

A photograph of two yellow-green apples on a white surface. One apple is whole and sits inside a clear glass dish. The other apple is cut in half, showing its core and seeds, and sits on the surface next to the dish. The background is a soft, light-colored gradient.

# Són autèntics els aliments que consumim?

**Curs:** 2021-2022

**Àmbit:** Científic

**Pseudònim:** Isaac Newton

Són autèntics els aliments que consumim?

---

## Sumari

	pàg.
<b>INTRODUCCIÓ</b> .....	3
TRIA DEL TREBALL .....	3
PRESENTACIÓ DEL TEMA .....	3
DELIMITACIÓ DEL PROBLEMA, HIPÒTESI I OBJECTIUS .....	4
METODOLOGIA .....	5
ARRANJAMENT DEL TREBALL .....	6
<b>1. FRAU ALIMENTARI</b> .....	6
1.1 LEGISLACIÓ .....	7
1.2 AUTENTIFICACIÓ DE PRODUCTES .....	8
1.3 ALIMENTS MÉS SUSCEPTIBLES A SER FRAUDULENTS .....	8
1.4 ENGANY A LES ETIQUETES O EMBOLCALLS .....	13
1.5 DETECCIÓ DE FRAU ALIMENTARI .....	15
<b>2. EL CAFÈ</b> .....	16
2.1 HISTÒRIA DEL CAFÈ.....	16
2.2 CLASSIFICACIÓ DELS CAFÈS.....	17
2.3 PROPIETATS I COMPOSICIÓ QUÍMICA DEL CAFÈ .....	18
2.4 GRAU DE TORRAT DEL CAFÈ .....	20
2.5 PRINCIPALS PRODUCTORS DE CAFÈ .....	20
2.6 FRAU DEL CAFÈ.....	21
<b>3. PART PRÀCTICA</b> .....	22
3.1 OBJECTIUS .....	23
3.2 MÈTODES UTILITZATS .....	24
3.3 HPLC - UV .....	24
3.3.1 Mostres .....	25
3.3.2 Material i equipament .....	26
3.3.3 Procediment .....	28
3.3.3.1 Tractament dels cafès.....	28

3.3.3.2 Anàlisi amb el mètode analític HPLC - UV.....	30
3.3.4 Anàlisi quimiomètrica .....	35
3.4 FIA-ESI-MS .....	39
3.4.1 Mostres.....	39
3.4.2 Material i equipament.....	41
3.4.3 Procedient.....	42
3.4.3.1 Tractament dels cafès.....	42
3.4.3.2 Anàlisi amb el mètode analític FIA-ESI-MS.....	45
3.4.4 Anàlisi quimiomètrica .....	48
<b>4. CONCLUSIONS</b> .....	<b>51</b>
4.1 CONCLUSIONS GENERALS.....	51
4.2 CONCLUSIONS PERSONALS.....	53
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>54</b>

## **Introducció**

### **Tria del treball**

Al començament d'aquest projecte no tenia molt clar el tema sobre el qual tractaria el meu treball, però gràcies a una proposta que em va fer la meva tutora vam sol·licitar una plaça per fer el meu treball de recerca amb un pla de treball que ofereix la Universitat de Barcelona (projecte Forces) i que, afortunadament, vaig ser triat. Vaig escollir la proposta de treball sobre si els aliments que consumim són autèntics, i va ser així per dos motius: perquè em cridava molt l'atenció i perquè em donava l'oportunitat de treballar amb unes eines i uns recursos els quals no només serveixen per a la qualitat del meu treball sinó com a experiència personal sobre una possible decisió sobre els meus estudis de futur.

### **Presentació del tema**

No és res nou que la qualitat dels productes alimentaris sigui un tema de gran interès per a una gran part de la població. És per això, que en grans empreses fabricants d'aliments, juntament, amb altres col·lectius, la qualitat dels seus productes és una peça clau del seu benefici, ja que, cada cop una major part de la població està interessada en les propietats i en la qualitat dels seus productes. A més, com cada cop aquest tema és de més d'interès, les empreses i els fabricants es veuen obligats a superar un cert control de qualitat cada cop més estricta.

El control de qualitat en els aliments és la utilització d'un ventall de tècniques tecnològiques, físiques, microbiològiques, químiques, nutricionals i sensorials per garantir que l'aliment sigui sa i saborós. L'objectiu del control de qualitat és el de protegir al consumidor, tant del frau com de la seva salut i garantir que els productes alimentaris durant la seva producció, emmagatzematge, processament i distribució siguin saludables i aptes per al consum humà, que compleixin els mínims de seguretat i qualitat i s'etiquetin d'una manera adequada i objectiva d'acord amb la

seva disposició legal. El control de qualitat, intenta assolir una perfecta composició de les característiques dels aliments. En aquestes característiques intervenen diferents atributs específics: propietats sensorials com el sabor, el color, l'aroma i la textura i propietats quantitatives com el contingut en sucres, en proteïnes, peròxids... D'acord amb aquests atributs, es determinen uns estàndards pel que fa a la composició del producte: l'envàs utilitzat, les reaccions de deterioració esperades, la vida útil requerida i el tipus de consumidors a què va dirigit.

Aquests estàndards s'estableixen mitjançant les lleis i els reglaments alimentaris que els modulen per tal de regular i controlar aspectes com: la seva comercialització, producció, etiquetatge, additius que poden ser utilitzats, suplementes dietètics, pràctiques generals de fabricació, anàlisi de perills i el marge que determina el seu frau i adulteració.

### **Delimitació del problema, hipòtesi i objectius**

Com a primer pas per començar amb el treball, és necessari realitzar la delimitació del problema a investigar, en aquest cas la pregunta formulada és la següent: És possible esbrinar la procedència d'una mostra de cafè per tal d'avaluar si s'ha pogut produir un frau alimentari sobre aquesta?

He decidit plantejar aquesta qüestió, ja que aconsegueix sintetitzar d'una manera molt general allò que vull arribar a resoldre. Aquest és majoritàriament l'objectiu del meu treball i sobre el qual se centra, sobretot, la part experimental del treball. La part teòrica del treball lliga més una visió generalitzada del frau alimentari i, encara que no ho sembli, és una part igual de necessària per poder entendre la situació global que comporta el frau alimentari i d'aquesta manera ser capaços d'aprofundir més al centre de la qüestió i guarnir de fonaments el sentit de la part pràctica. La part experimental sí que delimita aquesta qüestió més especialitzadament i serà aquí on podrem ser capaços de donar resposta al nostre problema.

Arran d'una primera presa de contacte, i després de començar a investigar l'atmosfera del projecte, he formulat la següent hipòtesi: Potser, gràcies a diferents mètodes experimentals és possible esbrinar la procedència d'un determinat cafè si aconseguim comparar-lo amb un de la mateixa procedència la qual sí que coneixem.

Aquesta és l'afirmació temptativa que intentaré demostrar si és certa o falsa mitjançant un experiment. De fet, el que farem serà utilitzar diferents mètodes analítics i quimiomètrics per intentar esbrinar la procedència d'un cafè amb un origen determinat comparant-lo amb cafès de diferents procedències les quals sí que coneixem.

L'objectiu del treball no deixa de ser comprovar la veracitat de la hipòtesi i és per això que els objectius d'aquest treball són fer d'investigador per tal de poder esbrinar si el cafè sobre el qual realitzarem la part pràctica ha patit algun tipus de frau alimentari respecte la seva procedència. Concretament, la taula següent mostra els diferents objectius que intentaré assolir durant tot el treball:

o1	Entendre i registrar amb un nivell de complexitat competent la situació de frau alimentari contemporània (2021) i el que comporta.
o2	Aplicar un mètode experimental per intentar esbrinar la procedència d'un cafè.
o3	Poder concloure amb un alt percentatge de seguretat i amb un estudi clar i entenedor la procedència de la mostra de cafè investigada.

Taula 1. Objectius del treball. Font: Pròpia

## **Metodologia**

Per la realització d'aquest treball de recerca emprarem diversos mètodes tant teòrics com pràctics. La part teòrica està fonamentada en la recerca bibliogràfica i documental de tots els temes d'interès en diverses fonts i la part pràctica en l'aplicació de dos mètodes analítics sobre mostres de cafè els resultats dels quals

seran després estudiats mitjançant la implementació de dos mètodes quimiomètrics per a cadascun dels mètodes analítics.

## **Arranjament del treball**

Aquest treball està fonamentat per quatre grups, dos dels quals queden més diferenciats. Aquests són els següents: la part teòrica i la part pràctica.

La part teòrica està dividida en dues parts. La primera part tracta el frau alimentari de manera generalitzada i la segona part aprofundeix en el roll que carrega el cafè en el món del frau.

La part pràctica també està dividida en dues parts, ja que s'han utilitzat dos mètodes analítics diferents, encara que l'objectiu d'ambdós són bastant similars. El primer mètode analitza les mostres mitjançant el mètode HPLC-UV i el segon mitjançant el mètode FIA-ESI-MS.

## **1. FRAU ALIMENTARI**

El frau alimentari és definit com una forma d'engany conscient sobre un cert producte alimentari: com la substitució intencionada, l'etiquetatge incorrecte, l'adulteració o falsificació sobre les seves matèries o envasos comercialitzats amb objectius econòmics. L'adulteració es defineix com el reemplaçament total o parcial d'un aliment, o component, d'una qualitat determinada per un altre similar, però amb preus i qualitats inferiors.

Els fraus alimentaris atenuen l'autenticitat dels productes en aspectes com: l'origen del producte, les característiques biològiques (espècies, tipus) i la qualitat. Normalment, aquest problema implica majoritàriament als productes prèmium o de gran valor econòmic. No obstant això, la creixent complexitat de les cadenes



alimentàries, la crisi econòmica i la reducció dels subministraments han augmentat la pressió a escala mundial per cometre adulteracions d'aliments.

El frau alimentari s'ha convertit en un fenomen global i en evolució constant. La forma en què es manipulen els aliments pot ser molt original i estrafolària. A més, el frau evoluciona tan ràpidament que els encarregats a detectar-ho han d'estar en un continu desenvolupament de noves tècniques i metodologies analítiques per tal poder detectar els diferents mètodes de frau que emergeixen ràpidament.

S'estima que el frau alimentari costarà a la indústria alimentària mundial entre trenta i quaranta mil milions de dòlars anuals, aproximadament entre uns vint-i-sis i trenta-quatre mil milions d'euros.

## 1.1 LEGISLACIÓ

Tant a escala mundial com europea i nacional existeixen un ampli ventall de lleis que tenen com a objectiu prevenir i penalitzar: les pràctiques fraudulentament o enganyoses sobre productes alimentaris, l'adulteració d'aliments i qualsevol altra pràctica que pugui induir a l'engany del consumidor sobre un producte alimentari.

La Unió Europea disposa d'una normativa pròpia per protegir als consumidors, aquesta, implica aspectes com la claredat de les etiquetes o la distribució del contingut d'aquestes o, des del 13 de desembre de 2014, l'obligació d'indicar el país d'origen d'uns determinats productes com la carn de porcí, aviram, ovella i cabra.

Bases legals:

Pel Reglament (CE) 178/2002 de 28 de gener de 2002, s'estableixen els principis i requisits generals de la legislació alimentària, que té com a objectiu la protecció de l'interès del consumidor i la prevenció de pràctiques fraudulentament o enganyoses, l'adulteració d'aliments i qualsevol altra pràctica que pugui induir a enganyar al

consumidor. A més, també s'estableix la responsabilitat de l'explotador d'empreses alimentàries de què els aliments compleixen els requisits de la legislació.

També es crea una agència independent responsable de l'assessorament i el suport científics: l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària (EFSA). A més, crea els principals procediments i eines per a la gestió d'emergències i crisis, així com el sistema d'alerta ràpida per a aliments i pinsos (RASFF). El Reglament general de Llei alimentària garanteix un alt nivell de protecció de la vida humana i dels interessos dels consumidors en relació amb els aliments, i, alhora, garanteix el funcionament efectiu del mercat interior.

## **1.2 AUTENTIFICACIÓ DE PRODUCTES**

L'autentificació dels aliments es refereix al control de diversos aspectes incloent la caracterització, l'etiquetatge incorrecte i enganyós sobre l'origen del producte i l'adulteració. L'objectiu d'aquesta consisteix a comprovar que l'aliment compleix tot el que s'estipula en el seu etiquetat en termes de composició, origen biològic, origen geogràfic i sistema de producció. En general, els aliments que per un motiu o l'altre tenen un valor econòmic afegit són els més susceptibles a sofrir frau.

## **1.3 ALIMENTS MÉS SUSCEPTIBLES A SER FRAUDULENTS**

El frau alimentari pot produir-se en una gran varietat de situacions. Productes o ingredients alimentaris poden ser substituïts per uns altres de menor qualitat, inferiors o d'una altra espècie. Una de les tècniques més comunes és la de diluir aliments amb aigua o eliminar-los. Els productes alimentaris poden reemplaçar-se amb al·lèrgens comuns, com a fruita seca o ous, la qual cosa pot provocar reaccions adverses greus a determinats consumidors.



Fig. 1. Representació de l'adulteració d'aliments. Font:

[https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/styles/normal-responsive/public/flyer\\_titelbild\\_falscher\\_final.jpg?itok=V2S\\_z8vg](https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/styles/normal-responsive/public/flyer_titelbild_falscher_final.jpg?itok=V2S_z8vg)

Les begudes són uns productes molt fàcilment adulterables mitjançant diferents pràctiques com la tergiversació de l'etiquetatge. Les begudes amb més percentatge d'adulteració són: suc de fruites, cafè, té, vi i diferents begudes alcohòliques.

Tot i que la seguretat dels productes en molts casos no es veu afectada, un dels principals problemes és que perjudica la confiança dels consumidors i té un impacte a llarg termini en la indústria alimentària. Un dels casos més citats en els últims anys és la detecció de carn de cavall en productes de carns de vedella processats. El febrer de 2013, les autoritats sanitàries europees van afirmar que el cas d'utilitzar carn de cavall com a etiqueta falsa de carn de vedella no era una crisi sanitària, sinó un frau d'etiquetes. El problema no és la seguretat alimentària, sinó l'incompliment de la normativa d'etiquetatge dels productes, perquè no hi ha informes que els productes de carn venuts en forma de vedella també continguin carn de cavall. Els proveïdors saben que els seus productes contenen carn de cavall, però no ho van indicar a l'etiqueta, sinó que van veure una oportunitat per guanyar més diners i enganyar els consumidors que pensaven que estaven comprant carn de vedella. Aquest escàndol demostra que una de les debilitats del sistema de control de la

cadena alimentària és la dificultat d'una comunicació eficaç entre les autoritats competents.

Segons un estudi realitzat per la Comissió de Medi Ambient, Salut Pública i Seguretat Alimentària del Parlament Europeu els aliments amb més risc de patir frau són els següents: oli d'oliva, llet, cafè, safrà, mel i suc de fruita. Així i tot, la varietat d'aliments sobre els quals es produeix frau augmenta contínuament i és d'una enorme extensió.

#### Frau de l'oli d'oliva:

Els olis corren un risc variable de frau alimentari. La majoria són de baix risc, no obstant això, els olis d'oliva i els d'especialitat, així com l'oli de colza estan en un risc extremadament alt. També hi ha problemes per a l'oli de palma i al voltant d'olis parcialment hidrogenats.

Una altra problemàtica amb el frau de l'oli és la de vendre'l com nou i que sigui un de reciclat. En el sector dels serveis alimentaris d'Àsia existeix un problema continu amb el "oli d'escorcoll", que es recicla il·legalment amb oli de cuina que es tracta amb productes químics i es torna a vendre als restaurants. Un fet similar succeeix als Estats Units, on hi ha problemes continus amb el robatori d'oli de cuina usat per desviar-lo a la generació de biodièsel.

En general l'oli d'oliva corre un risc extremadament alt d'adulteració, substitució i dilució fraudulentas. També corre el risc d'afirmacions fraudulentas, especialment les relacionades amb la procedència i l'origen.

Hi ha hagut una participació a llarg termini de bandes de delinqüents organitzats en la indústria de l'oli d'oliva, especialment a Itàlia, i és probable que aquestes bandes delictives controlin o tinguin vincles amb exportadors i importadors suposadament legítims d'oli d'oliva a tot el món. Els olis d'oliva europeus importants als Estats Units sovint es remunten a les cadenes de subministrament vinculades a grups de delinqüència europeus.

L'oli d'oliva verge extra corre un risc especialment alt a causa del seu alt preu. És més comunament adulterat per l'addició d'altres olis vegetals, com la soia o la colza. Els nivells més baixos d'oli d'oliva, com l'oli de pinyolada d'oliva també s'utilitzen per adulterar (diluir) oli verge extra per augmentar els beneficis. Els colorants no declarats com la clorofil·la, inclosa la clorofil·la estabilitzada per coure, es poden afegir per fer que el color de l'oli verge diluït sembli més autèntic.

L'etiquetatge generalitzat és un altre dels casos més comuns de frau a zones d'Espanya com Múrcia. Els tipus més comuns de frau és anomenar incorrectament 'extra verge' o 'verge' quan algunes mostres contenien olis que no pertanyien a aquesta classe.

#### Frau de la llet:

El risc de patir frau per a la llet és també molt elevat i sobretot en les llets de nova o propera creació com les llets d'ametlla, avena, arròs... La generació coneguda com a "*millennials*" ha fet augmentar la demanda de llet de nou i aquesta és l'origen d'una forma relativament fàcil d'adulterar. L'elevat cost de les matèries primeres i la demanda d'ofrenes "naturals" i orgàniques fan d'això un sector atractiu per a l'activitat fraudulenta.

#### Frau del safrà:

El safrà corre un risc molt alt de frau alimentari. El tipus més comú de frau de safrà es diu que és l'adulteració amb parts no estigmes de la flor de crocus, a vegades amb l'addició de tints. També es pot produir una distorsió de l'origen. Recentment, el safrà a Europa s'està adulterant amb pigments adoptats a partir de jardineria, que són similars als pigments grocs del safrà. A Espanya (2017) s'han detectat més de 500 carregaments de safrà adulterat per valor de 10 milions d'euros. El safrà estava adulterat amb altres materials vegetals. Un altre mètode de frau que es produïa amb el safrà era el d'importar mitjançant vies il·legals safrà Iranian a Espanya, anomenar-lo falsament com a Espanyol i vendre'l a preu de safrà espanyol, que és

superior al safrà a l'Iran, i d'aquesta manera guanyar econòmicament canviant la procedència del producte.

#### Frau de la mel:

La mel es troba en un risc molt alt de frau alimentari, amb una llarga història d'adulteració, dilució, substitució i distorsió de la font. Les mels venudes amb reclamacions específiques sobre l'origen botànic o l'origen geogràfic o l'estat orgànic estan en un risc particularment alt. La mel de Manuka és un d'aquests tipus i es veu molt afectada pel frau.

Un greu problema amb les abelles està afectant la producció de mel, especialment la producció de mel orgànica en moltes parts del món. La producció europea de mel està sofrint, sobretot als anys 2019, 2020 i 2021, a causa d'esdeveniments climàtics extrems, incloses inundacions, sequeres i una temporada de floració més curta. Els incendis forestals a Europa en 2021 van afectar greument algunes regions de cultiu de mel i el fet que augmenti la dificultat de producció de mel provoca un augment de la pràctica de frau sobre aquesta per tal de simplificar la seva producció.

El preu de la mel ha anat augmentant constantment i s'espera que continuï fent-ho. És probable que la mel orgànica sigui més cara i difícil d'obtenir, ja que els apicultors han de tractar les malalties de l'exaltació amb plaguicides i com a conseqüència augmenta el risc de frau.

Comunament moltes de les mostres inautèntiques de mel acostumen a ser xarops de sucre pur, xarops de blat de moro i glucosa, que, en cas extrem, no contenen mel en absolut.

#### Fraus dels sucus de fruita:

Els sucus de fruites corren un alt risc de frau alimentari, amb concentrats de fruita que es creu que es veuen afectats comunament per adulteració, substitució i dilució fraudulentos. Els concentrats especials de fruites, plantes i extractes com ara

magrana, flor major (planta d'origen europeu) i aigua de bedoll (saba de l'arbre bedoll) estan en alt risc, ja que la demanda pot arribar a superar l'oferta.

Els consumidors haurien d'estar cada vegada més conscients i més preocupats per l'ús d'ajuda a la transformació derivada d'animals en els aliments i begudes i pels riscos al·lèrgics molt presents en els diversos tipus de suc.

Un dels casos més extrems d'adulteració de suc de fruites és l'ús d'alts nivells d'arsènic i la micotoxina Patulina, una micotoxina produïda per floridures en pomes i peres podrides.

## **1.4 ENGANY A LES ETIQUETES O EMBOLCALLS**

A causa de la gran varietat de vies mitjançant les quals es pot produir frau alimentari, hi ha algunes que arriben a ser molt sofisticades i complexes per intentar que el frau no sigui detectat, però hi ha altres maneres legals d'intentar enganyar conscientment al consumidor molt més simples. Aquestes últimes no acostumen a ser un risc alt per a la salut del consumidor, el seu objectiu és el d'intentar convèncer al comprador per comprar un producte amb enganys o petits trucs que fan servir, fins i tot grans marques, per tal d'acabar de convèncer de comprar un determinat producte o fer creure que té unes propietats que en realitat no té. A continuació es mostra un exemple de la utilització d'aquests recursos.

La imatge que es troba a continuació mostra una bossa de patates fregides de l'empresa Lay's. Donant un cop d'ull es pot observar com al centre de la bossa s'indica, en gran, la paraula "Artesanas" però si ens hi fixem amb atenció, és distingible com en comptes de posar "Artesanas", posa "Artesancis". El principal motiu per realitzar aquesta acció és el de fer creure al consumidor que les patates són artesanes, però, gràcies al fet que en realitat no ho indica enlloc, no ho han de ser necessàriament. D'ençà que la gran marca multinacional va posar a la venda aquest producte, li van arribar una gran quantitat de crítiques i es va veure obligada a declarar el motiu del rètol, explicant que s'indicava la paraula mal escrita per tal utilitzar un mateix envàs a Espanya i a Portugal (llegible en castellà i portuguès), així

i tot aquest no va ser un argument creïble per a la majoria de crítics, que van continuar denunciant aquest, i la marca va canviar el rètol per "artesanas" a la següent generació de patates.



Fig. 2. Exemplificació frau a les etiquetes. Font:

<https://pbs.twimg.com/media/DSQNPGoW4AoGHEt.jpg>

L'intent d'engany amb textos confusos o amb doble sentit d'enunciats és un succés molt abundant, de fet, la gran majoria de productes amb grans rètols intenten convèncer d'alguna cosa la qual no és així. Un altre exemple conegut és el d'una empresa de lactis la qual venia uns batuts de llet en l'envàs dels quals hi havia un fotografia d'una maduixa de tal manera que semblava que el batut era de sabor maduixa, però si consultaves el llistat d'ingredients, el batut no tenia maduixes de cap mena. D'aquesta manera els compradors poden pensar que és un batut de maduixa (que acostuma a ser més car que un només de llet) i, per tant, arribar a comprar-lo només per aquesta raó.

És necessari recordar que l'objectiu del frau o de l'engany és el de guanyar diners, per això intenten vendre un producte com si fos un de millors qualitats. Una situació evident és la de les patates, normalment, la gent prefereix gastar-se els diners en unes patates artesanes que en unes no artesanes i és aquesta la intenció de l'engany.



## 1.5 DETECCIÓ DEL FRAU ALIMENTARI

A conseqüència de la problemàtica del frau alimentari, un dels punts més importants com a consumidor és intentar conèixer el màxim d'eines útils que podem tenir a l'abast per poder detectar-lo. Seguidament, s'indiquen una sèrie de consells o costums que són aconsellables per poder detectar el frau.

- En comprar aliments, comprovar la qualitat de l'embalatge, la llista dels ingredients, la informació sobre el fabricant, etc. Confia en el seu instint i eviti comprar alguna cosa que no li sembli correcte.
- Respecte a l'oli d'oliva: Pel fet que és un dels productes alimentaris més afectats pel frau i sovint es dilueix amb altres tipus d'oli més barats i fins i tot amb greix, comprovar les dades del producte com la data de la collita, el país d'origen i el nom del productor. Si aquestes dades no són clares, és possible que l'oli sigui fraudulent. Convé fixar-se també en la denominació d'origen protegida, que ha d'aparèixer en tots els productes legítims derivats de l'oli fabricats a Europa.
- Respecte a la mel: s'ha descobert que algunes mels produïdes il·lícitament contenen antibiòtics potencialment nocius. És important llegir sempre els ingredients i evitar els productes als quals s'hagi afegit sucre o xarop. Sempre que sigui possible, comprar a productors locals.
- Respecte a productes marítims: el marisc està sovint mal etiquetat. Els productes fraudulents derivats del peix solen contenir nivells elevats de mercuri i d'histamines que poden provocar malalties.
- Si s'ha detectat un producte fraudulent (s'ha comprat o està a la venda) és convenient denunciar-ho a les autoritats competents i no ingerir-ho.

A més, pàgines web com Nutrisalt ofereixen un sistema per a la detecció d'un centenar d'espècies vegetals i animals pròpies de l'àrea Mediterrània on mostren els components que acostumen a presentar quan els productes són fraudulents.

## 2. EL CAFÈ

Avui dia el cafè és una de les begudes més importants per a l'economia mundial. Aquest és un dels productes primaris més valuosos. El cultiu, processament, comerç, transport i comercialització del cafè és responsable de l'ocupació laboral de milions de persones a tot el món. Per a molts dels països menys desenvolupats del món, les exportacions del cafè representen una part molt significativa dels seus ingressos en divises, en determinats casos més del 80%.

### 2.1 HISTÒRIA DEL CAFÈ

La història del cafè es remunta al segle XIII, encara que l'origen del cafè segueix sense esclarir-se. Es creu que els ancestres etiòps de l'actual poble Oromo van ser els primers a descobrir i reconèixer l'efecte energitzant dels grans de la planta del cafè; no obstant això, no s'ha trobat cap evidència directa que pugui indicar en quina part d'Àfrica creixia o quins nadius l'haurien usat com un estimulants o fins i tot coneguessin la seva existència abans del segle XVII.

S'explica mitjançant una llegenda la història del descobridor del cafè: la història de Kaldi, un criador de cabres etiòp del segle IX que hauria descobert el cafè. No va aparèixer escrita fins a 1671 i és probablement apòcrifa, es creu que el va sorprendre l'animat comportament que tenien les seves cabres després d'haver mastegat cireres vermelles de cafè i va ser així com va descobrir el cafè i els efectes estimulants que comporta.

Des d'Etiòpia, el cafè va ser propagat a Egipte i Lemen. L'evidència creïble més primerenca de qualsevol beguda de cafè o coneixement de l'arbre del cafè apareix a mitjan segle XV, en els monestirs Sufi de Lemen. Va ser allí, a Aràbia, on els grans de cafè van ser torrats i mòlts per primera vegada en una forma similar a com són preparats en l'actualitat. Per al segle XVI, s'havia expandit per la resta del Mitjà Orient, Pèrsia, Turquia i Àfrica del Nord. Després, el cafè es va estendre a Itàlia i la resta d'Europa fins a Indonèsia i el continent americà.



Fig. 3. Il·lustració de la llegenda de Kaldi

Font: <https://coffeeattendant.com/wp-content/uploads/2017/09/Kaldi-History-of-coffee.png>

## 2.2 CLASSIFICACIÓ DELS CAFÈS

Principalment existeixen dues grans varietats de cafè: robusta i aràbica, encara que depenent de diferents condicions, com climàtiques o segons a l'altitud a la qual es troben, entre molts altres factors, varien molt les característiques i propietats del cafè, fins i tot, aspectes com el sabor, l'aroma o la intensitat. A més, també es fan mesclades d'aquests dos tipus de varietats de cafè.

Pel que respecta al cafè aràbica cal destacar que aquesta és l'espècie original i la varietat de cafè que més quantitat de grans es conreen arreu del món, de fet, els grans de cafè 100% aràbica formen, aproximadament, un 75% de la producció mundial de cafè. A més, aquesta varietat és la de major qualitat de cafè, però la de menys cafeïna entre ambdues. Un dels principals desavantatges de conrear aquesta

espècie de gra és que les exigències de clima i terreny són molt més dures que les del cafè Robusta.

Pel que pertoca a l'espècie Robusta, els cafès d'aquesta varietat són de menys qualitat que els que acabem d'esmentar. Un dels principals desavantatges d'aquest en comparació amb l'aràbica és que són molt menys aromàtics. Per contra, el seu cultiu és molt més senzill perquè creix en terres baixes, són capaços de suportar millor els diferents tipus de climes o hostilitats d'aquest; a més de tenir, com he comentat en el paràgraf anterior, més cafeïna, acidesa i cos que els aràbica.

Finalment, cal destacar que existeixen mesclades que han estat creades per a obtenir un resultat més complex o equilibrat, sent algun d'ells especialment demanats per a una gran part dels consumidors del cafè i de preus molt elevats, com és el cas de la Muntanya blava de Jamaica, que es caracteritza per tenir un aroma agradable, acidesa lleugera i un sabor nou que pocs cafès aconseguen aportar.

## **2.3 PROPIETATS I COMPOSICIÓ QUÍMICA DEL CAFÈ**

El cafè conté naturalment una varietat de compostos que inclouen cafeïna, antioxidants i diterpens. Aquests, contribueixen no només al gust únic, sinó també als efectes fisiològics ben investigats del cafè.

La cafeïna és un important compost farmacològicament actiu en el cafè i és un lleu estimulador del sistema nerviós central. Una tassa de cafè típica proporciona aproximadament entre 75 i 100 mg de cafeïna. La cafeïna té diversos efectes beneficiosos en la dieta: com la millora de l'atenció, l'estat d'alerta i el rendiment físic. En algunes persones, però, pot tenir efectes adversos, com per exemple l'alteració de la son. La cafeïna també ajuda a dilatar els bronquis, d'aquesta manera ajuda, entre altres qüestions, a poder respirar millor, fet molt positiu sobretot per als asmàtics.

Una altra característica del cafè és la seva propietat antioxidant, gràcies a això, pot tant retardar el procés cel·lular d'envelliment, com combatre contra l'estrès oxidatiu de la diabetis del tipus 2.

També ajuda a conservar la memòria, això és pel fet que és ric en potassi, magnesi i fluorur. Per tant, a la llarga també prevé malalties com l'Alzheimer.

Respecte a la composició del cafè, la figura 2 mostra la composició dels grans de cafè verds per a les varietats Robusta i Aràbica.

Component químic	Aràbica (%)	Robusta (%)
Polisacàrids	50,8	56,4
Sacarosa	8,0	4,0
Sucres reductors	0,1	0,4
Proteïnes	9,8	9,5
Aminoàcids	0,5	0,8
Cafeïna	1,2	2,2
Trigonelina	1,0	0,7
Lípids	16,2	10,0
Àcids alifàtics	1,1	1,2
Àcids clorogènics	6,9	10,4
Minerals	4,2	4,4
Compostos aromàtics	0,1	0,1

Taula. 2. Principals components del cafè. Font:  
<https://www.infocafe.es/cafe/principales-exportadores-cafe.php>

## 2.4 GRAU DE TORRAT DEL CAFÈ

Les condicions de torrar del cafè és un dels motius pel qual pot variar la capacitat antioxidant del cafè. El procés de torrat és un dels més importants a l'hora de determinar les propietats característiques del cafè com el sabor i aroma final.

Part dels antioxidants naturals que presenten els grans de cafè verd són descompostos o degradats o poden arribar a unir-se a altres estructures formant nous compostos en el procés de torrat del cafè.

El grau de torrat del cafè també és un factor clau en el sabor del producte final, aquest influeix en aspectes com l'acidesa, el sabor més dolç o més amarg...

## 2.5 PRINCIPALS PRODUCTORS DE CAFÈ

La taula següent (figura 3.) mostra un llistat dels primers dotze països productors de cafè en l'actualitat (2021). Com es pot observar; Vietnam, Etiòpia, Índia i Nicaragua ocupen el segon, cinquè, setè i dotzè lloc de la llista. Aquests cinc països són els països on tenen origen les mostres que han sigut utilitzades per la realització de la part pràctica d'aquest treball. Aquest és un fet rellevant, ja que els països on es produeixen més cafè tenen més risc de frau per l'abundància del producte.

Brasil no només és el primer país productor de cafè del món sinó que també és el primer país exportador de cafè del món, fet que demostra la importància del cafè respecte a l'economia per a aquest país, de fet, és el país amb més guany econòmics per la venda de cafè.

País	Tones de cafè produïdes
Brasil	2 592 000
Vietnam	1 650 000
Colòmbia	810 000
Indonèsia	660 000

Etiòpia	384 000
Hondures	348 000
Índia	348 000
Uganda	288 000
Mèxic	234 000
Guatemala	204 000
Perú	192 000
Nicaragua	132 000

Taula. 3. Principals països productors de cafè. Font:  
<https://www.infocafe.es/cafe/principales-exportadores-cafe.php>

Un altre cas a destacar és el d'Alemanya. Alemanya és un país amb una producció de cafè molt baixa, encara i així el cafè és un dels principals productes de compra i venda per a aquest país. Alemanya és el tercer país que més cafè exporta del món tot i ser un dels menors productors d'aquest, això és gràcies al fet que és el segon importador de cafè de món, important 1.270.000 tones de cafè, i exportant un 55% de la totalitat de cafè importat en forma de producte processat.

## 2.6 FRAU DEL CAFÈ

El cafè corre un alt risc de frau alimentari. Als països en desenvolupament i a les zones de cultiu, els grans de cafè i el cafè de terra s'adulteren amb torberes, sorres i calc de blat de moro per augmentar el pes aparent. Als països desenvolupats, les formes més probables de frau estan relacionades amb les afirmacions sobre la procedència, l'origen, l'ètica, el comerç just, la sostenibilitat i l'estatut orgànic.

Les llavors de cafè cru són molt vulnerables als següents tipus de frau:

- reclamacions fraudulentessobre l'origen
- declaracions fraudulentessobre l'estatut ecològic, l'estatut de comerç just
- reclamacions fraudulentessobre pràctiques de creixement, sostenibilitat o gestió forestal

- barreja no declarada de mongetes velles en mongetes noves
- intercanvi de varietats, o barreja en petites quantitats (no declarat robusta en aràbica)
- robatori (múltiples informes de Kenya de robatoris a gran escala perpetrats per càrtels organitzats).

La demanda mundial de cafè està creixent, especialment a causa de l'augment del consum en els mercats emergents, però la incertesa per als productors a causa del canvi climàtic i l'increment del preu del cafè fa augmentar el risc d'activitat fraudulenta. Existeix un risc a llarg termini d'augment significatiu dels preus per a les llavors de cafè, la qual cosa provocarà un augment en el risc d'activitat fraudulenta en el mercat del cafè en els pròxims anys (2021).

### **3. PART PRÀCTICA**

Com hem comentat amb anterioritat, el frau alimentari és un fet que ha succeït i continua succeint a dies d'avui. Una de les maneres de realitzar-lo és donar garsa per colom en el lloc d'origen d'on prové un cert producte. És per això, que en aquest treball intentarem aplicar un mètode experimental per tal de demostrar si és possible esbrinar la procedència d'un cafè i, per tant, esbrinar si és demostrable i correcta la nostra hipòtesi inicial.

#### *Delimitació del problema a investigar*

- És possible esbrinar la procedència d'una mostra de cafè per tal d'avaluar si s'ha pogut produir un frau alimentari sobre aquesta?

#### *Formulació d'una hipòtesi*

- Potser, gràcies a diferents mètodes experimentals és possible esbrinar la procedència d'un determinat cafè si aconseguim comparar-lo amb un de la mateixa procedència la qual si coneixem.



### Fonament de la part pràctica

Pel que respecta a la part pràctica d'aquest treball, consisteix en l'aplicació de metodologies analítiques per a la caracterització, classificació i autenticació de la susceptibilitat d'una determinada espècie de cafè a ser fraudulenta. Aquesta part ha estat realitzada al laboratori, concretament en un laboratori especialitzat, propietat de la Universitat de Barcelona.

Per a la realització de la pràctica s'han utilitzat dos mètodes diferents, encara que l'objectiu és el mateix en ambdós: la demostració que un determinat tipus de cafè té un origen concret, realitzant una comparació amb cafès dels quals sí que coneixem l'origen d'on provenen. Els dos processos són majoritàriament divisibles en dos grans parts, la preparatòria de les mostres i les anàlisis analítiques d'aquestes. És en aquesta segona part on més es diferencien els dos mètodes, ja que a la preparatòria de les mostres s'utilitzen unes condicions i uns mètodes quasi idèntics per a la filtració dels substrats. En canvi, al procés posterior s'utilitzen dos mètodes que, encara que duen a terme una funció semblant en aquest treball, són més diversos entre ells.

## **3.1 OBJECTIUS**

L'objectiu principal de la part pràctica d'aquest treball és dur a terme una autenticació de l'origen d'una mostra de cafè plantejada com a mostra incògnita, la qual no sabem l'origen que té, i mitjançant diversos mètodes ser capaços de determinar amb una alta seguretat el país del món d'on prové.

## 3.2 MÈTODES UTILITZATS

Com he esmentat anteriorment, aquest treball està realitzat amb dues metodologies analítiques diferents i ambdues comparteixen les mateixes mostres incògnites, d'aquesta manera obtenim un millor resultat, ja que en cas d'obtenir el mateix, tenim major fiabilitat. Cal destacar també que les altres mostres de cafè, les que sí que coneixem l'origen per poder comparar-les, són diferents. Tot i això, en els dos mètodes n'hi ha unes d'un mateix país, Nicaragua. És aquest el país teòric d'on suposadament són les mostres incògnites i, per tant, les mostres amb les quals s'haurien de relacionar les incògnites. Els dos mètodes són independents entre si i és per això que a continuació estan explicats d'aquesta manera. El primer mètode és en el qual la part analítica està realitzada amb el mètode analític HPLC - UV, és un mètode que es basa en una cromatografia de líquids d'elevada eficàcia amb detecció de llum ultraviolada-visible. El segon mètode és en el qual la part analítica està constituïda pel mètode FIA - ESI - MS, un mètode en el qual s'utilitza també l'aparell de la cromatografia de líquids, però en aquest cas es realitza una espectrometria de masses.

En ambdós casos, explicat majoritàriament, els mètodes analítics ens donen unes matrius de dades construïdes a partir dels descriptors químics obtinguts i, aquestes matrius són després analitzades mitjançant dos altres mètodes (aquests dos estan aplicats en cadascun dels mètodes analítics anteriors posteriorment): el PCA (anàlisi de components principals) i el PLS-DA (regressió de mínims quadrats parcials amb anàlisi discriminant). La principal diferència entre aquests dos mètodes és que un es tracta d'un mètode supervisat i l'altre d'un no supervisat.

### 3.3 HPLC - UV (High-Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet)

Aquest primer mètode és l'anomenat HPLC - UV (High-Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet). És en el que s'utilitza una cromatografia de líquids d'elevada eficàcia amb detecció de llum ultraviolada-visible, cal destacar que encara

que aquest sigui anomenat com el primer mètode, els dos es van realitzar simultàniament al laboratori.

### 3.3.1 Mostres

Una de les parts més destacables i sens dubte les principals protagonistes d'aquest treball són les mostres. Les mostres són inicialment càpsules de cafè de la companyia Nespresso de diferent varietat les quals són tractades de la mateixa manera. Aquestes són diferents en els dos mètodes encara que com ja he explicat amb anterioritat, les mostres incògnites són les mateixes en ambdós. S'han utilitzat un total de vint-i-tres mostres, deu mostres d'una mateixa procedència, deu d'un altre i tres mostres incògnites que encara que intuïm la seva procedència actuem com si no la sabéssim per tal de comparar-les amb les que sí que sabem la procedència. En un hipotètic cas en què volguéssim saber la procedència d'un determinat cafè, el qual no coneixem, hauríem de seguir el mateix procediment que explicaré a continuació però realitzant-lo amb mostres de tots aquells països on sospitem que la mostra analitzada pot tenir origen, d'aquesta manera podrem finalment esbrinar la procedència de la nostra mostra de cafè entre tot un ventall de països utilitzats (si tot està realitzat correctament). Per a la realització d'aquest treball, intuïm inicialment que la nostra mostra incògnita té origen a Nicaragua. Està realitzat d'aquesta manera perquè l'experiència estigui al nostre abast tant econòmic com d'altres aspectes, ja que només necessitem una altra mostra de Nicaragua perquè les compari i, aleshores, poder concloure que la mostra incògnita té origen a Nicaragua, a més, són analitzades amb una altra mostra d'un origen diferent, en aquest cas Etiòpia, que fa la funció de grup control de l'experiment per tal que el resultat no sigui aleatori o coincidència. Volem que relacioni les mostres de Nicaragua amb Nicaragua i no amb Etiòpia. A més, és per això que també s'utilitzen deu mostres de cada tipus i tres mostres de les incògnites en comptes d'una per a cada grup, d'aquesta manera minimitzem el factor coincidència. Les mostres són les següents:

- Deu càpsules Nespresso Master Origin Nicaragua
- Deu càpsules Nespresso Master Origin Ethiopia
- Tres mostres incògnites. Aquestes mostres són les tres que volem analitzar i esbrinar el seu origen, com està explicat amb anterioritat, són tres mostres iguals a les deu amb origen a Nicaragua.



Fig. 4. Master Origin Nicaragua.

Font: [https://www.nespresso.com/ecom/medias/sys\\_master/public/10838071672862/càpsula-de-cafe-nicaragua-nespresso-2000x2000.png](https://www.nespresso.com/ecom/medias/sys_master/public/10838071672862/càpsula-de-cafe-nicaragua-nespresso-2000x2000.png)



Fig. 5. Master Origin Ethiopia

Font: [https://www.nespresso.com/ecom/medias/sys\\_master/public/12300280135710/C-0363-Ethiopia-2000x2000.png](https://www.nespresso.com/ecom/medias/sys_master/public/12300280135710/C-0363-Ethiopia-2000x2000.png)

En la taula 3, que es mostra a continuació, es pot observar informació relacionada amb les mostres utilitzades. La informació és la següent: el nom comercial, el grau de torrat, l'espècie i el lloc d'origen. És aquest últim el propòsit que volem aconseguir de les mostres incògnites.

Nom Comercial	Varietat de cafè	Regió d'Origen	Grau de torrat
Master Origin Ethiopia	Aràbica	Etiopia	2/5
Master Origin Nicaragua	Aràbica	Nicaragua	2/5

Taula 4. Informació sobre les varietats de cafès. Font: Pròpia

### 3.3.2 Material i equipament

- Cafè Master Origin Nicaragua
- Cafè Master Origin Ethiopia
- Gots de plàstic

- Cafetera Nespresso
- Filtres de xeringa de niló 0,45 µm
- Xeringues 5 ml
- Vials d'injecció de 1,5 ml
- Refrigerador amb possibilitat de temperatura -4 °C
- Instrumentació i condicions mètode analític HPLC-UV
  - Instrument: Agilent 1100 Series HPLC instrument Columna: Kinetex C18 columna de fase inversa (100 x 4.6nm i.d., 2.6 µm tamany de partícula)
  - Flux: 0.4 mL/min
  - Volum injecció: 5 µL
  - Gradient: Solvent A: 0.1% àcid fòrmic en aigua (v/v)  
Solvent B: Metanol
  - Adquisició: UV a 280 nm



Fig.6. Xeringues 5 ml  
Font: Pròpia



Fig.7. Vials d'injecció 1,5 ml  
Font: Pròpia

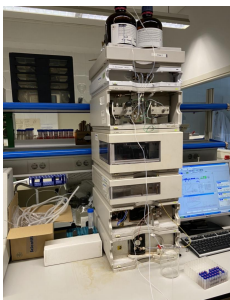


Fig.8. Agilent 1100 Series HPLC instrument  
Font: Pròpia



Fig.9. Filtres de xeringa de niló 0,45 µm  
Font: Pròpia

### 3.3.3 Procediment

#### 3.3.3.1 Tractament dels cafès

##### Preparació dels cafès

El primer pas per la realització de la pràctica és la preparació de les mostres, fer el cafè. Iniciem preparant deu cafès de la varietat Nicaragua a la cafetera, fent així deu cafès curts preparats en gots de plàstics comuns. Procedim igual amb les càpsules d'Etiòpia i les que utilitzarem com a mostra incògnita. Finalment, obtenim vint-i-tres cafès. És important que tant aquí com en qualsevol altra part de la pràctica es treballi d'una manera ordenada per tal de distingir bé els cafès, ja que una confusió en qualsevol part del tractament de les mostres pot després induir a una conclusió no vàlida.



Fig. 10. Realització dels cafès

Font: Pròpia

##### Transferència dels extractes als vials d'injecció

Un cop hem obtingut els vint-i-tres cafès, iniciem la transferència dels extractes als vials d'injecció (aquest procés s'ha de repetir cafè per cafè, és a dir, s'ha de realitzar aquest procés amb una mostra, acabar-lo amb la mateixa i tornar a començar des del principi amb la següent):

- Extreure una quantitat aproximada d'uns 2,5 ml de cada cafè utilitzant diferents xeringues per a cadascun (la quantitat de cafè pot ser aproximada,

ja que per al procés posterior s'utilitzarà només una petita part de tota l'extreta, per tant, podem agafar tant 1 ml com omplir la xeringa sencera).

- Acoblar el filtre de xeringa de niló a les xeringues amb cafè i adjuntar un vial d'injecció a l'altra banda de tal manera que quedi el filtre de niló al centre.
- Buidar la xeringa fins a omplir el vial d'injecció a través del filtre fins a la meitat o tres quartes parts d'aquest (Aquest és el mateix cas que l'anterior, ja que la quantitat pot ser prou aproximada, això es deu al fet que la quantitat requerida en els processos posteriors és molt inferior a la que omplim en aquest pas).

En aquest últim procés és molt probable que quan s'aplica força a la xeringa per buidar-la a través del filtre, la pressió aplicada supera la pressió màxima que suporta el filtre, aleshores, el cafè surt a pressió pels extrems del filtre. Aquest no és un problema, ja que l'únic inconvenient és la brutícia que comporta, però per tal d'evitar-ho s'ha de procedir a omplir el vial amb una pressió inferior i, per tant, a una velocitat inferior.

És molt important també tenir ben distingits els vials segons la procedència on venien (Nicaragua o Etiòpia) o si eren les mostres incògnites, per tant, s'han de separar els vials i treballar d'una manera ordenada per tal de no crear una confusió entre ells.

### Emmagatzematge

Una vegada obtenim els vint-i-tres vials per tal d'afavorir la seva identificació, s'han d'etiquetar amb el seu nom de la manera més factible, en el meu cas amb cel·lo i un retolador. Això també es pot executar abans de passar les mostres als vials, en qualsevol cas està correcte. És aconsellable marcar-los amb una lletra segons el lloc d'on provenen o si són les mostres incògnites (Nicaragua:N, Etiòpia:E, Mostra incògnita:M) i també nomenar-los de l'u al deu (o en el cas de les mostres incògnites fins al tres) per poder identificar-los a tots distintivament (N1, N2...N10;E1, E2...E10; M1, M2, M3).

Seguidament, introduïm els vials al portavials, com sempre seguint un ordre, i els emmagatzemem en un refrigerador a una temperatura de  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  fins a realitzar el següent pas.

### 3.3.3.2 Anàlisi amb el mètode analític HPLC-UV

Un cop tenim tots els extractes, podem procedir a elaborar l'anàlisi d'aquests. Per aquest mètode utilitzarem principalment una cromatografia de líquids. L'objectiu d'aquesta és obtenir una separació cromatogràfica d'on obtindrem una sèrie de dades de cada mostra i seran aquestes les que posteriorment tractarem, aquest registre de dades individual l'anomenarem "fingerprint". La separació cromatogràfica es produeix en la columna cromatogràfica que és l'encarregada de realitzar les separacions dels diferents compostos.

El primer pas per obtenir els fingerprints de les mostres és inserir-les dins de l'instrument on seran extretes, en aquest cas, es van obtenir del Agilent 1100 Series HPLC instrument, la separació cromatogràfica va tenir lloc en una columna Kinetex C18 de fase inversa (100 x 4.6 mm i.d., 2.6  $\mu\text{m}$  mida de partícula), un gradient amb dos solvents: 0.1% àcid fòrmic en aigua (v/v) i Metanol, un flux de 0.4 mL/min i l'adquisició de llum ultraviolada a 280 nm. Per poder introduir les mostres dins de l'instrument cal anar reconeixent-les en el programari del PC que va associat a l'aparell.

El cromatògraf té capacitat per dipositar fins a 100 mostres en la disposició que es mostra en la figura 11, per tant, per tal que l'aparell reconegui cada mostra com la que nosaltres hem assignat demana un cert tipus d'informació. Informació com el lloc on s'ha disposat a l'instrument. La informació és la següent (figura 12):

- *Location*: Disposició del vial (mostra) a l'aparell, els llocs es compten de l'u al cent en línies per profunditat i sempre en el mateix sentit, del més proper fins al fons, tal com indiquen els números per cada vintena.



- *Sample Name*: El nom de la mostra que hem col·locat en l'etiquetatge.
- *Method Name*: Aquest és el programari que té assignat per cada mètode a cada pràctica que realitza la UB.
- *Inj/Location*: El nombre de cops que volem que l'aparell produeixi una injecció i extracció de mostra al vial.
- *Sample Type*: El tipus de mostra, el meu cas una mostra corrent.

Aquest procés és molt simple, però s'ha d'anar amb certa precaució en determinats aspectes, ja que per augmentar una major fiabilitat, les mostres s'han de dipositar a l'aparell d'una manera aleatòria, ja que aquest fina molt prim i fins i tot el temps que triga entre la primera injecció i l'última pot ser un condicionant (cada mostra triga uns quaranta minuts a ser analitzades, aleshores, tot el procés triga unes dotze hores i mitja), per això es posen totes les mostres d'una manera aleatòria i els resultats no les mostraran semblants ni per la disposició en la qual van ni pel moment en el qual s'han analitzat.

En la figura 12 es pot observar que el primer vial està col·locat en la setena posició i això es deu que per motiu de seguretat i procediment, primer es van col·locar uns vials anomenats 'blancs' els quals no porten mostres de cafè.

Un cop es té tot això en compte es comencen a introduir els vials al cromatògraf omplint la informació un per un.

Quan tenim tots preparats podem començar amb la seva anàlisi i deixar treballant el cromatògraf. Aquest procés es va començar a la tarda i per la durada de tot el procés els resultats no van poder ser obtinguts fins a l'endemà.



Figura.11. Posició dels vials al cromatògraf

Font: Pròpia

Line	Location	Sample Name	Method Name	Inj/Location	Sample Type
12	Vial 7	E3	NEREANT		1 Sample
13	Vial 8	N9	NEREANT		1 Sample
14	Vial 9	N7	NEREANT		1 Sample
15	Vial 10	N10	NEREANT		1 Sample
16	Vial 11	M1	NEREANT		1 Sample
17	Vial 12	N4	NEREANT		1 Sample
18	Vial 13	N8	NEREANT		1 Sample
19	Vial 14	E4	NEREANT		1 Sample
20	Vial 15	E1	NEREANT		1 Sample
21	Vial 16	E7	NEREANT		1 Sample
22	Vial 17	E5	NEREANT		1 Sample
23	Vial 18	E8	NEREANT		1 Sample
24	Vial 19	E10	NEREANT		1 Sample
25	Vial 20	E6	NEREANT		1 Sample
26	Vial 21	E9	NEREANT		1 Sample
27	Vial 22	N3	NEREANT		1 Sample
28	Vial 23	M2	NEREANT		1 Sample
29	Vial 24	M3	NEREANT		1 Sample

Figura.12. Graella d'informació de cada mostra

Font: Pròpia

Per al tractament quimiomètric, es van utilitzar perfils cromatogràfics a 280 nm (intensitat d'absorbància respecte al temps) com a descriptors químics de les mostres.

### **Anàlisi de les empremtes cromatogràfiques obtingudes**

La separació dels diferents compostos obtinguts en tota la varietat de mostres de cafè mitjançant la columna cromatogràfica ens permet obtenir empremtes cromatogràfiques característiques per a cada una de les mostres individualment. Aquestes mostres s'obtenen en funció dels components presents en els extractes corresponents de cada mostra.

Una de les principals característiques del cafè, és que uns dels factors claus d'entre tots els que caracteritzen una mostra acostumen a ser el seu origen, la seva espècie i el seu grau de torrat i és per això que si les empremtes cromatogràfiques obtingudes són prou assimilars, la seva posterior anàlisi quimiomètrica permetrà la seva classificació mitjançant aquests primers aspectes.

A continuació, a les figures 13.1,13.2 i 13.3 es mostren els diferents perfils cromatogràfics obtinguts per a 280 nm de tres de les mostres analitzades, una de cada grup de mostres diferent.

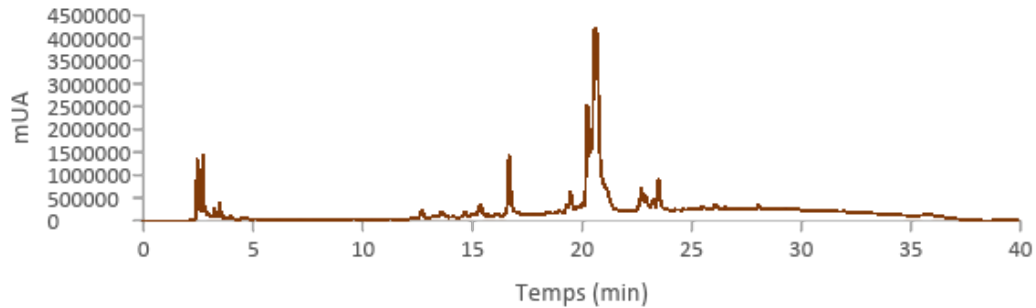


Figura 13.1. Perfil cromatogràfic HPLC-UV obtingut per a 280 nm: "Master Origin Nicaragua".

Font: Pròpia

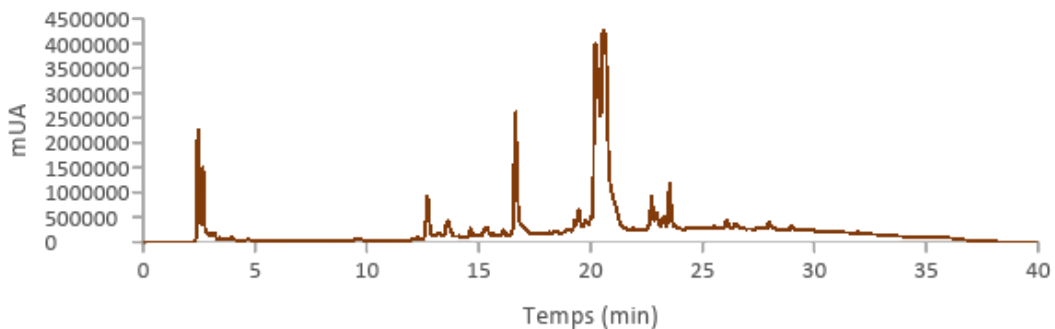


Figura 13.2. Perfil cromatogràfic HPLC-UV obtingut per a 280 nm: "Master Origin Ethiopia".

Font: Pròpia

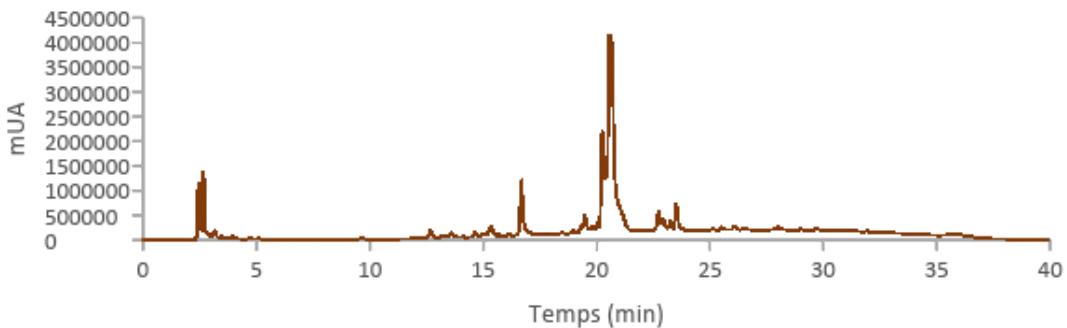


Figura 13.3 Perfil cromatogràfic HPLC-UV obtingut per a 280 nm: "Mostra". Font: Pròpia

La Informació que ens mostren els gràfics anteriors són les diferents capacitats d'absorbància per a cada instant en què cada mostra ha estat analitzada. Durant els quaranta minuts de procés de cada mostra, s'assigna un valor de la capacitat d'absorbància de llum UV cada cop que una ínfima quantitat de mostra travessa el detector, aquest valor es mostra a l'eix d'ordenades i el temps transcorregut al d'abscisses.

Des de la primera ullada, és fàcilment observable a les empremtes obtingudes per detecció de llum ultraviolada a 280 nm que no és gaire gran la diferència entre els tres perfils cromatogràfics de cafè, més aviat són molt similars. Totes presenten, a grans trets, un primer pic molt distingible i, seguidament, avançant en l'eix d'abscisses, entre tres i quatre comuns per a les tres mostres. Per contra, la realització d'un estudi molt més profunditzat també demostra un munt de diferències claus que ja són capaces de diferenciar i apropar-nos més a una sospita d'un possible emparellament.

Si avancem des del minut zero, ja trobem el primer pic molt diferenciable, aquest es mostra molt més intens a la mostra d'Etiòpia que a la mostra de Nicaragua i la mostra incògnita. En el rang d'entre deu i quinze minuts també s'observa un pic de força més intensitat en el perfil de la mostra de cafè d'Etiòpia que a les dues restants. El mateix passa amb el pic més notable de les tres mostres d'entre els quinze i vint minuts, el perfil d'Etiòpia agafa uns valors d'absorbància molt més elevats que les altres dues. Just abans d'arribar al minut vint, també s'observa un petit pic idèntic a les tres mostres que per ara no ens aporta cap informació. Però a l'inici del període d'entre quinze i vint minuts, trobem el pic més intens i on es pot apreciar millor una de les principals diferències. Totes tres comparteixen el pic més intens de tot el perfil, però a diferència de la mostra d'Etiòpia les altres dues mostres van precedides d'un pic d'intensitat aproximadament mitjana comparat amb el més significatiu. Per contra, la mostra d'Etiòpia té un pic d'intensitat molt més alta respecte a les altres i molt més similar respecta del que precedeix. Un cop passat aquest pic també s'observen un parell de petits augments d'intensitat que tornen a ser una mica més significatius al perfil de cafè etiop.

Gràcies a una petita comparació entre els tres gràfics, ja podem començar a concloure, o millor dit, a guanyar pistes sobre la direcció d'aquesta investigació. Aquests gràfics clarament ens indueixen a determinar la semblança entre la mostra incògnita i la mostra de cafè "Master Origin Nicaragua" i, com a conseqüència, la dissemblança d'ambdues (sobretot de la incògnita que és la que ens interessa) amb la mostra "Master Origin Ethiopia".

Un cop obtenim els tres perfils cromatogràfics, el següent esglauó és elaborar l'anàlisi quimiomètrica per tal d'obtenir els resultats finals i poder formular la conclusió final.

### **3.3.4 Anàlisi quimiomètrica**

La quimiometria es defineix com la disciplina química que utilitza mètodes matemàtics i estadístics per a dissenyar o seleccionar procediments de mesura i experiments òptims i obtenir la màxima informació rellevant de dades químiques.

Una de les maneres d'aplicar la quimiometria és la d'estudiar totes les dades mitjançant l'aplicació de mètodes d'anàlisi multivariant. En el cas d'aquest treball, s'han utilitzat dos diferents: l'anàlisi de components principals (PCA) i l'anàlisi discriminant de mínims quadrats parcials (PLS-DA). La principal diferència entre ells dos és que el primer es tracta d'un mètode no supervisat i el segon d'un supervisat.

L'anàlisi discriminant per regressió de mínims quadrats es tracta d'un mètode d'anàlisi multivariant supervisat on les mostres queden distingides en un conjunt de grups tenint en compte les diferents classes a les quals pertanyen les mostres. És a dir, sí que es dota d'informació a l'analitzador. Informació com la tipologia de cada mostra a l'hora de ser analitzada, en aquest cas el lloc d'on provenen.

L'anàlisi de components principals és el mètode d'anàlisi multivariant no supervisat on les mostres queden separades en diversos grups en funció de les variables latents estimades, és a dir, les desconegudes o ocultes. No es té cap mena de coneixement previ de l'existència de grups o classes de les mostres. Per tant, es distingeix principalment perquè no s'assigna cap informació per a cada mostra a l'aplicació que les analitzarà. L'instrumentari no rep cap informació sobre la classe de cada cafè.

Un cop es varen obtenir els perfils cromatogràfics, el següent pas era seguir millorant la classificació de les mostres analitzades, aplicant els mètodes quimiomètrics anteriors. Gràcies a aquests, es van obtenir diferents gràfics:

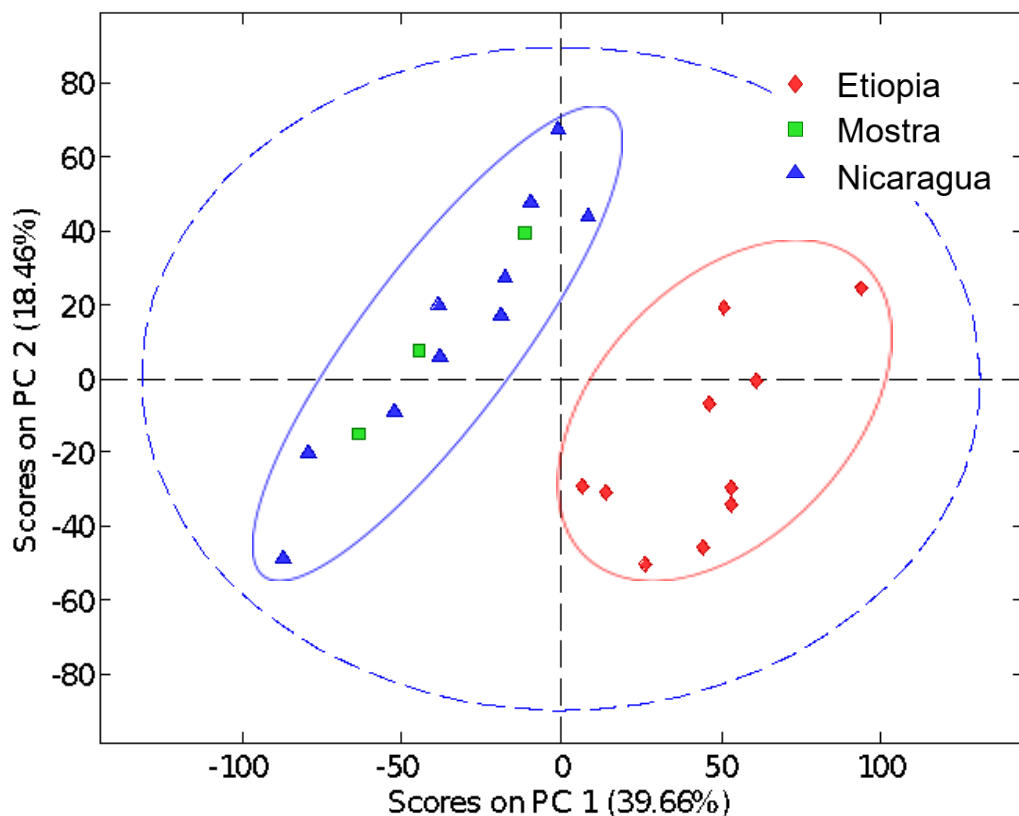


Fig. 14. Gràfic de Scores PCA definit per PC1 vs. PC2 segons la regió d'origen.

Font: Pròpia

La figura 14 mostra el gràfic de Scores de l'anàlisi de components principals (PCA) definit per PC1 vs. PC2 obtingut en utilitzar empremtes cromatogràfiques a 280 nm amb l'objectiu de classificar les mostres segons el seu origen.

Com es pot observar, totes les mostres incògnites (anomenades "Mostra" i representades amb els quadrats verds) queden perfectament agrupades amb les mostres de Nicaragua (representades amb els triangles blaus) en el segon i tercer quadrant del gràfic alineades en forma de recta creixent. Això vol dir que l'anàlisi ha trobat aquests dos tipus de mostres similars: pertanyents a un mateix grup, i per tant amb origen al mateix lloc. Gràcies a això, com coneixem l'origen d'una d'elles, també coneixem l'origen de l'altre, en aquest cas Nicaragua.

A més, totes i cadascuna de les mostres provinents d'Etiòpia (representades amb els rombes vermells) queden també agrupades i distingides de totes les altres, per tant, no només ens indica que les mostres incògnites tenen la mateixa procedència que les de Nicaragua, sinó que no són etiòps.

Tot seguit, es va procedir igual i es va obtenir un gràfic per a les mateixes mostres mitjançant l'anàlisi discriminant per regressió de mínims quadrats (PLS-DA).

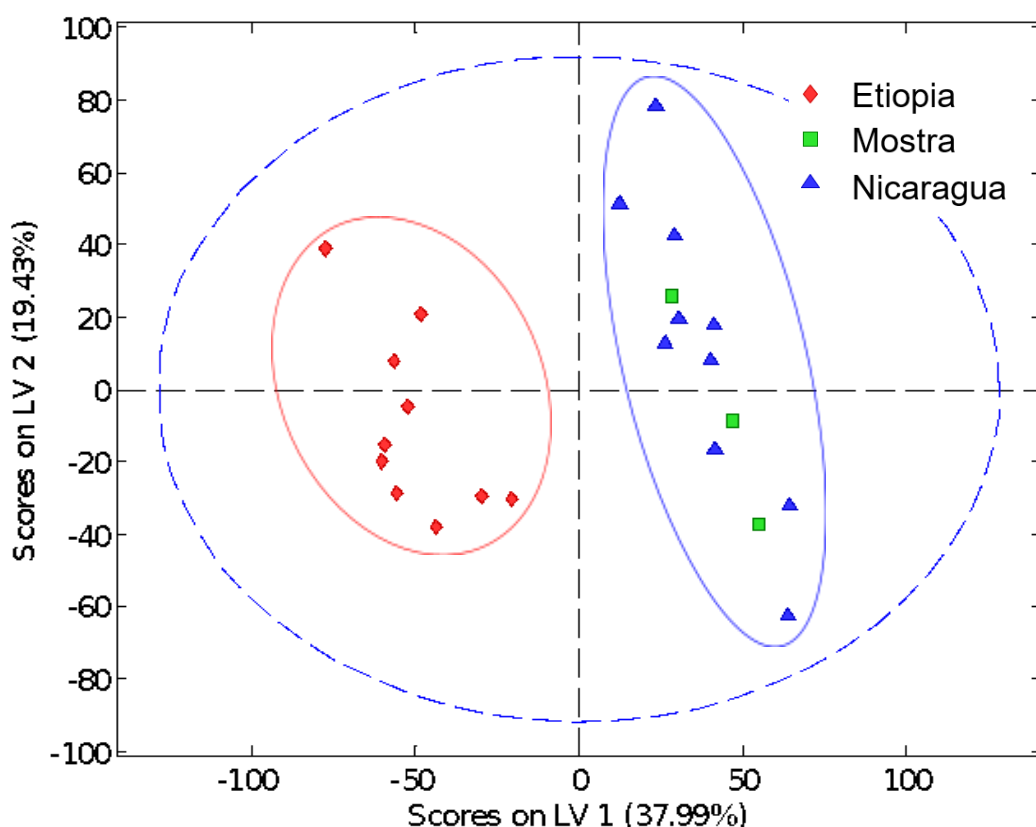


Fig.15. Gràfic de Scores PLS-DA definit per LV1 vs. LV2 segons la regió d'origen.

Font: Pròpia

La figura 15 mostra el gràfic de Scores del PLS-DA definit per LV1 vs. LV2 obtingut en utilitzar empremtes cromatogràfiques a 280 nm amb l'objectiu de classificar les mostres segons el seu origen.

D'igual manera que passa amb el gràfic per PCA, les tres mostres incògnites queden perfectament emparellades amb les mostres de Nicaragua al primer i quart

quadrant formant una recta quasi vertical decreixent, per tant, tal com passava en el cas anterior això ens diu que les mostres incògnites tenen origen a Nicaragua.

Pel que pertoca a les mostres provinents d'Etiòpia, ens trobem la mateixa situació que en el cas anterior: totes les mostres clarament emparellades entre elles i diferenciades de les provinents de Nicaragua, incloent les incògnites.

Per a aquesta part del treball aquest últim fet no ha sigut gaire rellevant, ja que intuïem que les mostres incògnites tenien origen a Nicaragua per tal que les poguéssim emparellar amb una mostra coneguda, en aquest cas les de Nicaragua, i també diferenciar-la d'una la qual sabíem que no compartia lloc d'origen, en aquest cas la d'Etiòpia. En el cas que volguéssim procedir a realitzar un estudi com aquest, però amb l'objectiu de confirmar si un cafè té procedència en un determinat lloc, el fet d'obtenir un resultat de dues mostres desaparellades sí que és molt rellevant. Per exemple: si una marca de cafè ens vol vendre un cert producte i ens diu que té procedència en un determinat lloc, només comparant-lo amb un que sigui d'aquesta procedència en pot determinar si aquest que volem investigar té una procedència correcta o errònia. El mateix podria passar si no coneixem la procedència d'un cafè i la volem investigar, hauríem de comparar-lo amb tots els cafès amb procedència d'on sospitem que pot tenir origen i aquest procés ens podrà mostrar tant; si encertes, el país d'on té procedència; com si no, tots els països d'on no tenen procedència.

Com s'ha pogut observar, a partir del perfil cromatogràfic obtingut per HPLC-UV de totes les mostres de cafè s'han pogut extreure uns resultats molt favorables per ambdues de les anàlisis quimiomètriques. Tant l'anàlisi discriminant per regressió de mínims quadrats com l'anàlisi de components principals han obtingut el mateix resultat: que les mostres incògnites tenen origen a Nicaragua, tal com pensàvem que succeiria. A més s'ha pogut observar d'una manera molt clara i diferenciada que les tres mostres de cafè incògnites queden molt integrades als gràfics amb les de Nicaragua i no pas amb les d'Etiòpia. Pel que respecta a aquesta part, els objectius s'han complert exitosament.



### **3.4 FIA-ESI-MS (Flow Injection Analysis - Electrospray Ionization - Mass Spectrum)**

Ja deixant a una banda la part experimental basada en la cromatografia de líquids, a continuació, s'explicarà la segona part de la part pràctica d'aquest treball. Com bé està explicat al principi de la part experimental, aquesta segona és molt semblant a l'anterior, de fet, s'utilitzen mètodes molt semblants i fins i tot iguals en determinats parts de la pràctica. La principal diferència entre les dues és que en aquesta segona el mètode analític principal és una espectrometria de masses, l'anomenada FIA-ESI-MS (Flow Injection Analysis Electrospray Ionization Mass Spectrum). També cal destacar que a diferència de la part pràctica anterior en aquesta part, s'han utilitzat tant un major nombre de mostres com una major varietat d'elles. Per contra, els mètodes analítics quimiomètrics són els mateixos dos en ambdues parts.

Cal també tornar a destacar que aquesta part va ser realitzada simultàniament amb la part pràctica anterior. Amb això vull dir que el tractament de les mostres es varen fer a la vegada, després van ser analitzades pels mètodes analítics corresponents i el mateix amb els quimiomètrics: tot es va realitzar simultàniament. Està explicat d'una manera diferenciada simplement per una qüestió d'ordre i claredat.

#### **3.4.1 Mostres**

Tal com passava amb la part anterior, l'anàlisi, se centra en les mostres que tornen a ser de diferents tipus de cafès. Les mostres incògnites són exactament les mateixes que les de l'apartat anterior, ja que el que volem és esbrinar l'origen d'aquestes mitjançant ambdós mètodes. Són tres mostres que intuïm que tenen origen a Nicaragua. El que canvia són les mostres amb les quals aquestes estan comparades. S'han utilitzat un total de trenta-tres mostres, trenta de tres procedències diferents agrupades per desenes i les tres mostres incògnites ja anomenades. L'objectiu torna a ser que les mostres incògnites quedin relacionades i, per tant, que s'emparellin amb el grup de les deu mostres que tenen origen a Nicaragua, per contraposat, les vint mostres restants, tenen orígens diferents: deu a

l'Índia i deu al Vietnam. Ara en comptes de tenir un únic país amb el qual no volem que es classifiquin les mostres com en la part anterior, en tenim dos, per tant hem augmentat el grup control formant-lo ara vint mostres de dos orígens diferents. Les mostres són concretament les següents (nom comercial):

- Deu càpsules Nespresso Master Origin Nicaragua
- Tres mostres incògnites (mateixes càpsules que les anteriors)
- Deu càpsules Nespresso Master Origin India
- Deu càpsules M' JA Robusta Coffee



Fig. 16. Master Origin Nicaragua.

Font: [https://www.nespresso.com/ecom/medias/sys\\_master/public/10838071672862/càpsula-de-cafe-nicaragua-nespresso-2000x2000.png](https://www.nespresso.com/ecom/medias/sys_master/public/10838071672862/càpsula-de-cafe-nicaragua-nespresso-2000x2000.png)

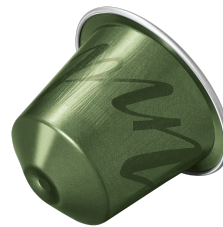


Fig.17. Master Origin India

Font: [https://www.nespresso.com/ecom/medias/sys\\_master/public/12413235068958/C-0359-India-2000x2000.png](https://www.nespresso.com/ecom/medias/sys_master/public/12413235068958/C-0359-India-2000x2000.png)



Fig.18. M'JA Robusta Coffee

Font: [https://m.media-amazon.com/images/I/8143S3PX9SL.\\_AC\\_SX466\\_.jpg](https://m.media-amazon.com/images/I/8143S3PX9SL._AC_SX466_.jpg)

En la taula que es mostra a continuació, la taula 5, es pot observar diversos tipus de característiques que tractarem sobre el cafè. Les característiques són: el nom comercial del cafè, la varietat de cafè, la regió d'origen i el grau de torrat. Tot i que

aquesta investigació se centra en la regió d'origen les altres dues propietats també són molt significats i molt importants a l'hora de fer una classificació de cafès.

Es pot observar que el grau de torrat del cafè per a una de les mostres no es coneix, però, aquest fet no és indispensable per al nostre treball.

Nombre Comercial	Especie de café	Región de Origen	Grado de tueste
Master Origin India	Mezcla Arábica-Robusta	India	5/5
Master Origin Nicaragua	Arábica	Nicaragua	2/5
M'JA Robusta Coffee	Robusta	Vietnam	-

Taula 5. Característiques de les diferents mostres de cafè. Font: Pròpia

### 3.4.2 Material i equipament

- Cafè Master Origin India
- Cafè Master Origin Nicaragua
- M'JA Robusta Coffee
- Filtres de Xeringa de Niló 0,4 µm
- Xeringues 5 ml
- Vials d'injecció de 1,5 ml
- Refrigerador amb possibilitat de temperatura -4 °C
- Tubs cònics per centrífuga Falcon
- Espàtula de laboratori
- Granetari
- Gradeta
- Agitador tubs Vortex
- Centrífuga Rotanta 460 RS
- Vas de precipitats
- Solució MeOH:aigua, 50:50 v/v
- Pipeta pasteur amb capacitat de 10 ml
- Instrumentació i condicions mètode analític FIA-ESI-MS
  - Instrument: Qtrap

- Eluents: Solvent A: 0.1% àcid fòrmic en aigua (v/v)  
Solvent B: Metanol
- Flux: 0.2 mL/min
- Volum d'injecció: 10 µL
- Font d'ionització: Electropray (ESI)
- Mode d'ionització: Mode Negatiu
- Instrument: Agilent 1100 Series HPLC instrument

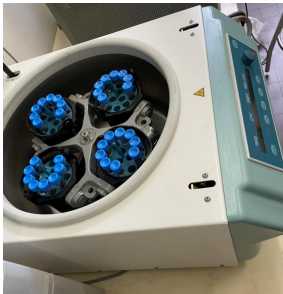


Fig.19. Centrífuga  
Font: Pròpia

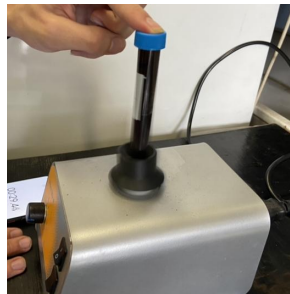


Fig.20. Agitador Vortex  
Font: Pròpia

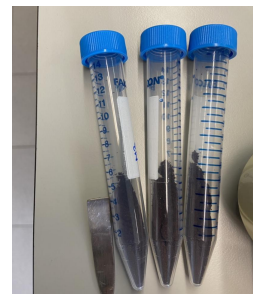


Fig.21. Tubs còncics per centrifuga Falcon  
Font: Pròpia 2021



Fig.22. Instrumentació (FIA-ESI-MS)  
Font: Pròpia



Fig.23. Granetari  
Font: Pròpia



Fig.24. Pipeta pasteur i gradeta.  
Font: Pròpia 2021

### 3.4.3 Procediment

#### 3.4.3.1 Tractament dels cafès

##### Extracció dels cafès

Tal com succeeix amb l'altra part de la pràctica, el primer pas per la realització d'aquest treball de camp és la preparació de les mostres.

Per començar, extraurem 1 g de cafè de les càpsules de la següent manera:

- Trencar part de la base més àmplia de les càpsules (la que és més prima i fàcil per fer-ho) deixant així accessible el cafè del seu interior.
- Col·locar el vas de precipitats sobre en granetari i dintre del vas de precipitats deixar un tub de centrifuga Falcon recolzat.

(El vas de precipitats només adopta la funció d'eina de suport per tal de poder deixar en tub d'una manera vertical sense tocar-lo per no afectar la massa que pesa el granetari, per tant, també es pot utilitzar alguna altra eina que compleixi aquesta funció)

- Tarar la bàscula perquè es posi el comptador a zero.
- Afegir amb l'espàtula el cafè que es troba dins les càpsules en petites quantitats fins arribar a un gram de cafè.
- Etiquetar els tubs de centrifuga Falcon.

Cal seguir aquest procediment amb les trenta-tres mostres i a mesura que es van mesurant és convenient etiquetar-les igual que en la part anterior, amb una lletra i un número. La lletra segons si és de Nicaragua, Vietnam, l'Índia o una Mostra incògnita serà una N, V, I o M en aquest ordre i els números de l'u al deu (o de l'u al tres en el cas de les mostres incògnites) per posteriorment diferenciar-los individualment.

#### Preparació de la mescla cafè - MeOH:aigua

Un cop tenim tots els tubs Falcon amb la quantitat corresponent de cafè, s'han de col·locar en la gradeta destapats (així no has d'anar tapant i destapant i aprofites més el temps). Seguidament, s'ha d'anar mesurant 10 ml de la solució MeOH:aigua, 50:50 (v/v) amb la pipeta pasteur i introduir-los en cadascun dels tubs Falcon. Un cop realitzat, es tapen i un per un es fan agitar a l'agitador Vortex durant un minut, sostenint la part inferior d'aquest a l'aparell i subjectant-lo pel tap (tal com mostra la figura 20).

### Centrifugació de les mostres

Tan aviat com tenim totes les mostres passades per l'agitador Vortex hem de passar-les per la centrífuga. Per portar-ho a terme cal introduir les trenta-tres mostres d'una manera equitativa per tal que hi hagi un equilibri en la seva centrifugació. La centrífuga té una capacitat de 52 tubs dividits en quatre subunitats, per tant tres d'elles les omplim amb 8 tubs i l'altre amb 9 per tant de què el pes quedi repartit a l'aparell (tal com es mostra a la figura 25).

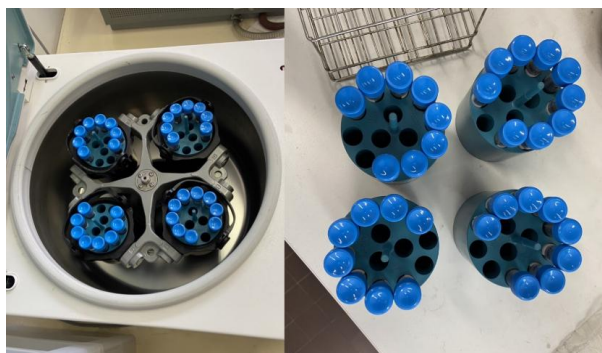


Fig.25. Disposició dels tubs Falcon a la centrífuga

Font: Pròpia

Un cop dins, programem la centrífuga durant 5 minuts a 3500 rpm. L'objectiu de la centrifugació de les mostres és intentar separar la quantitat més grossa de matèria sòlida (cafè) de la barreja de MeOH:aigua i el cafè dissolt en aquesta. I és per això que gràcies a la centrífuga, la majoria de les partícules sòlides queden dipositades a la part inferior del tub permetent-nos procedir al següent pas.

### Transferència dels extractes als vials d'injecció

En el moment en què tenim totes les mostres centrifugades, podem començar a transferir-les als vials d'injecció, allà on després seran analitzades. Encara que les mostres hagin passat per la centrífuga i tinguin la part sòlida ben diferenciada de la part líquida, és necessari passar-les pels filtres de niló, ja que si per qualsevol motiu alguna partícula sòlida arriba fins a l'instrument on seran analitzades podria tenir conseqüències per a aquest. Aleshores, amb una xeringa hem d'agafar uns 2,5 ml de la solució, intentant no ficar la xeringa fins al fons del tub Falcon, ja que aquí

encara tenim les parts més sòlides i, per tant, anar agafant la solució per la part més superficial. Un cop tenim la solució en la xeringa, acoblem un filtre de niló a aquesta i un vial d'injecció a l'altra banda (formant un complex: xeringa, filtre i vial en aquest ordre, tal com fèiem amb les mostres de la part pràctica anterior) i comencem a buidar la xeringa a través del filtre amb cura fins que el vial quedi omplert per una mica més de la meitat.

És molt important que cada cop que es vagin omplint els vials d'injecció es vagin etiquetant de la mateixa manera tal com estaven etiquetats els tubs Falcon.

### Emmagatzematge

Un cop tenim totes les mostres preparades per a la seva anàlisi, convé tenir-les a un refrigerador a -4 °C fins que procedim a la seva anàlisi.

#### **3.4.3.2 Anàlisi amb el mètode analític FIA-ESI-MS**

El mètode amb el qual seran analitzades les mostres és el ja comentat FIA-ESI-MS o Anàlisi d'injecció en flux-ionització per electrosprai-espectrometria de masses. Aquest mètode es basa en una espectrometria de masses i és aquesta una de les principals diferències entre les dues parts de la part experimental. Tot i això, es continua utilitzant el mateix instrument cromatogràfic HPLC de l'apartat anterior per tal d'executar les injeccions i aportar el cabal de la fase mòbil de les mostres i d'aquesta manera injectar un petit volum de la mostra que s'introdueix cap a l'espectrometre de masses. Amb tot i això, no es realitza cap separació cromatogràfica perquè no s'utilitza cap columna cromatogràfica (allà on se separaven els diferents compostos de les mostres), tots els compostos travessen l'aparell fins a l'espectròmetre de masses sense cap tractament i és aquí on els podem diferenciar.

L'espectrometria de masses és un mètode que consisteix a detectar fragments cations de la molècula que es pretén analitzar i, per mitjà de la identificació

d'aquests fragments, deduir de quina substància es tracta. Per obtenir els fragments, s'ha de vaporitzar la substància que volem estudiar (en el nostre cas les mostres de cafè) i, un cop vaporitzada, cal bombardejar-la amb un feix d'electrons. Els fragments que resulten del trencament de les molècules són desviats més o menys per un electroimant d'acord amb la seva relació massa/càrrega,  $m/z$ , i són característics de cada molècula inicial. Així, segons els fragments que mostra l'espectre de masses, podem deduir quin és el compost que estàvem analitzant o en aquest cas, rebem informació suficient per mitjançant aquesta relació poder classificar-los i distingir-los els uns dels altres.

Per iniciar el procés, només hem de començar a inserir les mostres tal com ho fèiem en el primer mètode, per tant la capacitat de l'instrument i la disposició funciona exactament com en l'altre mètode:

- S'han de posar d'una manera aleatòria
- S'ha d'indicar el nom de les mostres, la seva posició, el nombre d'injeccions i el mètode utilitzat

Un cop tenim tots els vials d'injecció col·locats podem procedir a elaborar la seva anàlisi i deixar treballat a tot l'instrumentari. L'anàlisi amb l'espectròmetre de masses és més molt més ràpid que la cromatografia de líquids, encara i així el procés es va començar a la tarda i es varen analitzar els resultats l'endemà.

### **Anàlisi dels espectres obtinguts**

Mitjançant l'espectrometria de masses de tot el ventall de mostres es varen obtenir un seguit d'espectres determinats per a cada grup de mostres (Nicaragua, Índia, Vietnam i Mostres incògnites). Les gràfiques dels espectres són el resultat de la informació que ens aporta la manera (més o menys) en què es desvien, per un electroimant, en funció a la seva relació massa/càrrega, els fragments resultants del trencament de les molècules del cafè i aquests són característics de la molècula inicial.



Les figures 26.1, 26.2, 26.3 i 26.4 representen els espectres dels quatre tipus de mostres. L'eix d'abscisses mostra la relació massa/càrrega i l'eix d'ordenades la intensitat respecte a l'altra variable.

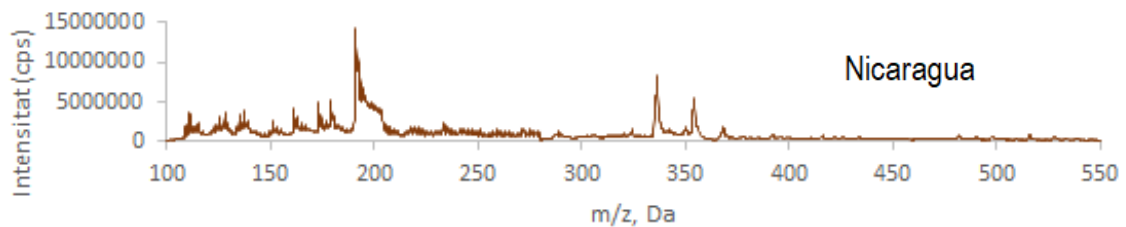


Figura 26.1 Espectre FIA-ESI-MS "Master Origin Nicaragua". Font: Pròpia

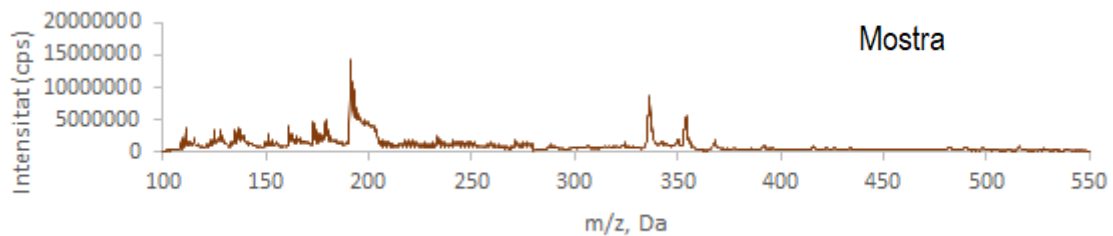


Figura 26.2 Espectre FIA-ESI-MS "Mostra incògnita". Font: Pròpia

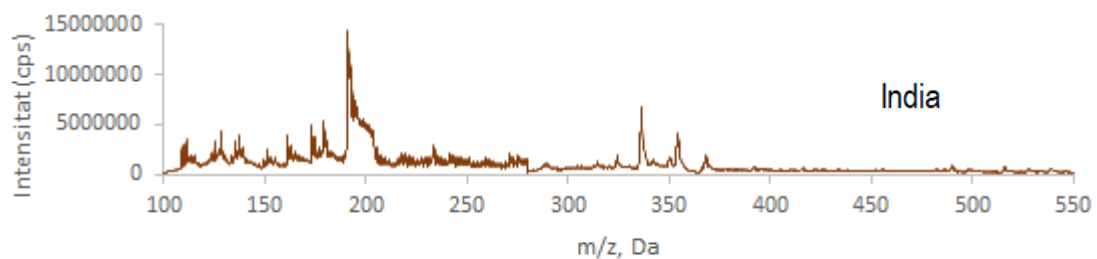


Figura 26.3 Espectre FIA-ESI-MS "Master Origin India". Font: Pròpia

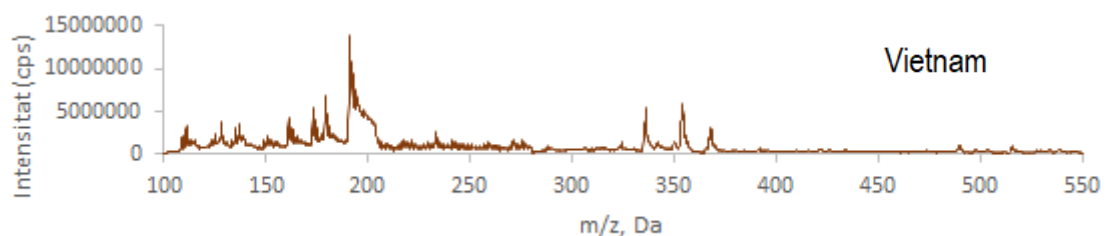


Figura 26.4 Espectre FIA-ESI-MS "M'JA Robusta Coffee". Font: Pròpia

A diferència dels perfils cromatogràfics, els espectres anteriors són tots molt semblants entre ells i és més difícil la seva identificació i relació per tal d'obtenir un determinat resultat d'emparellament, a més, els gràfics són de molta qualitat d'imatge i en ser reduïts a la mida que es mostra amb anterioritat no és gaire apreciable. Tot i això, hi ha certs punts en els quals sí que es poden observar algunes alteracions com als pics finals on els valors de l'eix d'abscisses superen els 450 o els tres pics d'intensitat que volten una massa/càrrega propera a 350. Per contra, aquesta anàlisi, i menys a ull nu, no és fiable o determinant, per tant, és necessari fer una anàlisi quimiomètrica dels quatre espectres.

#### **3.4.4 Anàlisi quimiomètrica**

L'últim apartat per arribar a la conclusió final és el d'aplicar els dos mètodes d'anàlisi quimiomètrica utilitzades per als perfils cromatogràfics: l'anàlisi de components principals (PCA) i l'anàlisi discriminant de mínims quadrats parcials (PLS-DA) el primer és un mètode no supervisat i el segon és supervisat (l'explicació d'ambdós es troba a l'apartat 4.3.4). Com a resultat de l'aplicació d'aquests dos processos d'anàlisi es varen obtenir els següents resultats:

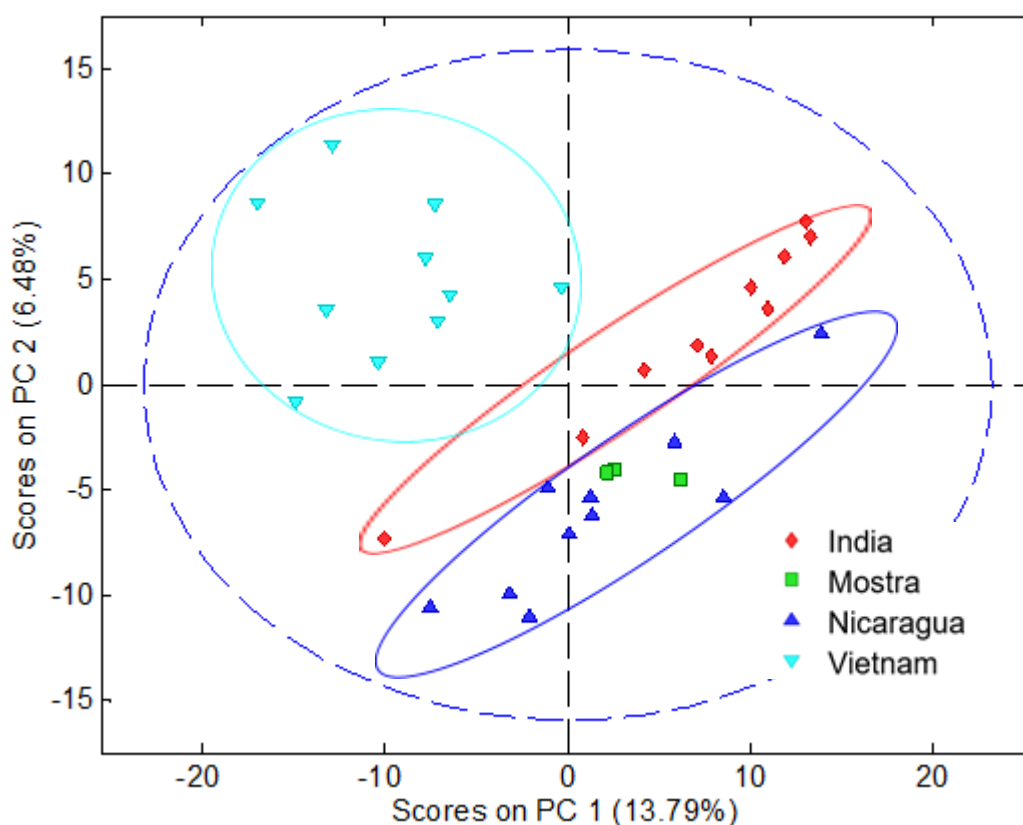


Fig. 27. Gràfic de Scores PCA definit per PC1 vs. PC2 segons la regió d'origen.

Font: Pròpia

La figura 27 mostra el gràfic de Scores de l'anàlisi de components principals (PCA) definit per PC1 vs. PC2 obtingut dels espectres resultats de l'aplicació del mètode FIA-ESI-MS a les mostres analitzades.

Com es pot observar fàcilment, les tres mostres incògnites queden clarament diferenciades i distingides de les mostres provinents de l'Índia (representades amb rombes vermells) i sobretot del Vietnam (representades amb triangles turquesos), a més, tal com suposàvem han quedat totalment integrades amb les mostres de Nicaragua (representades amb triangles blau fosc) agrupades formant una espècie de grup allargat diagonal marcat amb el cercle blau fosc. Les mostres provinents de l'Índia i de Vietnam també han quedat separades per grups únicament entre les dels seus corresponents grups, fet molt important, ja que si aquestes no s'haguessin relacionat entre elles, hagués significat una alteració en el grup control de la part experimental i podria haver alterat el resultat.

Com a resultat en podem afirmar amb gran seguretat que les mostres incògnites tenen procedència a Nicaragua.

Es va procedir igual amb el mètode quimiomètric de regressió de mínims quadrats (PLS-DA) i es va obtenir el gràfic següent (Figura 28):

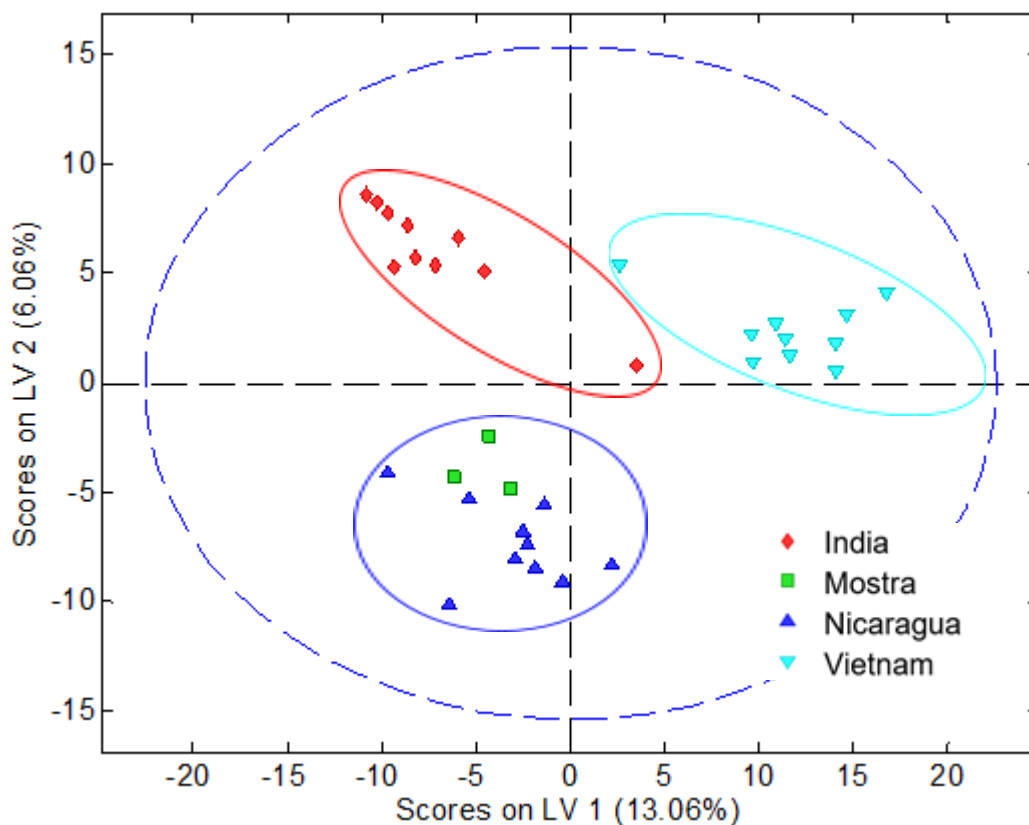


Fig.28. Gràfic de Scores PLS-DA definit per LV1 vs. LV2 segons la regió d'origen.

Font: Pròpia

Tal com succeeix amb el gràfic del PCA, les mostres incògnites queden totalment distingides de les dues altres procedències i perfectament relacionades amb les de Nicaragua, reafirmant així la procedència de les mostres incògnites. També s'observen distingides en dos grups les mostres de Vietnam i de l'Índia tot i que hi ha una de cada origen que es mostra en certa proporció allunyada de les del seu grup respectivament, en aquests casos, s'hauria de revisar aquestes mostres, ja que ha pogut ocórrer algun error en la seva anàlisi o preparació. De totes maneres, encara es poden emparellar amb els seus grups i les altres nou mostres queden

totalment diferenciades, fet que no dóna lloc a confusió. Finalment, d'aquest gràfic, també es pot concloure que les mostres incògnites tenen com a lloc de procedència Nicaragua.

Tal com hem anat observant, gràcies als espectres obtinguts pel mètode FIA-ESI-MS de les trenta-tres mostres de cafè s'han pogut concloure uns resultats molt semblants i afins per a les dues anàlisis quimiomètriques. Tant el gràfic obtingut per PCA com per PLS-DA han mostrat sense dubtes com les mostres incògnites es relacionaven explícitament amb les que tenen origen a Nicaragua i no a l'Índia o al Vietnam, afirmant per tant, que les mostres incògnites tenen origen a Nicaragua. Per a aquesta part del treball els objectius i la hipòtesi s'han complert triomfadorament.

## **4. CONCLUSIONS**

### **4.1. CONCLUSIONS GENERALS**

Gràcies a la utilització de diferents mètodes i l'avaluació dels resultats d'aquests es pot concloure el següent:

- Mitjançant l'anàlisi de les dades per PLS-DA (mètode supervisat) i els mètodes HPLC-UV (High-Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet) i FIA-ESI-MS (Flow Injection Analysis - Electrospray Ionization - Mass Spectrum), realitzant una comparació entre les mostres incògnites i les mostres amb origen a Nicaragua i Etiòpia hem sigut capaços de determinar l'origen de les mostres incògnites, sent aquest Nicaragua, gràcies als descriptors químics obtinguts per ambdós mètodes.
- A través de l'anàlisi de les dades per PCA (mètode no supervisat) mitjançant els mètodes HPLC-UV i FIA-ESI-MS, tal com passava amb l'anàlisi per PLS-DA, hem aconseguit determinar la procedència de les mostres incògnites, a Nicaragua, comparant-les amb les mostres provinents de

Nicaragua, Vietnam i Índia, gràcies als descriptors químics obtinguts per ambdós mètodes.

Gràcies a les anteriors conclusions, poder afirmar amb seguretat que les mostres de cafè incògnites tenen origen a Nicaragua. A més, tal com havia de succeir, hem aconseguit obtenir uns resultats molt clars i molt poc dubtosos on les mostres incògnites queden clarament emparellades amb les mostres amb procedència a Nicaragua i distingides de les mostres amb una procedència diferent a Nicaragua.

A més, un cop analitzat el frau alimentari i la importància de la detecció d'aquest, podem concloure que ambdós mètodes utilitzats són útils i eficients a l'hora de l'anàlisi del frau alimentari respecta la procedència de cafès.

#### Verificació de la hipòtesi:

- Potser, gràcies a diferents mètodes experimentals és possible esbrinar la procedència d'un determinat cafè si aconseguim comparar-lo amb un de la mateixa procedència la qual si coneixem.

Gràcies als mètodes experimentals utilitzats i els resultats obtinguts i conclusos, hem sigut capaços de demostrar com la hipòtesi inicial és vertadera.

#### Comprovació dels objectius:

o1	Entendre i registrar competentment la situació de frau alimentari contemporània (2021) i el que comporta.
o2	Aplicar un mètode experimental per intentar esbrinar la procedència d'un cafè.
o3	Poder concloure amb un alt percentatge de seguretat i amb un estudi clar i entenedor la procedència de la mostra de cafè investigada.

Taula 1. Objectius del treball. Font: Pròpia

- o1: Gràcies a l'anàlisi profunda de la situació de frau alimentari i del seu fonament i la recerca de tota la primera part del treball, aquest objectiu s'ha complert.
- o2: Gràcies als serveis i béns per part de la UB als quals he sigut permès a accedir, he sigut capaç d'utilitzar un mètode molt més avançat, pulcre i determinant que qualsevol altre que podria haver dissenyat o utilitzat pel meu propi compte, per tant, aquest objectiu ha estat més que assolit.
- o3: Gràcies als mètodes emprats he sigut més que capaç de determinar la procedència del cafè que em proposava i amb un alt nivell de veracitat.

## 4.2 CONCLUSIONS PERSONALS

Aquest treball m'ha donat l'oportunitat d'entendre i investigar a fons el frau alimentari, un tema que sempre havia sigut d'interès per a mi, a més, en la gran majoria del treball he sigut capaç de gaudir fent-lo, ja que el cafè és un dels aliments més freqüents a la meva dieta, fet que conseqüència un interès per la meva part en aquest tema.

Des del començament del treball no només volia que aquesta feina em servís com a mètode d'aprenentatge acadèmic, sinó que també com un aprenentatge personal. El fet d'haver participat amb la Universitat de Barcelona en aquest treball juntament amb el simple fet de realitzar-lo en un àmbit científic m'ha ajudat a retornar-me la il·lusió per decidir un estudi de futur relacionat amb les ciències, concretament amb la biologia i la química, ja que en els passats cursos, a més temps que passava, més dubtava sobre el futur dels meus estudis. Afortunadament, la realització del treball de recerca als laboratoris de la Universitat de Barcelona i el fet d'estar amb estudiants de la universitat que compartissin les seves experiències sobre les carreres que varen cursar, m'ha ajudat a prendre una decisió sobre el camí dels meus futurs estudis.

## BIBLIOGRAFIA

Adriana Fernández sans. (2018). Guia per a la prevenció del frau a la indústria agroalimentària. 26/06/2021, de Premiulab analytical and quality services Lloc web:

[http://agricultura.gencat.cat/web/.content/de\\_departament/de10\\_publicacions\\_dar/de10\\_a02\\_04\\_guies/enllacos-documents/fitxers-binaris/2018-Guia-prevencio-frau-industria-agroalimentaria-Catala-2019-04.pdf](http://agricultura.gencat.cat/web/.content/de_departament/de10_publicacions_dar/de10_a02_04_guies/enllacos-documents/fitxers-binaris/2018-Guia-prevencio-frau-industria-agroalimentaria-Catala-2019-04.pdf)

Ajuntament de Reus. (2020). Sistemes d'anàlisi per detectar el frau alimentari en la Mediterrània. 21/08/2021, de Eurecat Lloc web:

<https://nutrisalt.reus.cat/sites/nutrisalt/files/page/BASE%20DADES%20EURECAT.pdf>

Authentic Food. (07/03/2017). Dairy foods overview - Europe. 21/06/2021, de Food Fraud Advisors Lloc web:

<https://trello.com/c/m6tqO41V/337-welcome-to-food-fraud-advisors-information-board>

Bennet Alan Weinberg i Bonnie K. Bealer. (2002). The world of caffeine. 22/07/2021, de Routledge Lloc web:

[https://books.google.es/books?id=Qyz5CnOaH9oC&pg=PA3&dq=coffee+goat+ethiopia+Kaldi&lr=&ei=paxHStuDj4XuzATj97hf&redir\\_esc=y&hl=es#v=onepage&q=coffee%20goat%20ethiopia%20Kaldi&f=false](https://books.google.es/books?id=Qyz5CnOaH9oC&pg=PA3&dq=coffee+goat+ethiopia+Kaldi&lr=&ei=paxHStuDj4XuzATj97hf&redir_esc=y&hl=es#v=onepage&q=coffee%20goat%20ethiopia%20Kaldi&f=false)

Cafès Cornellà. (06/07/2019). Les propietats del cafè. 02/08/2021, de Cafès Cornellà Lloc web:

<https://blog.aromasdete.com/todo-sobre-el-cafe-origenes-variedades-propiedades-y-beneficios/>

Cafegra. (2021). Descobreix les propietats i beneficis del cafè. 02/06/2021, de Cafegra Lloc web:

<https://www.cafegra.com/descubre-las-propiedades-y-beneficios-del-cafe/>



Consumer. (11/05/2017). ¿Cuáles son los alimentos más adulterados?. 12/09/2021, de Eroski Lloc web:

<https://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/cuales-son-los-alimentos-mas-adulterados.html>

Dr. Anne Donet. ( 01/05/2010). Los polifenoles del café tienen una larga duración de liberación en la sangre, incluso de hasta 14 horas después de su consumo.

11/06/2021, de Nestlé Lloc web:

<https://empresa.nestle.es/ca/sala-de-prensa/comunicats-de-prensa/polifenoles-cafe-larga-duracion-liberacion-sangre>

Eden. (2020). Principales propiedades del café y sus beneficios asociados.

11/06/2021, de Primo Water Corporation Lloc web:

<https://www.aguaeden.es/blog/principales-propiedades-del-cafe-y-sus-beneficios-asociados>

Infocafe. (2019). Principales exportadores de café del mundo. 20/06/2021, de

infocafe Lloc web: <https://www.infocafe.es/cafe/principales-exportadores-cafe.php>

International Coffee Organization. (2019). Country Data on the Global Coffee Trade | #CoffeeTradeStats. 09/09/2021, de International Coffee Organization Lloc web:

[https://www.ico.org/profiles\\_e.asp](https://www.ico.org/profiles_e.asp)

Interpol. (03/01/2017). Fraude alimentario. 2/07/2021, de Interpol Lloc web:

<https://www.interpol.int/es/Delitos/Productos-ilegales/Compre-de-forma-segura/Fraude-alimentario>

Marc Ten Haaken. (10/12/2020). Niveles de tueste de café: las características y diferencias. 20/07/2021, de Giesen Coffee-Roasters Lloc web:

<https://es-es.giesencoffeeroasters.eu/niveles-de-tueste-de-cafe-las-caracteristicas-y-diferencias/>

Mérieux NutriScience. (17/04/2019). Què és frau alimentari?. 21/06/2021, de Mérieux NutriScience Lloc web:

<https://www.merieuxnutrisciences.com/es/ca/qualitat-seguretat-alimentaria/que-es-fr-au-alimentari>

Noelia Jiménez. (12/10/2017). Todo sobre el café: orígenes, variedades, propiedades y beneficios. 11/6/2021, de Aromas de té Lloc web:

<https://blog.aromasdete.com/todo-sobre-el-cafe-origenes-variedades-propiedades-y-beneficios/>

Reglament (CE) núm. 178/2002 del Parlament Europeu i del Consell, de 28 de gener de 2002, pel qual es fixen els principis generals i els requisits de la legislació alimentària que estableix l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària, i estableix els procediments en matèria de seguretat alimentària. 17/07/2021. Lloc Web:

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32002R0178>

SAIA. (04/09/2017). El control de calidad en los alimentos: qué es y de dónde viene. 27/06/2021, de SAIA Lloc web: <https://saia.es/control-calidad-alimentos/>

Saula. (30/01/2020). De què està compost un gra de cafè? 30/04/2020, de Saula Lloc web: <https://www.cafesaula.com/blog/ca/de-que-esta-compost-un-gra-de-cafe/>

Susana Gómez Posada. (2020). Tostar café verde. Composición del café, proceso de tueste y enfriado.. 12/07/2021, de quécafé Lloc web:

<https://quecafe.info/tostar-cafe-verde-composicion-del-cafe-proceso-de-tueste-y-enfriado/#comments>

Tooper. (2020). Estructura Química Del Café. 20/07/2021, de Tooper Lloc web:

<https://www.tooper.com/es/chemical-structure-of-coffee/>

Yago Calvet. (24/10/2017). Com actua la indústria alimentària?. 19/06/2021, de Proper Lloc web: <https://www.proper.cat/fraus-industria-alimentaria/>

International Coffee Organization. (2020). Historia del café. 12/05/2021, de

International Coffee Organization Lloc web: [https://www.ico.org/ES/coffee\\_storyc.asp](https://www.ico.org/ES/coffee_storyc.asp)