

1

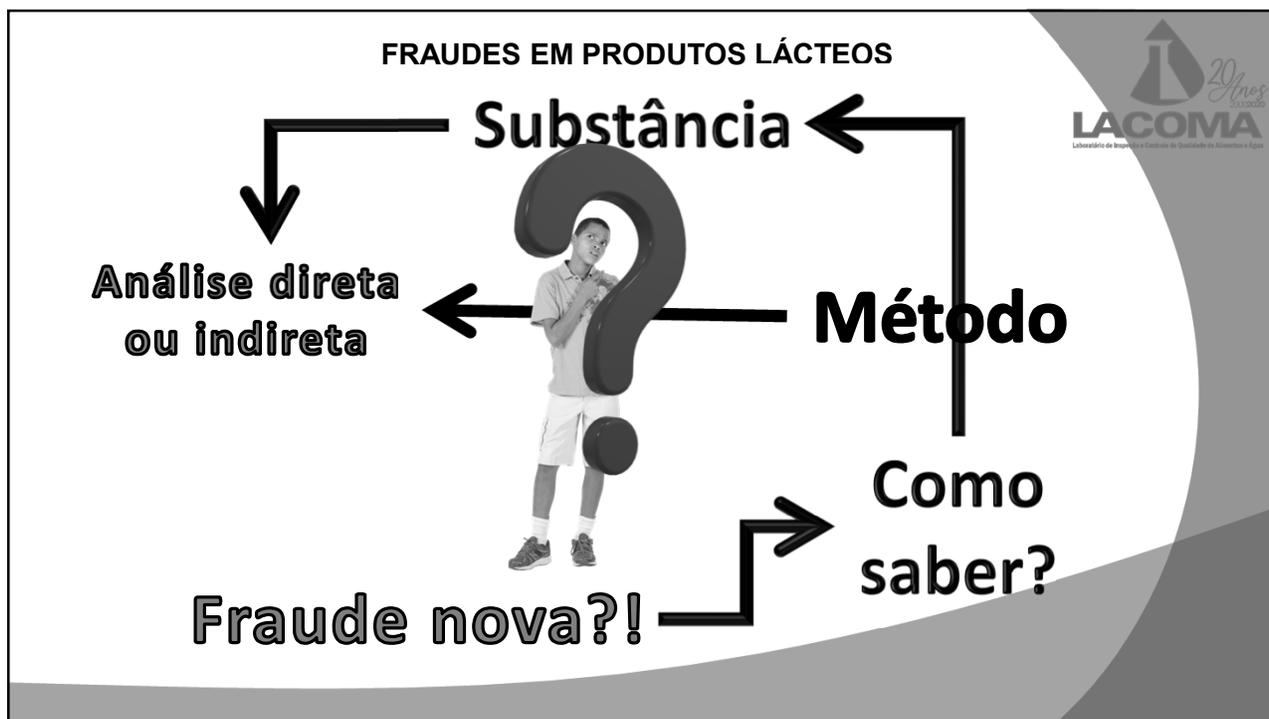
Fraudes em produtos lácteos

Luciano dos Santos Bersot
Universidade Federal do Paraná
Departamento de Ciências Veterinárias
Setor Palotina

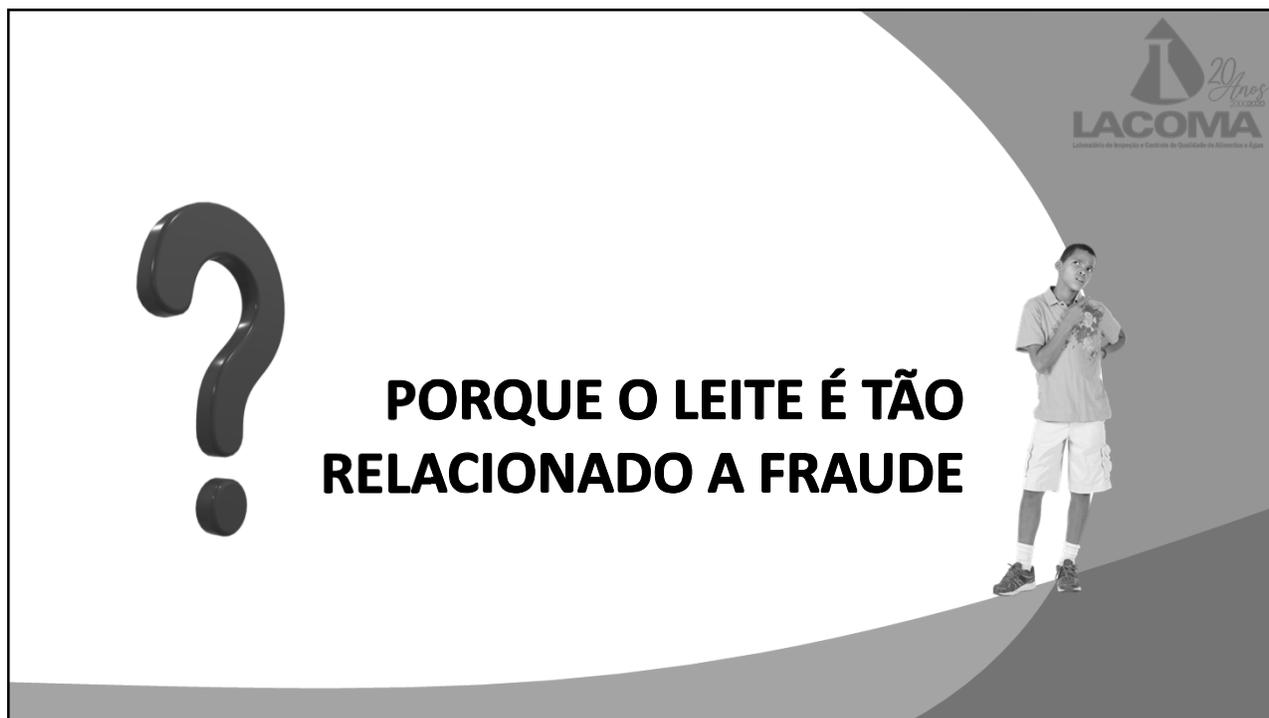
LACOMA
Laboratório de Inspeção e Controle de Qualidade de Alimentos e Água

The slide features a dark grey background with a white title box. Below the title, there is a light grey box containing the author's name and affiliation. To the right, the LACOMA logo is displayed, which includes a stylized flask icon and the text '20 Anos 2000-2020'.

2



3



4

AUGUST 24, 2014

C&EN

CHEMICAL & ENGINEERING NEWS

CHEMICAL WEAPONS
U.S. destroys Syria's lethal components at sea P.21

WEIGHING DEFINITIONS
Chemists debate the kilogram and mole P.25

FOOD



FRAUD?

Efforts to detect adulteration struggle to keep up P.8

 PUBLISHED BY THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

5

Fighting Food Fraud

TOP FIVE FOODS TARGETED FOR ADULTERATION



Milk: Benign adulterants include water, whey, cane sugar, and soybean oil. More dangerous ones are melamine, an industrial chemical that can cause kidney failure, and formaldehyde, a carcinogen.



Olive oil: Lower grades are often substituted for higher grades of virgin olive oil. Also added are less expensive oils including hazelnut, sunflower, soybean, walnut, sesame, cottonseed, and corn.



Honey: Less expensive types are often sold in place of rarer and more desirable types. In addition, low-cost sweeteners are sometimes added, including sugar, corn syrup, sucrose solution, and high-fructose corn syrup.

SOURCES: U.S. Pharmacopeial Convention Food Fraud Database, C&EN

6

Notícias da Pecuária

Empresários são presos por suspeita de colocar soda cáustica em leite

Um ano depois das primeiras prisões, MP cumpre novos mandados. Ação foi desencadeada na manhã desta quinta em 10 cidades do estado.

Operação contra fraude no leite apreende 16 caminhões suspeitos de fraude

Veículos usados em transporte de produto serão analisados pelo IAP. Nesta sexta, MP confirmou ter prendido quarto suspeito, por parte de...

Escutas indicam envolvimento indústria na fraude do leite

Quinta etapa da Operação Leite Compensado foi deflagrada. Ação foi desencadeada em 10 cidades do Rio Grande do Sul.

MP detecta mais fraudes no leite e prende três

Após a prisão de três pessoas em uma nova etapa da Operação Leite Compensado, deflagrada na manhã desta quinta-feira (7) no Vale do Taquari, o Ministério Público do Rio Grande do Sul divulgou trechos de conversas por telefone interceptadas entre Ercio Vianor Klein, dono da Holmann, e um interlocutor não identificado (ouça ao lado).

ZERO HORA A FRAUDE DO LEITE

Jornal do Comércio

DIÁRIO DO GRANDE ABC

AUDÍO

7

2007

⦿ Operação “Ouro Branco” em leite UHT

- Leite com soro
- Água
- Peróxido de hidrogênio
- Citrato de sódio
- Bicarbonato de sódio
- Hidróxido de sódio

⦿ Intensificação do PNCFL



8

2008 – China



◎ Melamina

- Aumentar o teor de proteína bruta
- Desenvolvimento de teste ELISA

9

2013

16/05/2013 07h09 - Atualizado em 16/05/2013 07h13

Fraude no leite vira tema central de debate em feira do setor no RS

Uma das principais feiras de leite do país movimenta o RS. Expoleite, em Esteio, está na 26ª edição.

Com 10 milhões de litros por dia, o Rio Grande do Sul é o segundo maior produtor de leite do país, atrás apenas de Minas Gerais, mas nesta feira, o clima entre os produtores é de indignação depois das denúncias de adulteração do leite gaúcho.

O crime veio à tona na semana passada. Empresas que faziam o transporte do leite das fazendas até os laticínios, incluíam substâncias como água de poço não tratada e ureia, produto químico usado em lavouras, para conseguir mais volume.



10

2014



MENU

G1

GLOBO RURAL

06/08/2014 06h09 - Atualizado em 06/08/2014 06h31

Ministério da Agricultura denuncia nova fraude no leite produzido no RS

Cooperativas Piá e Santa Clara estão sendo investigadas.
Álcool era utilizado no leite para mascarar a adição de água.

Do Globo Rural

1 comentário

Tweeter 112

Recomendar 153



11

CUSTO DA CREDIBILIDADE



12

Problema no leite...



- ◎ 150 amostras de leite UHT integral (2004/05)
- ◎ Marcas comercializadas em Palotina/PR
- ◎ 7,3% dos resultados de acidez titulável,
- ◎ 29% de gordura
- ◎ 50,7% de SNG
- ◎ 0% Índice crioscópico
- ◎ 0% Estabilidade em álcool.

FONTE: BERSOT et al. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 3, p. 645-652, 2010

13

CMP – mg/L – 67 amostras (2013)

67,267	151,7445	76,8715	68,9645
69,016	138,0735	49,454	87,2535
193,4585	17,505	49,7765	135,108
202,955	17,7765	42,702	141,526
36,161	16,895	84,8775	31,2
36,7175	12,718	243,6717	64,6795
69,1335	66,682	234,3675	105,4015
76,436	65,7565	110,653	106,0385
84,765	523,4625	105,5124	159,2115
84,9775	478,377	45,8745	129,2055
161,938	34,3695	102,5225	68,241
155,3925	34,8915	62,014	80,9615
84,998	32,0155	131,2105	84,7595
82,5655	28,5735	83,8395	102,38
62,043	123,335	84,131	95,835
280,2795	121,75	116,9955	29,992
266,933	54,55	115,465	

14

CMP – mg/L – 67 amostras (2013)

67,267	151,7445	76,8715	68,9645
69,016	138,0735	49,454	87,2535
193,4585	17,505	49,7765	135,108
202,955	17,7765	42,702	141,526
36,161	16,895	84,8775	31,2
36,7175	12,718	243,6717	64,6795
69,1335	66,682	234,3675	105,4015
76,436	65,7565	110,653	106,0385
84,765	523,4625	105,5124	159,2115
84,9775	478,377	45,8745	129,2055
161,938	34,3695	102,5225	68,241
155,3925	34,8915	62,014	80,9615
84,998	32,0155	131,2105	84,7595
82,5655	28,5735	83,8395	102,38
62,043	123,335	84,131	95,835
280,2795	121,75	116,9955	29,992
266,933	54,55	115,465	

15



**PORQUE O LEITE É TÃO
RELACIONADO A FRAUDE**




16

Porque o leite é tão relacionado a fraude?

Fácil de manipular

Pressão do mercado

Sem grandes alterações macroscópicas

LACOMA
Laboratório de Inspecção e Controle de Qualidade de Alimentos e Água
20 Anos
EXCÉLENTE

17

? QUAL O OBJETIVO DA FRAUDE

LACOMA
Laboratório de Inspecção e Controle de Qualidade de Alimentos e Água
20 Anos
EXCÉLENTE

18

Qual o objetivo da fraude?



Mascarar a má qualidade

Aumentar volume

Resistir ao transporte de grande distâncias



19

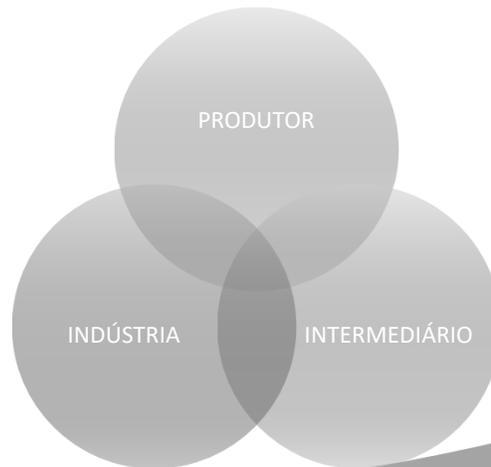


QUEM REALIZA A FRAUDE



20

Quem realiza a fraude?



21

Consequências da fraude



- ECONÔMICA
- SAÚDE PÚBLICA

22

Tipos de fraudes



- ⦿ POR ALTERAÇÃO – leite ácido
- ⦿ POR ADULTERAÇÃO – água, conservante, retirada da gordura
- ⦿ POR FALSIFICAÇÃO – não é o que diz ser
- ⦿ POR SOFISTICAÇÃO –

23



Usado

Tenis Aiir Force Cano Baixo
Promoção Que Fala Né

R\$ 59⁹⁰
 em 10x R\$ 5⁹⁹ sem juros
 Ver os meios de pagamento

Envio para todo o país
 Saiba os prazos de entrega e as formas c
 envio.
 Calcular o prazo de entrega

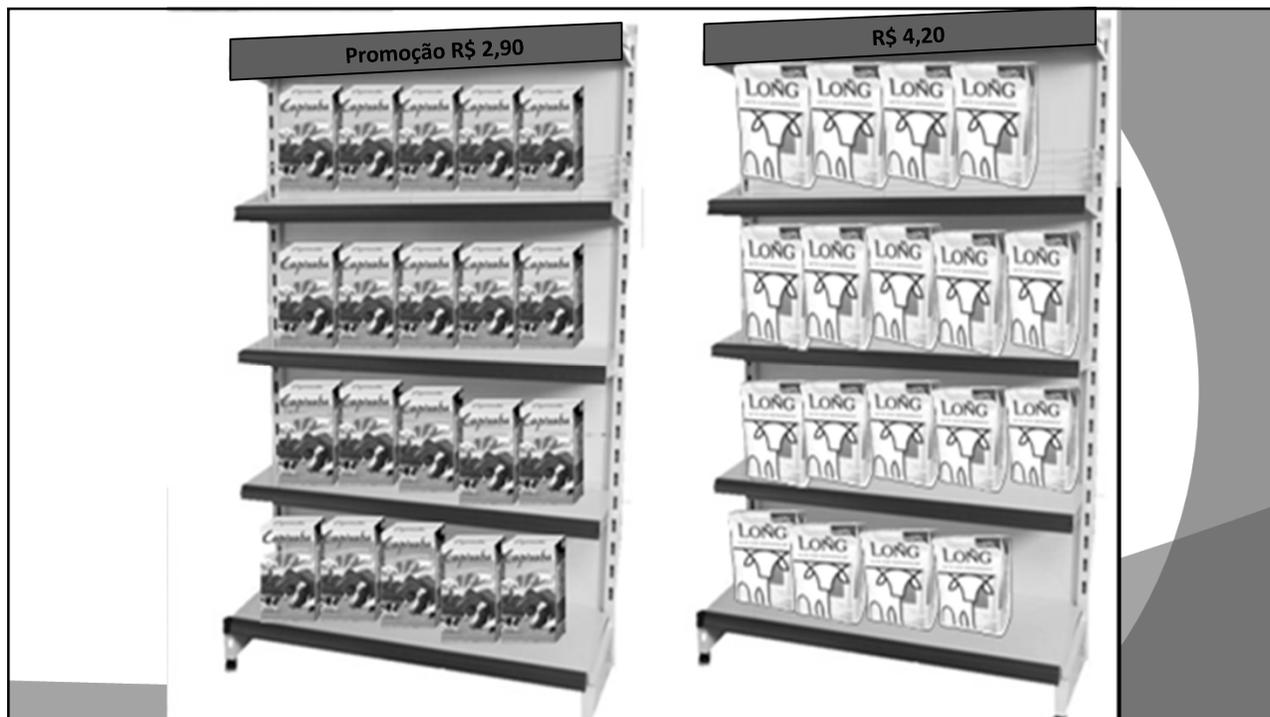
Tamanho:

34 35 36 37 38 3

Cor: Preto verde



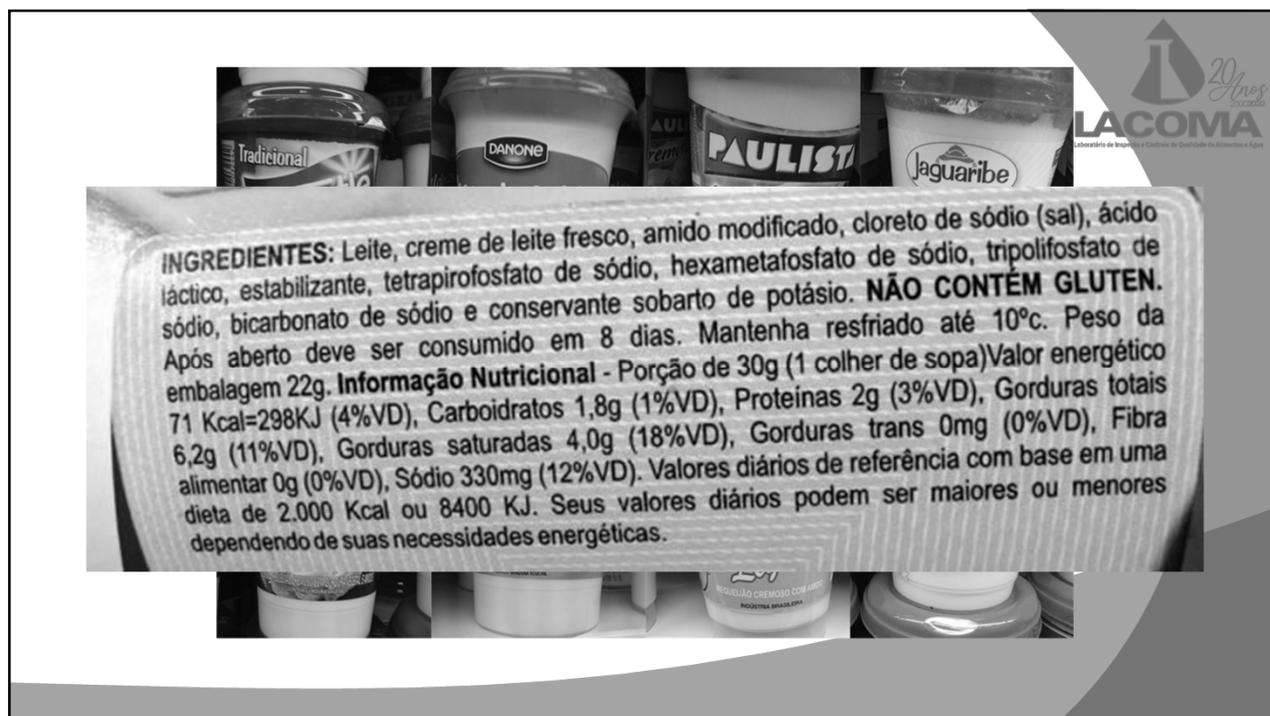
24



25



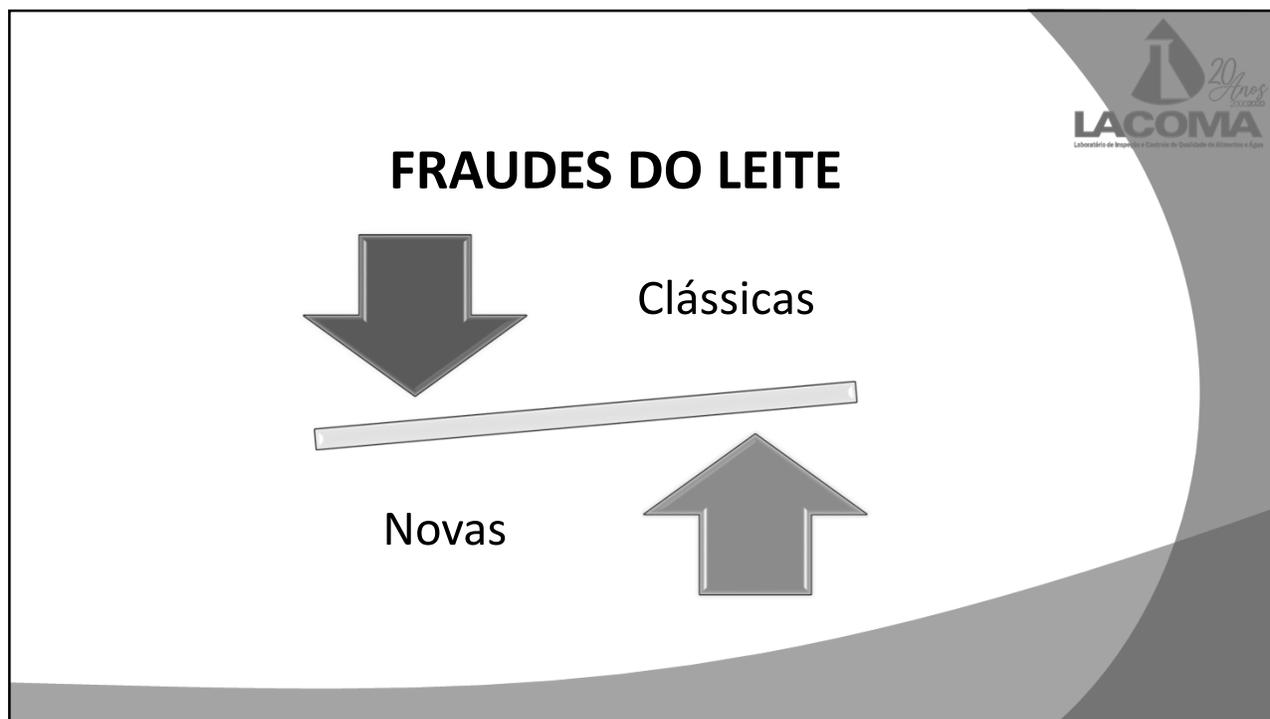
26



27



28



29

FRAUDES CLÁSSICAS

MAS NÃO
MENOS
IMPORTANTES

LACOMA
Laboratório de Inspeção e Controle de Qualidade de Alimentos e Águas
20 Anos
1991-2011

30

FRAUDES CLÁSSICAS



- ⊙ AUMENTO DE VOLUME
 - Água ← Método antigo
- ⊙ RECONSTITUINTES DE DENSIDADE
 - Açúcar, sal, amido ← Método antigo
- ⊙ CONSERVANTES
 - H₂O₂, hipoclorito, ← Método antigo
 - formaldeído ← Método novo*
- ⊙ NEUTRALIZANTE
 - Hidróxido de sódio ← Método antigo
- ⊙ Desnate parcial

31

FRAUDES NOVAS



- ⊙ ÁLCOOL ETÍLICO ← Método antigo
- ⊙ CITRATO DE SÓDIO ← Método novo
- ⊙ SORO DE LEITE ← Método novo
- ⊙ UREIA (Nitrogênio ureico no leite) ← Método novo
- ⊙ MELAMINA ← Método novo
- ⊙ β-LACTOGLOBULINA ← Método novo
- ⊙ Reativação do LPS ← Sem método

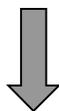
32

QUE ALTERAÇÕES PROMOVEM?



Significativas

Desprezíveis



PODEM SER
USADOS
MÉTODOS
INDIRETOS

DEVEM SER
USADOS
MÉTODOS
DIRETOS

33

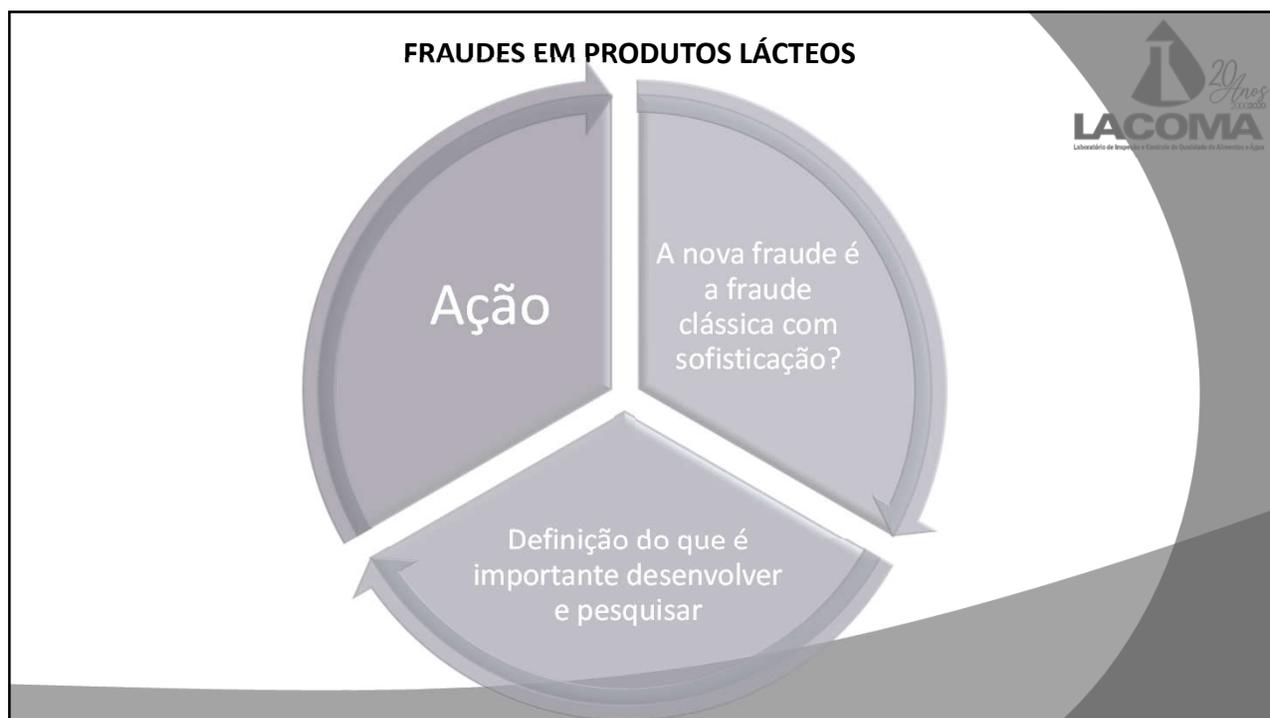
FRAUDES EM PRODUTOS LÁCTEOS



34



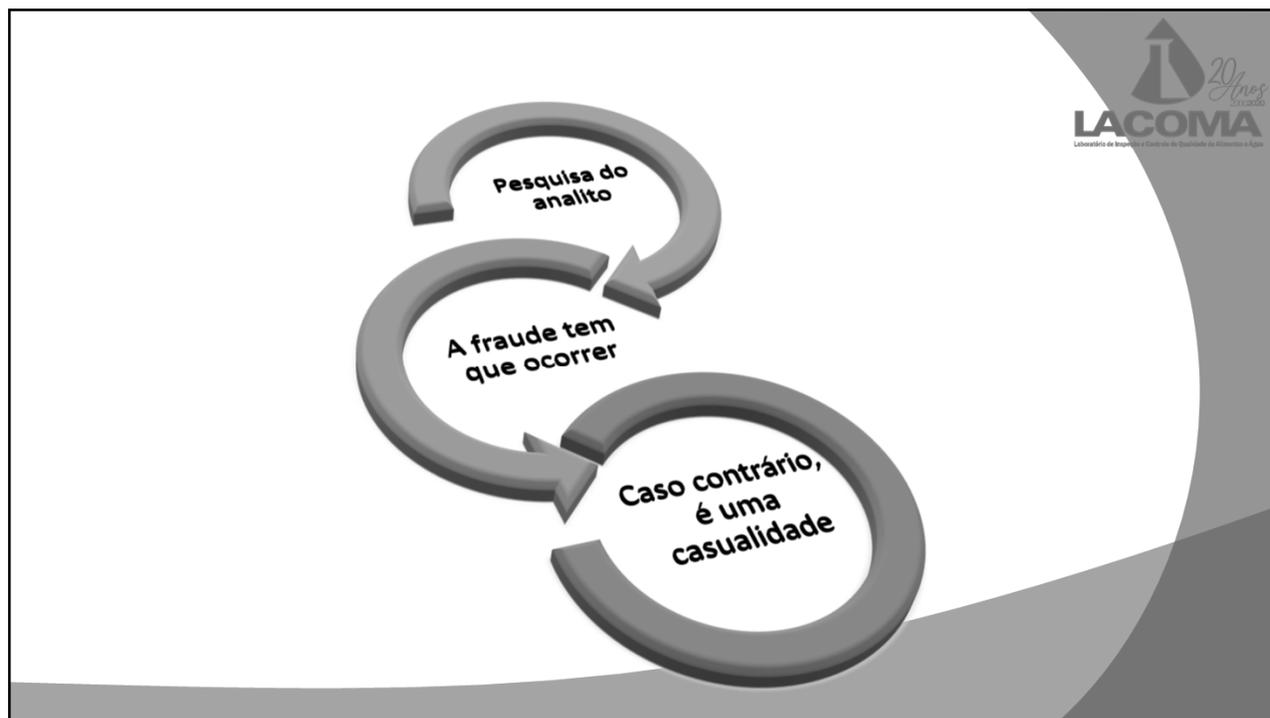
35



36



37



38

SDS-PAGE – Eletroforese em gel de poliacrilamida com Dodecil-sulfato de sódio



- ⦿ Autenticidade de queijo brancos frescos
- ⦿ β -lactoglobulina como marcador
- ⦿ $> 14 \text{ mg/g}$ é considerado adulterado
- ⦿ $> 7 \text{ mg/g}$ – limite de detecção

39



A Control Method To Inspect the Compositional Authenticity of Minas Frescal Cheese by Gel Electrophoresis

Renata B. Magenis,^{†,‡} Elane S. Prudêncio,[‡] Luciano Molognoni,^{‡,§} and Heitor Daguer^{‡,§}

[†]Instituto Federal Catarinense, Campus Rio do Sul, Rio do Sul, Santa Catarina 89160-000, Brazil

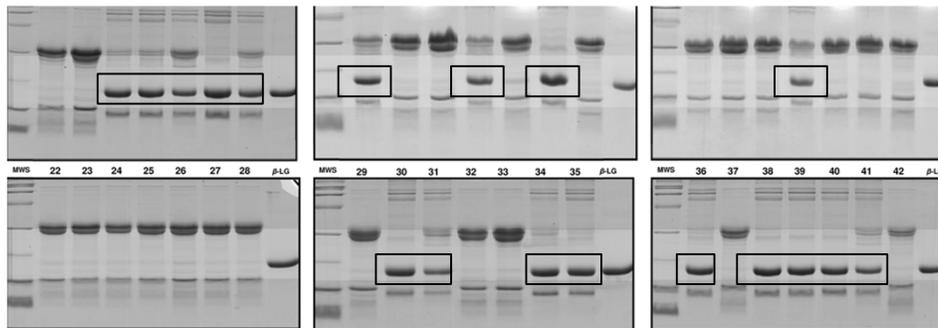
[‡]Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina 88034-000, Brazil

[§]Laboratório Nacional Agropecuário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, São José, Santa Catarina 88102-600, Brazil

ABSTRACT: This study introduces a qualitative method to inspect the compositional authenticity of white nonripened cheeses like Minas Frescal, a typical Brazilian cheese, especially when irregular replacement of milk by whey is suspected. A sodium dodecyl sulfate gel electrophoresis (SDS–PAGE) method, followed by image densitometry, was validated. Cheeses were freeze-dried to electrophoresis, and β -lactoglobulin (β -LG) was chosen as the adulteration marker. In gel trypsin digestion followed by matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry provided its identification. Cheeses with a minimum of $14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of β -LG are considered to be adulterated. The method shows satisfactory precision with a detection limit of $7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Forty-two commercial samples from inspected establishments were then assessed and subjected to cluster analysis. Compliant and noncompliant groups were set with 24 (57%) authentic samples and 18 (43%) adulterated

40

Autenticidade de amostras comerciais



© 18 consideradas não conformes

FONTE: MAGENIS et al. *J. Agric. Food Chem.* 2014, 62, 8333–8339

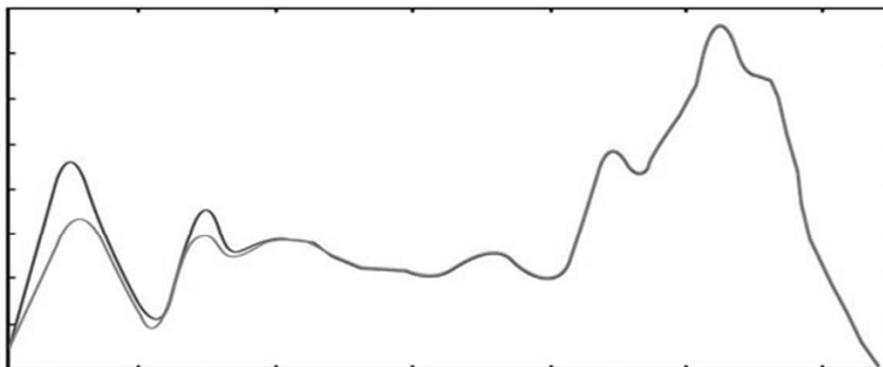
41

Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

- Emissão de energia eletromagnética
- Absorção de parte dessa energia pela matriz
- Geração de um espectro de absorção
- Maior quantidade de uma substância, maior absorção num determinado comprimento de onda (comportamento espectral)

42

Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)



Linha verde - Leite não adulterado Linha vermelha - Leite adulterado

EA© - escore de autenticidade

FONTE: CASSOLI, 2011 International Journal of Dairy Technology, vol 64, 2011

43

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa (LC-MS/MS)



© DIFERENCIAÇÃO DO CMP do P-CMP

44

Talanta 120 (2014) 498–505

Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



Detection and confirmation of milk adulteration with cheese whey using proteomic-like sample preparation and liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry analysis

T.M. Campos Motta^{a,b,*}, R.B. Hoff^{a,b}, F. Barreto^{b,c}, R.B.S. Andrade^b, D.M. Lorenzini^b, L.Z. Meneghini^b, T.M. Pizzolato^a

^a Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil
^b Laboratório Nacional Agropecuário – LANAGRO/RS, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brazil
^c Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil

O método mostrou-se satisfatório com limite de detecção de 1,0 mg/mL e limite de quantificação de 5,0 mg/mL

45

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa (LC-MS/MS)



Pseudo-CMP peptide NH₂-A I P P K K Q D K T E I P T I N T
 CMP peptide NH₂-M A I P P K K Q D K T E I P T I N T

NH₂-M A I P P K K N Q D K T E I P T I N T I A S G E P T S T P
 T V Q V T S T A V -OH

● Genetic variant B
 ● Glycosylation sites
 ● Phosphorylation site

FONTE: CAMPOS MOTTA et al. *Talanta*, 120, p.498-505, 2014

46

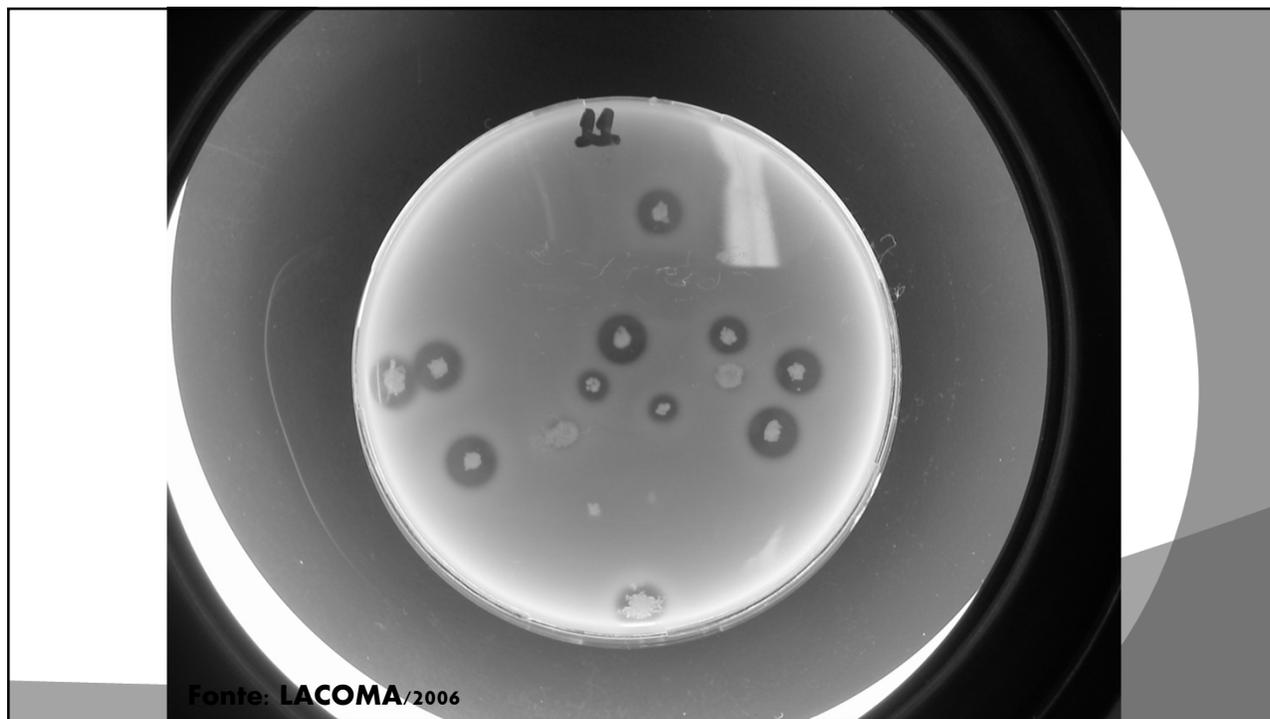
CMP – mg/L – 67 amostras (2013)

67,267	151,7445	76,8715	68,9645
69,016	138,0735	49,454	87,2535
193,4585	17,505	49,7765	135,108
202,955	17,7765	42,702	141,526
36,161	16,895	84,8775	31,2
36,7175	12,718	243,6717	64,6795
69,1335	66,682	234,3675	105,4015
76,436	65,7565	110,653	106,0385
84,765	523,4625	105,5124	159,2115
84,9775	478,377	45,8745	129,2055
161,938	34,3695	102,5225	68,241
155,3925	34,8915	62,014	80,9615
84,998	32,0155	131,2105	84,7595
82,5655	28,5735	83,8395	102,38
62,043	123,335	84,131	95,835
280,2795	121,75	116,9955	29,992
266,933	54,55	115,465	

47

A associação de técnicas espectrométricas como a espectrometria de massas confere maior sensibilidade e especificidade às determinações.

48



49



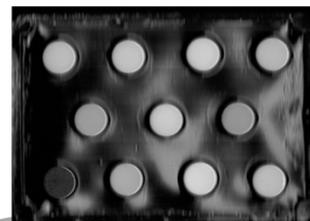
50

SCANNER



Fonte: Pesquisa FAPESP, ed.215, 2014

51



52

Alteração de espécie animal

Ciência e Tecnologia de Alimentos

ISSN 0101-2061

Análise microbiológica e caracterização eletroforética do queijo mussarela elaborado a partir de leite de búfala

Microbiological analysis and electrophoretic characterization of mozzarella cheese made from buffalo milk

Kate Aparecida BUZI^{1*}, José Paes de Almeida Nogueira PINTO¹,
Paulo Roberto Rodrigues RAMOS², Germano Francisco BIONDI¹

Resumo

O presente trabalho visou avaliar a qualidade microbiológica de queijos mussarela elaborados a partir de leite de búfala, adquiridos do comércio varejista, assim como, verificar a sua autenticidade, averiguando a possível presença de leite de vaca no produto. As análises microbiológicas compreenderam contagem de coliformes totais e *E. coli*, contagem de *Staphylococcus coagulase-positiva* e pesquisa de *Salmonella* spp.; enquanto que, para a determinação da pureza das mussarelas, a técnica utilizada foi a eletroforese em gel de poliacrilamida. Com base nos resultados obtidos na avaliação microbiológica, pode-se afirmar que 98% das amostras estão dentro dos padrões microbiológicos legais vigentes, embora algumas delas tenham apresentado valores elevados para coliformes totais, os quais indicam inadequadas condições de higiene durante a fabricação dos queijos. Entretanto, 2% das amostras encontram-se em desacordo com a legislação, uma vez que apresentaram populações de coliformes fecais acima do permitido, como resultado de uma alta contaminação por *E. coli*. Mediante a caracterização eletroforética, detectou-se a presença de leite de vaca em 22% das amostras, adicionado, provavelmente, de forma intencional.

Palavras-chave: mussarela; búfalo; microbiologia; eletroforese; adulterações.

53

GRANDES CONSEQUÊNCIAS

- Lucro grande para fraudadores
- Lesa o consumidor e concorrentes honestos
- Propaganda negativa



54



55

LACOMA
Laboratório de Inspeção e Controle de Qualidade de Alimentos e Água
UFPR-UCV
lucianobersot@ufpr.br

PRMVCP
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LACOMA
20 Anos
Laboratório de Inspeção e Controle de Qualidade de Alimentos e Água

Ciência Animal
PPGCA
Programa de Pós-Graduação
Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina

56