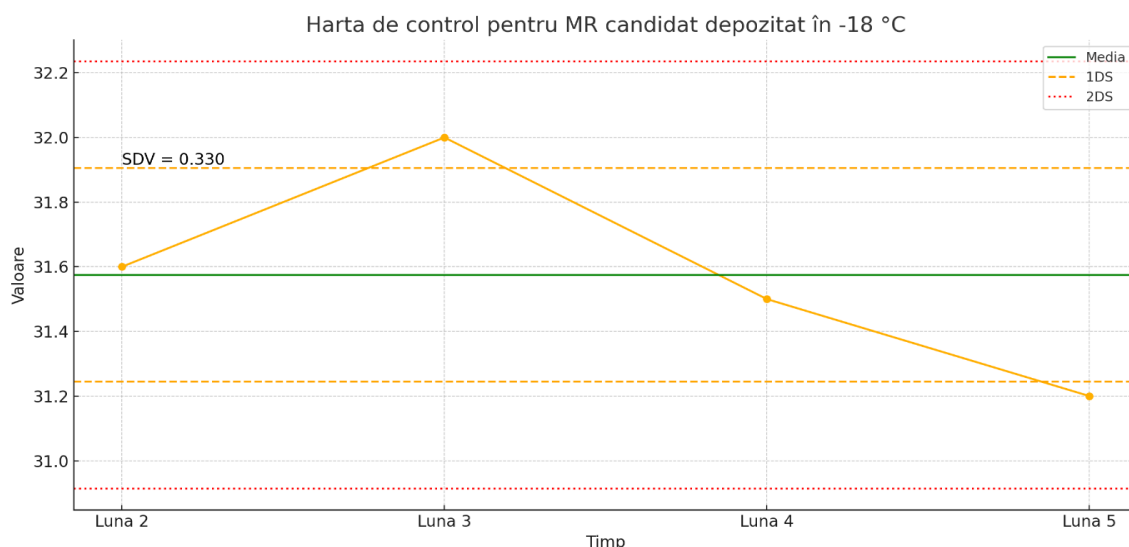


Fig. 7.11 Harta de control pentru MR depozitat la -18 °C

Aceste rezultate sugerează că depozitarea la -18 °C este cea mai favorabilă condiție pentru conservarea proprietăților materialului, asigurând stabilitatea pe termen lung.

Comparând cele trei condiții de depozitare, se constată că temperaturile scăzute (4 °C și -18 °C) asigură o variabilitate redusă și o stabilitate superioară a materialului candidat (MR). Depozitarea la -18 °C este cea mai favorabilă, oferind condițiile optime pentru menținerea proprietăților materialului pe termen lung. Depozitarea în condiții ambientale, deși relativ stabilă, prezintă o variabilitate și potențial de fluctuație mai mare, făcând-o cea mai puțin favorabilă dintre cele trei condiții testate.

Analiza ANOVA a fost efectuată pentru a determina dacă există diferențe semnificative din punct de vedere statistic între mediile valorilor glutenului umed din cele trei grupe, oferind o înțelegere clară a posibilelor diferențe. Rezultatele analizei ANOVA sunt prezentate în tabelul 7.3.

Tabel 7.3. Rezultatele analizei ANOVA pentru cele trei grupe

Sursa de variație	Suma pătratelor (SS)	Grade de libertate (df)	Pătrate medii (MS)	Valoare F	Valoare p
Între grupuri	0.882641	2	0.44132	0.882641	0.44666
În interiorul grupurilor	0.882641	9	0.098071		
Total	376.3	11	34.209091		

Valoarea lui p de 0.446660 este mult mai mare decât pragul de semnificație de 0.05, ceea ce înseamnă că nu există diferențe semnificative din punct de vedere statistic între grupurile analizate (fig. 7.12).

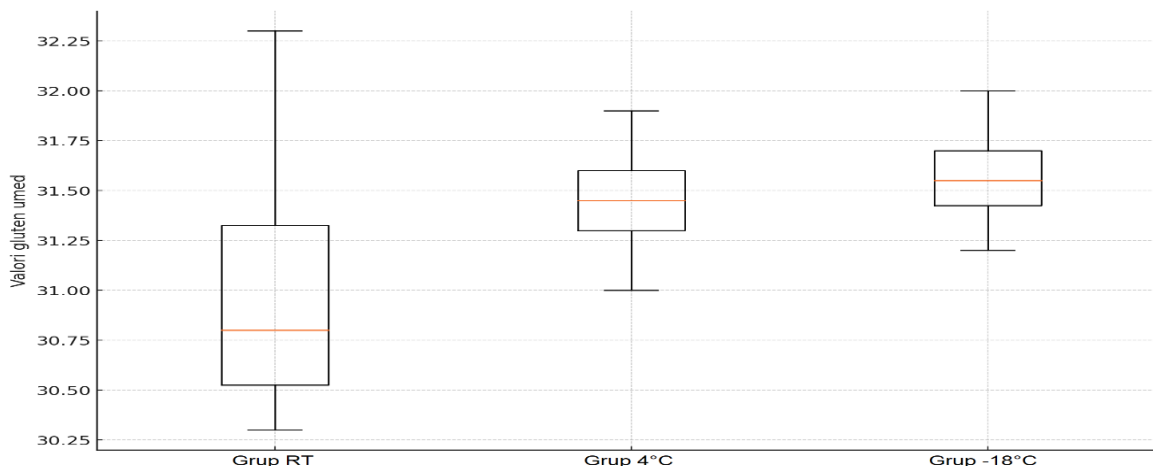


Fig. 7.12 Reprezenatarea grafică a rezultatelor analizei ANOVA pentru cele trei grupe

După ANOVA, am aplicat testul Tukey pentru a compara direct fiecare pereche de grupuri. Testul Tukey ajută la identificarea exactă a grupurilor care diferă semnificativ între ele, oferind detalii suplimentare despre specificitatea diferențelor observate, rezultatele fiind prezentate în tabelul 7.4.

Tabel 7.4. Tukey HDS pentru cele trei grupuri

Grup A	Grup B	meandiff	p-adj	lower	upper	reject
Grup RT	Grup 4 °C	0.4	0.6133	-0.7526	1.5526	FALSE
Grup RT	Grup -18 °C	0.525	0.4444	-0.6276	1.6776	FALSE
Grup 4 °C	Grup -18 °C	0.125	0.951	-1.0276	1.2776	FALSE

Toate valorile p-adj sunt considerabil mai mari decât pragul de semnificație de 0.05, iar coloana „reject” specifică „False” pentru toate comparațiile. Acest rezultat indică absența diferențelor semnificative din punct de vedere statistic între oricare dintre seturile comparate.

Analiza ANOVA și testul post-hoc Tukey indică faptul că nu există diferențe semnificative între mediile grupurilor de material candidat depozitat în condiții ambientale, la 4°C și la -18 °C.

Deși variabilitatea materialului diferă între condițiile de depozitare, mediile valorilor măsurate nu sunt suficient de dispersate pentru a concluziona că una dintre condițiile de depozitare are un efect semnificativ asupra materialului.

Aceste rezultate sugerează că, din punct de vedere statistic, toate cele trei condiții de depozitare sunt similare în ceea ce privește impactul asupra valorilor măsurate ale materialului. Totuși, stabilitatea variabilității, reflectată prin deviația standard, poate oferi informații suplimentare utile pentru decizia finală privind condițiile optime de depozitare.

Capitolul 8. Dezvoltarea materialului de referință din pesmet pentru conținutul de acrilamidei.

În industria alimentară contemporană, procesarea alimentelor constituie o practică standard, utilizând tehnologii precum prăjirea, coacerea și fierberea pentru a diversifica gusturile și texturile, și metode de conservare precum liofilizarea și pasteurizarea pentru a îmbunătăți siguranța și calitatea produselor. Aceste procese optimizează gustul și aspectul alimentelor, elimină microorganismele patogene și extind durata de conservare, asigurând prospețimea și siguranța consumului. Cu toate acestea, tehnicile de procesare termică pot genera compuși chimici nocivi, precum acrilamida, hidroximetilfurfuralul (HMF) și furfuralul, care nu sunt prezenți în mod natural în alimente și pot avea efecte mutagene, carcinogene și citotoxice.

Principala preocupare legată de tratamentele termice este generarea de acrilamidă, o toxină alimentară identificată în concentrații ridicate în alimente bogate în asparagină și zaharuri reduse, expuse la temperaturi de peste 120°C. Aceasta este asociată cu un risc crescut de cancer și alte afecțiuni de sănătate. Autoritatea Europeană pentru Siguranța Alimentară a recunoscut acrilamida ca o problemă majoră de sănătate publică, recomandând măsuri stricte pentru reducerea expunerii la acest compus. Uniunea Europeană a emis reglementări în 2017, stabilind limite maxime admise pentru conținutul de acrilamidă în diverse categorii de produse alimentare, promovând astfel practici responsabile în industria alimentară pentru protejarea consumatorilor.

Selecția materiei prime reprezintă o etapă esențială în crearea unui material de referință din pesmet pentru conținutul de acrilamidă. Calitatea și caracteristicile chimice ale materiilor prime influențează direct formarea acrilamidei, iar controlul variabilității între loturi este crucial pentru reproductibilitatea rezultatelor.

Astfel, pentru dezvoltarea materialului de referință candidat au fost analizate diferite tipuri de pesmet în cadrul unui studiului de fezabilitate, pesmetul fiind achiziționat din comerț de la diferiți producători.

Pesmetul utilizat ca materie primă trebuie să îndeplinească trei criterii vitale: să aibă o granulație uniformă, să conțină niveluri adecvate de asparagină și zaharuri reducătoare și să fie complet lipsit de contaminanți și aditivi. Aceste criterii esențiale contribuie în mod semnificativ la îmbunătățirea gradului de omogenitate în pesmetul utilizat pentru dezvoltarea materialului de referință.

În urma studiului de fezabilitate, s-a decis utilizarea pesmetului provenit din pâinea obținută din făină albă de tip 650 pentru elaborarea materialului de referință candidat.

Alegerea pesmetului din făina albă de tip 650 pentru materialul de referință candidat este justificată de granulația fină și textura uniformă ale acestuia, asigurând, astfel, o distribuție omogenă a proprietăților în produsul final. Compoziția moderată în proteine și gluten a făinii de tip 650 contribuie la formarea uniformă a acrilamidei în produsul final.

Următoarea etapă implică aplicarea tratamentului termic asupra pesmetului selectat, acest proces fiind esențial pentru creșterea și uniformizarea nivelului de acrilamidă, facilitând astfel omogenitatea materialului de referință.

Tratamentul termic în etuva de laborator poate afecta omogenitatea pesmetului prin modificări structurale și chimice. Evaporarea uniformă a umidității și distribuția termică adecvată sunt esențiale pentru menținerea consistenței. Totuși, variațiile de temperatură și timp pot provoca neuniformități și aglomerări, afectând densitatea și textura. Prin urmare, controlul riguros al parametrilor termici este crucial pentru asigurarea integrității materialului.

În timpul tratamentului termic al pesmetului (fig. 8.1), două probleme majore pot apărea: stratul superior poate suferi de uscare excesivă, afectând calitatea și consistența, în timp ce stratul inferior, de pesmet, aflat în contact direct cu suprafața vasului poate conduce la piroliză, generând variații în compoziția materialului. Aceste diferențe în distribuția căldurii pot influența negativ uniformitatea caracteristicilor pesmetului tratat termic.

Astfel, este esențial să se ia în considerare parametri precum tipul recipientului utilizat, precum și distribuția uniformă a pesmetului în interiorul acestuia, pentru a reduce efectele eterogenității generate de contactul cu suprafața metalică. O abordare atentă în controlul parametrilor de tratament termic, cum ar fi temperatura și durata expunerii, este crucială pentru a asigura consistența și omogenitatea materialului.

Pentru a dispersa eventualele aglomerări de particule de pesmet cauzate de evaporarea apei în urma tratamentului termic, s-a realizat o nouă operațiune de sitare, utilizând o singură sită. Această procedură suplimentară de sitare a fost efectuată după tratamentul termic al pesmetului, având rolul de a sparge aglomerările și de a uniformiza granulația materialului, contribuind la îmbunătățirea calității și omogenității acestuia.



Fig. 8.1 Tratarea termică a materie prime

Pentru tratamentul termic, materia prima a fost distribuită cu o grosime de 15 mm pe suprafața tăvii de inox. S-a optat pentru o tavă din oțel inoxidabil, acest tip de material fiind cunoscut pentru proprietățile sale superioare de conducție termică, care permit o distribuție uniformă a căldurii pe suprafața tăvii. Apoi pesmetul a fos ambalat și etichetat în flacone de polipropilenă de tip falcon (fig 8.2).

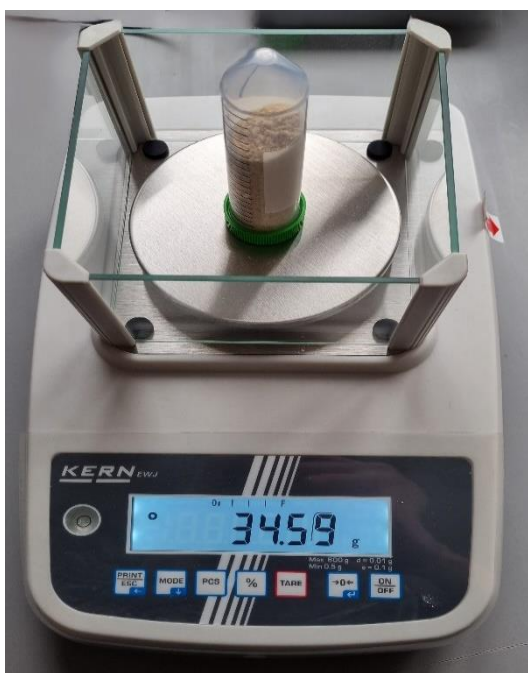


Fig. 8.2 Materialul de referință candidat ambalat în flacon PP

Astfel, au fost create patru variante experimentale, prezentate în tabelul 8.1, cu scopul de a evalua formarea și stabilirea nivelului optim de acrilamidă în pesmet.

Tabel 8.1. Variantele experimentale utilizate în acest studiu

Varianta experimentală	V1	V2	V3	V4
Lot de pesmet	L1	L1	L1	L1
Condiții de prelucrare pesmet				
Temperatura de prăjire (°C)	170			
Durata de prăjire (minute)	120	120	180	300
Grosime strat pesmet (mm)	15			
Granulație pesmet (D), μm	355 < D < 1000	D < 355	355 < D < 1000	D < 355

Pesmetul a fost supus unui proces de prăjire la o temperatură constantă de 170°C, cu durate variabile: 120 de minute pentru variantele V1 și V2, 180 de minute pentru varianta V3, și 300 de minute pentru varianta V4.

Diferențele induse de tratamentul termic sunt evidente fiind prezentate în figura 8.3, ilustrând variabilitatea aspectului pesmetului în funcție de condițiile experimentale aplicate fiecărei variante.

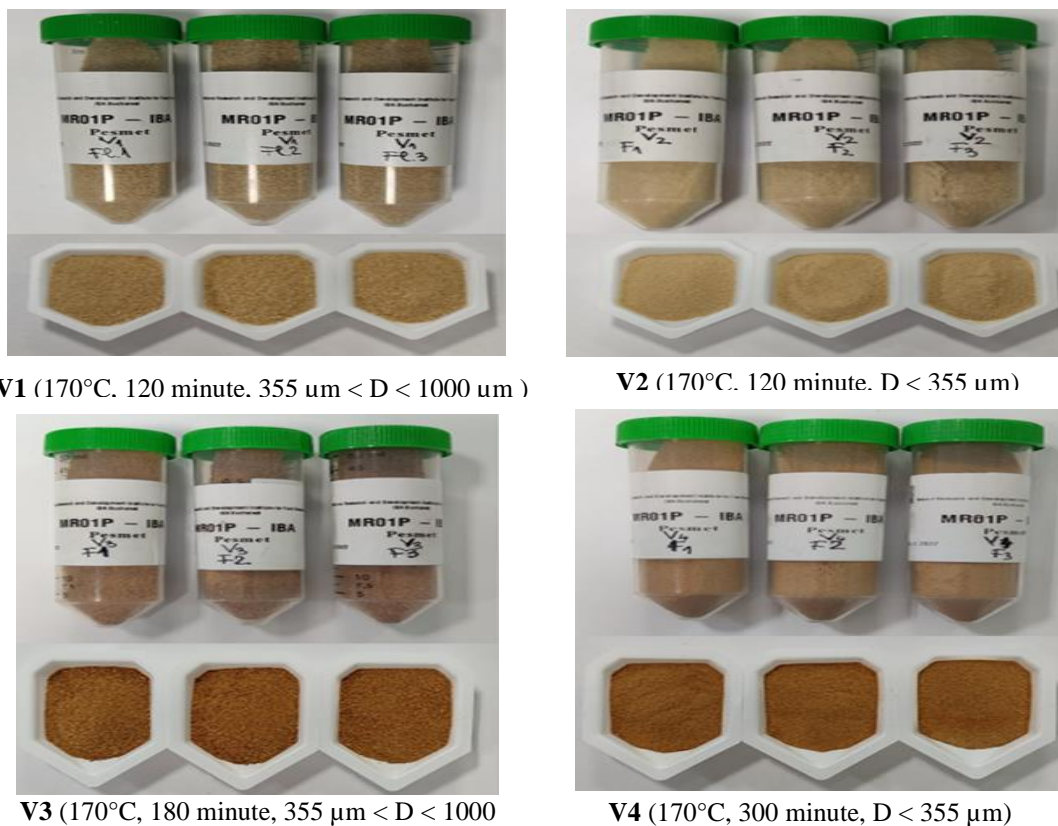


Fig. 8.3 Diferențele induse de tratamentul termic

Conținutul de umiditate al pesmetului este esențial pentru calitatea și durabilitatea acestuia, influențând direct procesul de uscare la 170°C, care previne dezvoltarea microorganismelor și extinde durata de valabilitate. Gestionarea atentă a procesului de uscare asigură uniformitatea și consistența produsului final, prevenind probleme de calitate precum texturi neuniforme sau deteriorarea prematură. Umiditatea optimă joacă un rol crucial în pregătirea și analiza probelor prin tehnici cromatografice, precum HPLC și GC, afectând eficiența și precizia determinărilor analitice.

Un nivel inadecvat de umiditate poate influența negativ extracția acrilamidei din pesmet, afectând reproductibilitatea și comparabilitatea rezultatelor analitice. Umiditatea prea mare diluează analitul, complicând separarea acestuia, în timp ce umiditatea prea scăzută împiedică disoluția completă a analitului în solvenții de extracție. Controlul riguros al umidității, standardizarea probelor și ajustarea metodologiilor de analiză sunt esențiale pentru obținerea unor rezultate precise și reproductibile, asigurând astfel calitatea datelor analitice în determinarea acrilamidei.

Pentru determinarea umidității materiei prime utilizată pentru producerea materialului de referință pentru matricea pesmet a fost utilizată metoda de referință descrisă în

standardul ISO 712:2009. Unitățile materialului de referință candidat fiind prelevate în mod aleator și eșantionate pentru a fi analizate în triplicat.

Rezultatele obținute prin analiza probelor pentru conținutul de umiditate sunt prezentate în tabelul 8.2:

Tabel 8.2 Conținutul de umiditate pentru materialul de referință candidat din pesmet

Varianta 1		Varianta 2		Varianta 3		Varianta 4	
Proba	S.U%	Proba	S.U%	Proba	S.U%	Proba	S.U%
P1	99.28	P4	98.93	P7	98.70	P10	99.58
P1	99.25	P4	99.00	P7	98.71	P10	99.50
P2	99.27	P5	98.96	P8	98.81	P11	99.69
P2	99.17	P5	98.89	P8	98.87	P11	99.61
P3	99.13	P6	98.80	P9	98.96	P12	99.73
P3	99.30	P6	98.92	P9	98.92	P12	99.75

Graficul din figura 8.3 oferă o vizualizare precisă a substanței uscate medii (S.U.%) pentru fiecare variantă de pesmet, utilizând puncte medii și intervale de încredere (95%). Rezultatele arată că Varianta 4 are cea mai mare valoare medie a umidității, în timp ce Varianta 3 prezintă cele mai scăzute valori medii.

Varianta 1 prezintă cea mai mică variabilitate, indicând o consistență scăzută a umidității în probele sale. Diferențele semnificative între intervalele de încredere sugerează variații substanțiale între variante, influențând proprietățile fizico-chimice ale pesmetului.

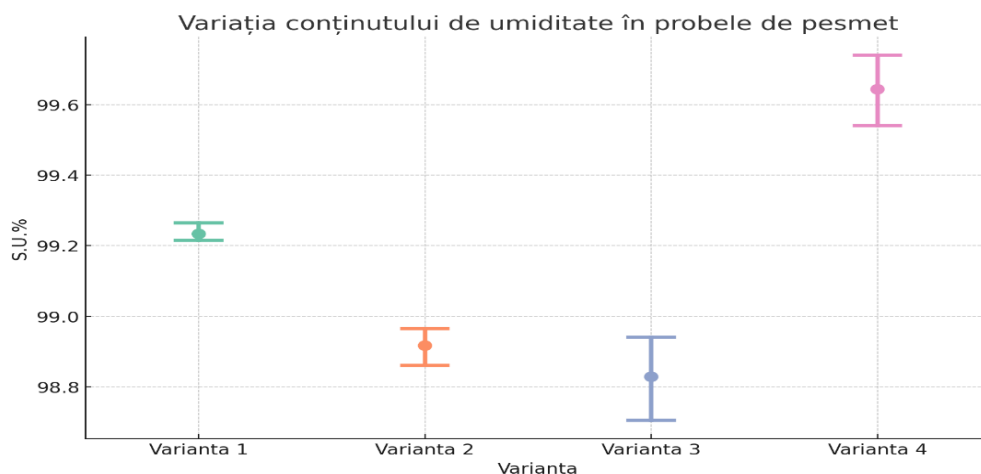


Fig. 8.3 Variația conținutului de umiditate în probele de pesmet

Pentru determinarea conținutului de acrilamidă din materialul de referință candidat a fost utilizată o metodă care se bazează pe extracția AA în apă din matricea luată

în studiu. Extractul este centrifugat și supernatantul este supus purificării pe două coloane de extracție pe fază solidă (SPE).

Extractul de AA purificat este supus derivatizării cu compuși ai bromului (bromură de potasiu, acid bromhidric și apă de brom) cu obținerea derivatului dibromurat de AA (2,3-DBPA). Derivatul dibromurat de AA (2,3-DBPA) se extrage din soluția derivatizată cu un amestec de acetat de etil + hexan, 4:1 (v/v), apoi are loc evaporarea solvenților și reluarea extractului în acetat de etil și trietilamină. Trietilamina se adaugă cu scopul de a transforma derivatului dibromurat de AA (2,3-DBPA) în derivat monobromurat de AA (2-BPA) mult mai stabil la analiza GC. Extractul obținut se filtrează pe un microfiltru din celuloză regenerată cu porii de 0,2 μm (Spartan 13RC) și cu Ø de 17 mm și apoi se injectează 1 μL în cromatograf

Conform Regulamentului 2158/2017, probele din variantele experimentale (pesmet din pâine) se încadrează în categoria "Produse similare cu celelalte produse din această categorie" cu un nivel de referință de **300 μg/kg**.

Produsul "PESMET", fabricat în cele 4 variante experimentale a prezentat valori de circa 5 – 8 ori mai mari (**1.499,25 - 2.421,44 μg/kg**) față de nivelul de referință, de 300 μg/kg, prevăzut pentru această categorie de produs.

Tabel 8.3 Nivelul de acrilamidă din probele de pesmet, realizate în variantele experimentale

VARIANTA	Flacon	Replicat	Medie, μg/kg	Medie ± SD, μg/kg	RSD (r), %
V1 (170°C, 120 minute, 355 μm < D < 1000 μm)	F11	P1	1.503,68	1.509,12 ± 7,68 ^a	0,51
		P2	1.514,55		
	F12	P1	1.484,12	1.484,71 ± 0,82 ^a	0,06
		P2	1.485,29		
	F13	P1	1.497,89	1.503,94 ± 8,55 ^a	0,57
		P2	1.509,98		
MEDIE V1 (n = 6)			1.499,25 ± 11,49	0,77	
V2 (170°C, 120 minute, D < 355 μm)	F21	P1	2.281,64	2.278,50 ± 4,44 ^b	0,19
		P2	2.275,36		
	F22	P1	2.467,72	2.504,17 ± 51,56 ^a	2,06
		P2	2.540,63		
	F23	P1	2.468,99	2.481,66 ± 17,91 ^a	0,72
		P2	2.494,33		
MEDIE V2 (n= 6)			2.421,44 ± 124,31	5,13	
V3 (170°C, 180 minute, 355 μm < D < 1000 μm)	F31	P1	1.869,51	1.820,54 ± 69,25 ^a	3,80
		P2	1.771,57		
	F32	P1	1.745,90	1.806,76 ± 86,06 ^a	4,76
		P2	1.867,61		
	F33	P1	1.776,36	1.773,93 ± 3,44 ^a	0,19
		P2	1.771,49		
MEDIE V3 (n= 6)			1.800,41 ± 23,95	1,33	
V4 (170°C, 300 minute, D < 355 μm)	F41	P1	1.893,92	1.883,55 ± 14,66 ^b	0,78
		P2	1.873,18		
	F42	P1	1.963,47	1.964,96 ± 2,11 ^b	0,11
		P2	1.966,46		
	F43	P1	2.126,17	2.094,19 ± 45,22 ^a	2,16
		P2	2.062,22		
MEDIE V4 (n= 6)			1.980,90 ± 106,22	5,36	

*valorile care nu au aceeași literă în cadrul aceleiași variante sunt semnificativ diferite

Pentru fiecare dintre cele 3 flacoane ale unei variante experimentale s-au efectuat câte două determinări paralele (4 variante x 3 flacoane x 2 determinări). Ca rezultat s-a luat media aritmetică pentru 2 determinări paralele, cu îndeplinirea condiției de repetabilitate.

Probele din V1 și V2 provin din același lot de pesmet și sunt obținute în aceleași condiții de prăjire (170°C, 120 minute). Probele din V2 (cernut) au rezultat din cernerea pesmetului prăjit, având o granulație mai mică, $D < 355 \mu\text{m}$, iar V1 cu granulația mai mare, $355 \mu\text{m} < D < 1000 \mu\text{m}$, a constituit refuzul.

Se observă că la aV2, unde granulația pesmetului a fost mai fină, nivelul de AA a fost mai mare, $2,421,44 \pm 124,31 \mu\text{g/kg}$, comparativ cu V1, $1,499,25 \pm 11,49 \mu\text{g/kg}$, care a prezentat o granulozitate mai mare a particulelor. Mărunțirea fină a particulelor de pesmet din V2 a determinat o extracție a AA mai bună, față de probele din V1.

S-a constatat că, deși AA este extrasă eficient în varianta V2, unde particulele din eșantioane au fost suficient de mici, purificarea SPE a fost mai bună, obținându-se extracte mai curate, față de V1 (fig. 10 și 13), care a prezentat o granulație mai mare a particulelor.

Același lucru a fost obținut și în cazul variantelor V3 și V4. Nivelul de AA a fost mai mare în cazul V4 ($1980,90 \pm 11,49 \mu\text{g/kg}$) unde dimensiunea particulelor a fost mai fină ($< 355 \mu\text{m}$), comparativ cu V3 ($1800,41 \pm 23,95 \mu\text{g/kg}$), unde dimensiunea particulelor a fost mai mare ($355 \mu\text{m} < D < 1000 \mu\text{m}$). În V4, comparativ cu V3, nivelul de AA a fost mai mare și datorită unei duratei mai mari de prăjire a pesmetului.

Deci, probele din variantele (V2, V4) care au prezentat o granulație mai mică a particulelor de pesmet ($< 355 \mu\text{m}$) au determinat o extracție și purificare mai bună față de probele din variantele (V1, V3) care au prezentat o granulație mai mare a particulelor de pesmet ($355 \mu\text{m} < D < 1000 \mu\text{m}$).

Variabilitatea măsurărilor a fost dată de coeficientul de variație (CV) sau deviația standard relativă (RSD). Aceasta a fost mai bună (0,77% și 1,33%) în cazul V1 și V3, unde granulația a fost mai mare și de 5,13%, respectiv, 5,36%, în cazul variantelor, V2 și V4, unde granulația pesmetului a fost mai mică.

De asemenea a fost verificată și omogenitatea probelor din cele 3 flacoane ale aceleiași variante, prin utilizarea testului ANOVA, folosind metoda Tukey. Analizând valorile obținute, în cazul variantei V1 și V3 nu au fost determinate diferențe semnificative între flacoane, iar în cazul variantelor V2, respectiv V4, există diferențe semnificative între F21 și F22, F23, respectiv, între F42, F41 și F43 ($p < 0,05$).

Capitolul 9. Concluzii finale și contribuții principale la „Optimizarea managementului calității în testarea produselor agroalimentare”

Capitolul 9 prezintă concluziile finale și contribuțiile principale ale tezei de doctorat privind optimizarea managementului calității în testarea produselor agroalimentare. În analiza stadiului actual, s-au desprins concluzii esențiale prezentate în Capitolul 3 și s-au conturat direcțiile de cercetare-dezvoltare relevante. Obiectivul principal al cercetării a fost elaborarea

și implementarea unui sistem de management al calității conform standardului ISO 17034, vizând optimizarea proceselor necesare pentru dezvoltarea materialelor de referință. Implementarea acestui sistem asigură conformitatea cu cerințele internaționale de competență și calitate, integrând principiile standardului în toate etapele de producție și control.

Studiile din Capitolul 5 au descris activitățile de producere la nivel de laborator a materialelor de referință cerealiere, conform cerințelor ISO 17034 și Ghidului ISO 35, evaluând omogenitatea și stabilitatea MR. Capitolul 6 a detaliat structura și implementarea studiului de stabilitate pentru materialul de referință MR001-IBA, conform standardului ISO 17034:2017. Capitolul 7 a rezumat activitățile de reducere a factorilor de risc identificați, folosind tehnici precum HTA și SWOT. Capitolul 8 a descris dezvoltarea experimentală a unui nou material de referință din pesmet pentru determinarea conținutului de acrilamidă.

În realizarea obiectivului principal al activității doctorale, teza aduce contribuții semnificative, printre care: analiza critică a stadiului actual al cunoștințelor, documentarea cerințelor pentru dezvoltarea unui sistem de management al calității conform ISO 17034, selectarea materiei prime adecvate, producerea loturilor de materiale de referință, efectuarea experimentărilor detaliate pentru evaluarea calității acestora și inițializarea dezvoltării unui material de referință pentru acrilamidă. Aceste realizări demonstrează capacitatea laboratorului de a produce materiale de referință de înaltă calitate, esențiale pentru standardizarea și calibrarea metodelor analitice în domeniul agroalimentar.

Bibliografie Selectivă

- [1] A. S. Floarea SERBANCEA, Nastasia BELC, Ovidiu MARCULESCU and A. STANESCU, "THE DEVELOPMENT OF QUALITY MANAGEMENT SYSTEM USED IN THE PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS," *Proceedings of the 7 th Review of Management and Economic Engineering International Management Conference*, 2020.
- [2] A. S. Floarea SERBANCEA, Nastasia BELC, Ovidiu MARCULESCU and V. L. Aurelia STANESCU, "THE ROLE OF EUROPEAN UNION POLICIES ON THE MANAGEMENT OF REFERENCE MATERIALS SPECIFIC TO FOOD ENGINEERING," *Proceedings of the 7 th Review of Management and Economic Engineering International Management Conference*, 2020.
- [3] O. I. pentru Standardizare, "ISO/CEI 17000:2004 Evaluarea conformității. Vocabular și principii generale," 2004.
- [4] International Organization for Standardization, "ISO 17034:2016 General requirements for the competence of reference material producers," 1. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/29357.html>
- [5] "Mape :: RENAR." Accessed: Jun. 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.renar.ro/index.php/acreditarea/procesul-de-acreditare/documente-pentru-acreditare/mape>
- [6] T. S. Picker, "Digitalization in Laboratories of the Pharmaceutical Industry," *Solid State Development and Processing of Pharmaceutical Molecules: Salts, Cocrystals, and Polymorphism: Volume 79*, vol. 79, pp. 397–420, Jan. 2021, doi: 10.1002/9783527823048.CH8.
- [7] F. Șerbancea, O. Mărculescu, F. Nenciu, and A. Stănescu, "Feasibility study regarding the production of the reference material RM001F- IBA wheat flour.," in *International Symposium, Isbinma Teh', Agricultural And Mechanical Engineering, Bucharest, Romania, 29 October 2021. Proceedings*, Bucharest: National Institute of Research – Development for Machines and Installations Designed for Agriculture and Food Industry – INMA Bucharest, 2021, pp. 216–223.
- [8] O. MARCULESCU, N. BELC, R.-M. MARINESCU, C. SERBANCEA, and A. SEMENESCU, "THE INFLUENCE OF FOOD MATRIX IN THE DEVELOPMENT OF REFERENCE MATERIALS," *SCIENTIFIC PAPERS-SERIES D-ANIMAL SCIENCE*, vol. 65, no. 1, pp. 511–516.
- [9] O. MARCULESCU, C. SERBANCEA, E. C. GRADEA, and A. SEMENESCU, "THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE STABILITY OF REFERENCE MATERIALS," *SCIENTIFIC PAPERS-SERIES D-ANIMAL SCIENCE*, vol. 65, no. 1, pp. 505–510, 2022.
- [10] A. Culețu, M. Muțescu, ... I. S.-A. of the F. of, and undefined 2023, "SELECTION OF THE TYPE OF WHEAT FLOUR IN THE DEVELOPMENT OF A REFERENCE MATERIAL FOR THE ANALYSIS OF THE WET GLUTEN," *annals.fih.upt.ro*, Accessed: Jun. 10, 2024. [Online]. Available: <https://annals.fih.upt.ro/pdf-full/2023/ANNALS-2023-2-22.pdf>