



**BUENAS PRÁCTICAS APÍCOLAS
PARA LA ALIMENTACIÓN ARTIFICIAL**

El fraude en el mercado internacional

MÓDULO

1



Ministerio de Agricultura,
Ganadería y Pesca
Argentina

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria – INTA



BUENAS PRÁCTICAS APÍCOLAS PARA LA ALIMENTACIÓN ARTIFICIAL

MÓDULO 1

El fraude en el mercado internacional



Ministerio de Agricultura,
Ganadería y Pesca
Argentina



REDLAC
Red de Instituciones de Investigación y Transferencia
de Latinoamérica y el Caribe



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA
FACULTAD de CIENCIAS AGRARIAS

PROPUESTA Y COORDINACIÓN ACADÉMICA

Ing. Agr. Cecilia DINI (INTA-PROAPI)

AUTORES

Dr. Alejandro ÁLVAREZ (INTA-PROAPI)

Dra. Marisa AMADEI (NEXCO S.A.)

Ing. Agr. Enrique BEDASCARRASBURE (INTA-PROAPI/FCV-UNICEN)

Lic. Mónica GAGGIOTTI (INTA-PROAPI)

Ing. Norberto GARCÍA GIROU (UNIV. NAC. SUR)

Ing. Qco. Luis MALDONADO (INTA-PROAPI)

Lic. Javier NASCEL (NEXCO S.A.)

Dra. María Alejandra PALACIO (INTA-PROAPI/FCA - UNMDP)

Lic. Sebastián ROJO (INTA-PROAPI)

Bioqca. Virginia María SALOMÓN (INTA-PROAPI)

DISEÑO TECNOPEDAGÓGICO DEL CURSO

Área Educación y TIC (DGSICyP - INTA) - PROCADIS

AGRADECIMIENTOS

Valoramos y agradecemos los aportes y opiniones de las personas que se mencionan a continuación que permitieron anclar en la realidad los conceptos de este curso.

Frank FILODDA, Fürsten-Reform, Alemania

Ing. Qca. María Jimena PLÁCIDO, Gerente de producción en Nexco S.A.

Lic. Javier GONZÁLEZ, Encargado comercial Cooperativa Norte Grande, Tucumán

Eduardo HODEL, Apicultor - Vicepresidente Cooperativa COSAR, Santa Fe

Ing. Juan Carlos DENTIS, Apicultor - Secretario Cooperativa Qualitas, Mar del Plata, Bs. As.

Gustavo LÓPEZ, Apicultor - Presidente de la Federación de Cooperativas Apícolas de Entre Ríos

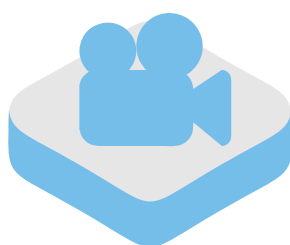
Fernando BOTTARO, Apicultor, La Pampa

Índice

Presentación	5
Objetivos	5
EL MERCADO INTERNACIONAL: OFERTA Y DEMANDA DE MIEL	6
ADULTERACIÓN Y FRAUDE	8
EL TRABAJO CONTRA EL FRAUDE	9
LA POSICIÓN ARGENTINA FRENTE AL FRAUDE	10
PRINCIPALES MÉTODOS DE DETECCIÓN DE ADULTERACIÓN DE LA MIEL	11
Técnicas para determinar adulteración de mieles basadas en la detección de marcadores específicos	16
LA LUCHA CONTRA EL FRAUDE: ¿UNA OPORTUNIDAD PARA LA APICULTURA ARGENTINA?	25
BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA	27

Presentación

En este primer módulo del **CURSO DE BUENAS PRÁCTICAS APÍCOLAS PARA LA ALIMENTACIÓN ARTIFICIAL** abordaremos la problemática de la adulteración de miel, sus efectos sobre el mercado internacional y las diferentes técnicas de análisis para su detección.



Video



- Presentación del módulo 1
<https://youtu.be/dDzma4BX3KY>

Objetivos

- Identificar el problema en el marco del comercio internacional de miel.
- Conocer los parámetros con que se evalúan las mieles argentinas destinadas a exportación.
- Percibir la situación actual del mercado internacional de miel como una oportunidad para posicionar la miel argentina de alta calidad.

El mercado internacional: oferta y demanda de miel

En los últimos quince años, las exportaciones totales de los cinco principales países exportadores de miel de América (Argentina, Brasil, Canadá, México y Uruguay) se han mantenido relativamente estables (Figura 1). Esa tendencia a la estabilidad refleja los grandes esfuerzos que se han realizado en esta parte del mundo ante las dificultades productivas crecientes por el avance de la deforestación, la expansión e intensificación de la agricultura; en un marco de precios del producto no siempre alentador.

Por su parte, los cinco principales países exportadores de miel del Este (China, India, Ucrania, Vietnam y Tailandia) mostraron un volumen de exportación también estable hasta 2010. Sin embargo, a partir de ese año y hasta 2015, estos países aumentaron sus exportaciones totales a un ritmo sorprendente, para luego continuar con un aumento más moderado (Figura 1).

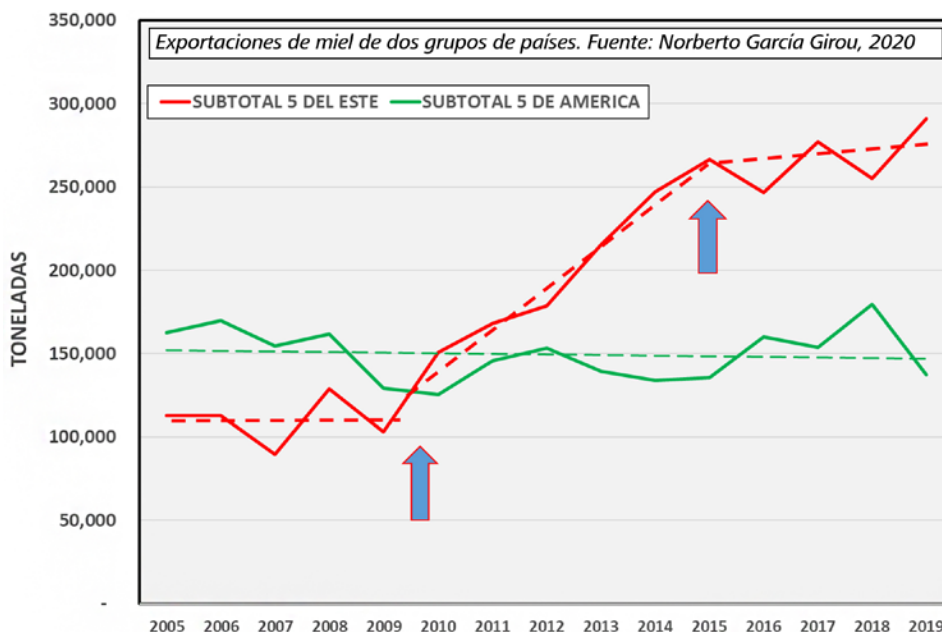


Figura 1

Las estadísticas de los últimos años muestran que la demanda mundial de miel crece sin pausa. Ese aumento de la demanda se produce por un aumento vegetativo de las poblaciones de algunos países consumidores e importadores, pero también por una valoración creciente por parte de los consumidores de los productos naturales tales como la miel.

La producción de miel es bastante inelástica, es decir no crece rápidamente aún ante un aumento significativo de la demanda. Un eventual aumento del número de colmenas, a través de la generación de nuevos apicultores o del crecimiento del tamaño de las explotaciones ya establecidas, es un proceso que demanda tiempo.

Además, más colmenas no necesariamente significan más miel en un marco global como el actual de constante crecimiento de las áreas agrícolas dedicadas a la producción de cultivos como la soja que reemplazan a las praderas de leguminosas y a los bosques nativos. Es por ello que resulta sorprendente el empujado aumento que exhibieron las exportaciones de producto derivado de cuatro países del Este que luego de 2010 duplicaron sus exportaciones con sólo un 6 % de aumento en el número de colmenas (al menos declaradas) (Figura 2).

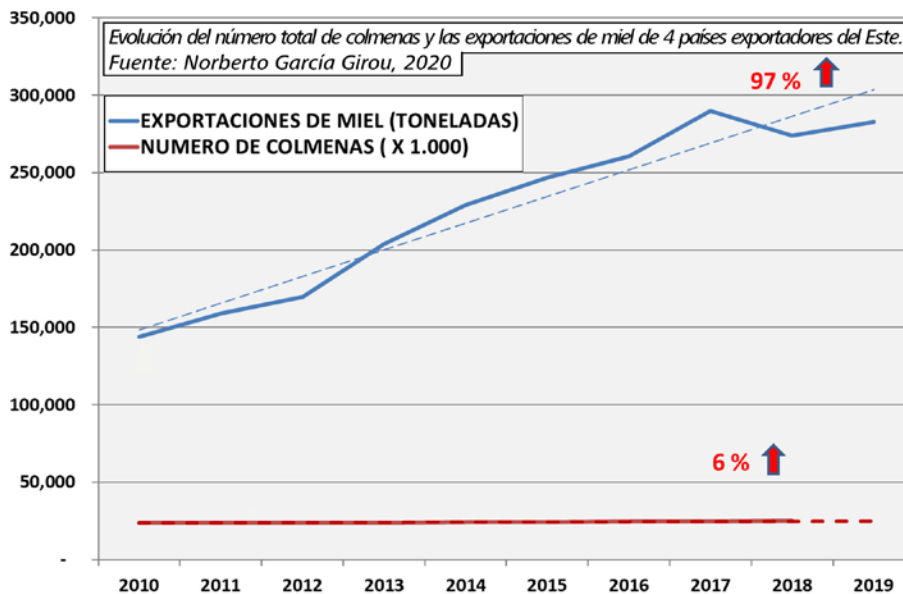


Figura 2

Por el lado de los precios, durante el período 2005-2007 el precio promedio de las mieles provenientes de los cinco principales países exportadores del continente americano (Argentina, Brasil, Canadá, México y Uruguay) era similar al precio promedio de la miel de los cinco principales exportadores del hemisferio oriental (China, India, Ucrania, Vietnam y Tailandia) (Figura 3).

El aumento de la demanda registrado en años recientes, principalmente motorizado por los E.E.U.U. como primer importador de miel a nivel global, y con una producción relativamente inelástica, comenzó a presionar los precios de las mieles puras al alza a partir de 2008.

Es así que el precio promedio de la miel exportada por los cinco principales países exportadores de América pasó de 1.773 dólares la tonelada a 3.970 dólares por tonelada en 2014 (Figura 3). Fue un momento en que el diferencial de calidad se reflejó en los precios.

Sin embargo, toda vez que aumenta el precio de un alimento, también incrementan los incentivos económicos para adulterarlo. Los precios crecientes del producto entre 2008 y 2014 no fueron acompañados, en la mayoría de los casos, por un mejoramiento de las medidas antifraude, tanto por parte de las autoridades de los países importadores

(que controlan el producto a la llegada a sus puertos) como por parte de las empresas importadoras (que deben controlar la pureza del producto a la llegada a sus depósitos).

Esa insuficiencia de controles provocó un aumento de la prevalencia de la adulteración en el mercado internacional basada en el desarrollo de una industria para la producción de un producto que pasaba (y aún pasa) los controles y las especificaciones de los contratos comerciales.

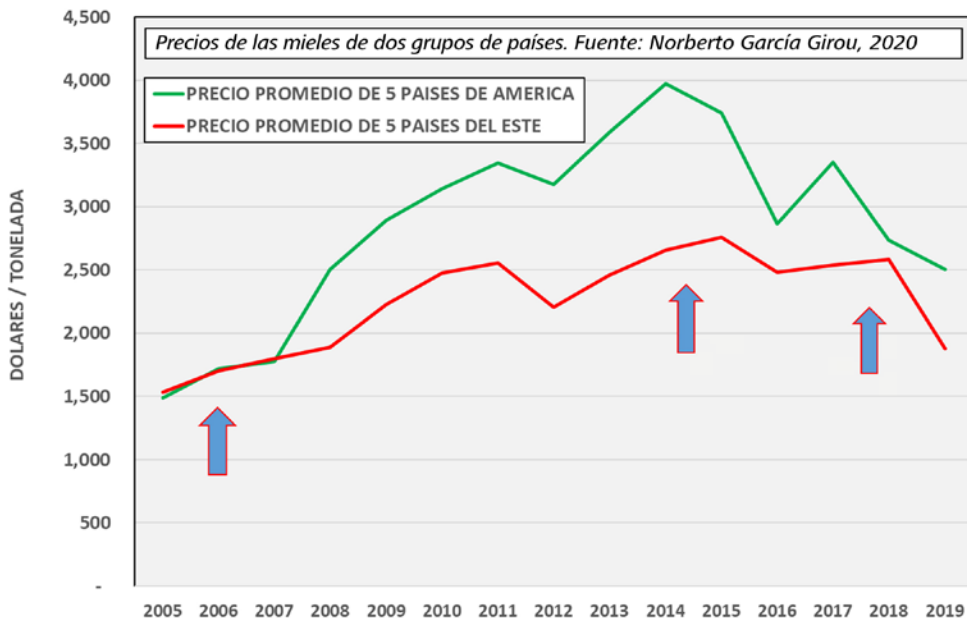


Figura 3

Adulteración y fraude



Video



- La opinión de los protagonistas sobre el mercado internacional de la miel

<https://youtu.be/p9UNTZdShWU>

Cuando hablamos de adulteración incluimos, por supuesto, los diversos métodos posibles de fraude. Por un lado, se desarrollaron nuevos tipos de jarabes que podían burlar los métodos de detección normalmente usados por las autoridades, también nuevos métodos de secado de producto inmaduro, de tecnologías para la remoción de residuos, y también

nuevas rutas de triangulación de mieles. Este tipo de fraude aduanero, conocido como triangulación, consiste en pasar los cargamentos de miel por terceros países o simplemente en falsificar la documentación que acredita el origen del cargamento. La triangulación de miel se ha producido principalmente para evadir las tarifas antidumping que E.E.U.U. impuso a China, pero también para sacar provecho ilegal del gran diferencial de precios del producto de acuerdo a su origen geográfico que comenzó a presentarse a partir de 2008 (García, 2016; García, 2018).

A partir de 2010, varios países del Este comenzaron a exportar cantidades crecientes de un producto de, en el mejor de los casos, dudosa calidad pero que pasaba los controles de pureza en destino. En contraposición a la producción de miel, que es relativamente inelástica (no crece o crece poco aún ante un aumento significativo de la demanda), la producción de miel adulterada es muy elástica (por tratarse de un producto industrial puede crecer tanto como sea necesario), sofisticada, perniciosa y muy lucrativa. Las consecuencias más negativas del fraude en la miel derivan del hecho que los nuevos métodos de adulteración crean una situación en la que no existen límites en las cantidades ofrecidas y el piso de precios se encuentra en un nivel cercano al precio de los jarabes.

El aumento constante y de inmensos volúmenes de producto bajo la denominación de “miel” inundó y saturó un mercado, que comenzó a mostrar precios en caída a partir de 2015. Esa saturación del mercado por exceso de oferta nos condujo a una paradoja: empezó a sobrar la miel pura en el mundo, un producto cada vez más escaso y difícil de producir. El colapso de precios que comenzó en 2015 llevó a que en 2018 nuevamente casi se equiparasen los precios promedio de exportación de miel de América con los de la miel del Hemisferio Oriental.

El trabajo contra el fraude

Durante 2018 y 2019 la situación llegó a una gravedad extrema en la mayoría de los países con apiculturas mayormente basadas en la exportación del producto. Afortunadamente, el fruto del trabajo de concientización y denuncia del fraude, y una mayor proactividad de las instituciones (Apimondia, 2020) y autoridades pareciera que comenzó una etapa de recuperación del mercado y revalorización del producto puro.

Resultan muy auspiciosos los esfuerzos de la Unión Europea durante los últimos años (European Commission, 2016; European Parliament, 2018) y la reciente noticia que, por gestiones llevadas a cabo principalmente por los apicultores de Estados Unidos de América, la Aduana de los Estados Unidos de América haya decidido la adquisición de un equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para la detección de fraudes de la miel importada que llega a ese país (American Bee Journal Extra-April 21, 2020).

También Canadá recientemente ha publicado resultados de sus monitoreos de pureza de miel en los que incluyó la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (Canadian Food

Inspection Agency, 2019) y las autoridades de India han decidido implementar la obligatoriedad del análisis de Resonancia Magnética Nuclear a la miel exportada por ese país (The Times of India, 2019).



Importante

A partir de finales de 2019 vientos favorables de cambio parecen haber llegado al sector apícola de nuestro continente.

El sistema basado en la producción y exportación de producto, que a pesar de cubrir los requerimientos de los contratos y pasar algunas pruebas de adulteración, no cumple con la definición estricta de miel, ha entrado en colapso.

El precio de ese producto se encuentra en una clara tendencia a la baja, llegando a valores que ocasionan la inviabilidad de muchas explotaciones apícolas de esos países. Es de esperar, por ello, un futuro con un diferencial de precios justo que premie a las mieles puras y de calidad.

La posición argentina frente al fraude

La filosofía de trabajo seguida por un sector líder de la producción y exportación de miel en Argentina, que considera que la calidad se hace, se comienza a producir en el apiario y se respalda y desarrolla a lo largo del resto de la cadena de valor, hoy está más vigente y valorada que nunca.

Cuando cada eslabón de una cadena de valor asume su rol y responsabilidad se puede augurar el éxito de la misma en el mediano y largo plazo.

Lamentablemente, sobran también ejemplos de mieles genuinas y de buena calidad original producidas en nuestra región que han tenido serios problemas de colocación en el mercado internacional por no haber estado respaldadas e integradas en cadenas de valor sólidas.

Sistemas de producción fieles a las Buenas Prácticas Apícolas, respaldados por sistemas de trazabilidad robustos, y adecuados controles de calidad son las mejores herramientas para respaldar una sólida filosofía de trabajo, mantener firme la actividad y el prestigio de la miel argentina en el mundo.



Importante

El apicultor es el primer e irremplazable actor de esta cadena de valor, como también resulta esencial el rol de los exportadores, del marco regulatorio y de las instituciones públicas y privadas del sector. Toda esa cadena es la responsable de ofrecer en conjunto las garantías de calidad y pureza que nuestros clientes demandan, y los consumidores de miel merecen.

Principales métodos de detección de adulteración de la miel

Compartimos el criterio de que la “Calidad se hace”, pero también es cierto que se verifica. Ello se logra a través de análisis cada vez más sofisticados y sensibles, que exigen ajustar las técnicas de producción de miel.

Si bien se percibe un aumento del consumo de miel en el mercado interno (consecuencia de acciones a nivel país, mayor diversificación y desarrollo de nuevos productos), el 95 % de la miel de Argentina se exporta y el sector depende fundamentalmente de los precios internacionales y de reglas de mercado que exigen cada vez mayor transparencia.



Importante

La detección de adulteraciones ha impulsado e impulsa el uso de nuevos métodos que poseen una mayor sensibilidad de detección de azúcares foráneos a la miel. Esos azúcares foráneos pueden provenir tanto de la adulteración intencional y deshonesta de la miel como así también de la contaminación accidental y no intencional con productos derivados de la alimentación artificial de las colmenas.

Por eso, les proponemos a continuación, conocer cómo se analizan y evalúan las mieles, qué parámetros se miden y qué exigen los compradores, cuáles son las características que definen una miel de calidad para las normas internacionales.

Como en cualquier otro trabajo forense de alimentos, se pueden usar métodos específicos o no dirigidos para detectar miel adulterada. La adulteración de la miel por agregado de jarabes de azúcar generalmente se enfoca en el análisis de marcadores específicos. Debido a la existencia de productos similares a la miel, pero de costo más bajo, los estafadores disponen de varias alternativas para “aumentar la producción” de miel.

Recordemos cuál es la composición de la miel



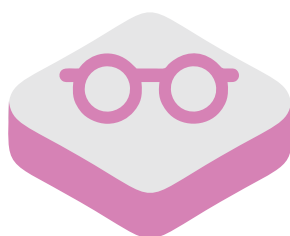
Importante

Los principales componentes de la miel son los carbohidratos (azúcares), que constituyen casi el 95% (p/p) de su peso seco. Un 75% (p/p) son monosacáridos (fructosa y glucosa), 10-15% (p/p) son disacáridos (sacarosa) y contiene además otros tipos de azúcares (oligosacáridos, trisacáridos y tetrasacáridos) en menores concentraciones.

Hasta la fecha, se han descrito 16 tipos diferentes de oligosacáridos, que comprenden 11 disacáridos (turanosa, sacarosa, maltosa, isomaltosa, kojibiosa, celobiosa, palatinosa, gentiobiosa, laminaribiosa, neotrealosa y nigerosa); cinco trisacáridos (erlose, panosa, isopanosa, maltotriosa y theanderose) y los Tetrasacáridos que incluyen isomaltotetraosa, maltotetraosa, estaquiosa, nistasa, dfructosil-isomelezitosa, α -4 -glucosil-erlose, y α -6 -glucosyl-erlose (Ruiz-Matute et al., 2010a).

Aparte de azúcares, la miel contiene también pequeñas cantidades de enzimas, minerales, vitaminas, ácidos orgánicos y compuestos fenólicos.

Según un informe (White et al., 1962), hay 18 diferentes tipos de aminoácidos libres en la miel, que existen en pequeñas cantidades con poca importancia nutricional. La fenilalanina y la prolina existen en cantidades razonables que oscilan entre 12,1–762 mg/kg (Afrin et al., 2017; Meda et al., 2005) y 5,20–1231 mg/kg (Biluca et al., 2019), respectivamente, de hecho, un contenido de prolina inferior al habitual es un marcador clave para describir la miel adulterada (Can et al., 2015). La legislación europea ha establecido que la miel debe contener un mínimo de prolina de 180 mg/kg (Bogdanov et al., 1999).



Profundizar

ALGUNAS DEFINICIONES DE COMPUESTOS QUÍMICOS QUE NOS PUEDEN AYUDAR A ENTENDER

Los glúcidos, carbohidratos, hidratos de carbono o sacáridos son biomoléculas compuestas principalmente de carbono, hidrógeno y oxígeno, aunque algunos de ellos también contienen otros bioelementos tales como nitrógeno, azufre y fósforo. Las principales funciones de los glúcidos en los seres vivos consisten en proporcionar energía inmediata, así como una función estructural.

Monosacáridos: también conocidos como azúcares simples son los glúcidos más sencillos, no se hidrolizan, es decir, no se descomponen en otros compuestos más simples. Poseen de tres a siete átomos de carbono. Por ejemplo: la glucosa y la fructosa.

Disacáridos: son un tipo de glúcidos formados por la unión de dos monosacáridos. Por ejemplo: la sacarosa (formada por glucosa y fructosa), la maltosa (formada por dos glucosas).

Oligosacáridos: son moléculas constituidas por la unión de 2 a 10 monosacáridos cíclicos, de 3 en adelante pueden ser lineales o ramificados. Generalmente provienen de la hidrólisis de polisacáridos, como el almidón. Por eso su presencia, revela el empleo de jarabe de maíz o de arroz en la alimentación de las colmenas o en la adulteración de mieles. Ejemplo: maltotriosa.

Enzimas: son moléculas orgánicas (que contienen carbono, formando uniones carbono-carbono y carbono-hidrógeno) que actúan como catalizadores de reacciones químicas, es decir, aceleran la velocidad de reacción. Son de naturaleza proteica. Ejemplo: invertasa, enzima que cataliza la inversión de la sacarosa en glucosa y fructosa.

Mineral: es una sustancia natural, de composición química definida, normalmente sólido e inorgánico. Ejemplo: sodio, potasio, calcio, magnesio.

Ácido orgánico: es un compuesto orgánico con propiedades ácidas. Los ácidos orgánicos más comunes son los ácidos carboxílicos, cuya acidez está asociada con su grupo carboxilo: $-\text{COOH}$. Por ejemplo, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido málico, etc.

Compuestos fenólicos: son compuestos orgánicos en cuyas estructuras moleculares contienen al menos un grupo fenol, es decir un anillo aromático unido a un grupo hidroxilo ($-\text{OH}$). Por ejemplo, ácido gálico, ácido cafeico, hesperidina, antocianinas, etc.

Aminoácido: es una molécula orgánica con un grupo amino ($-\text{NH}_2$) y un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$). Son la base de las proteínas. Por ejemplo, alanina, triptofano, taurina.

Los adulterantes de la miel



Importante

Los adulterantes más comunes en la miel son Jarabes derivados de la hidrólisis del almidón, jarabes invertidos y de otros orígenes, como se observa en la Figura 4.

El jarabe de maíz de alta fructosa (JMAF o HFSC (en inglés) es uno de los más comúnmente utilizados para adulterar la miel por agregado, debido a la facilidad para conseguirlo a un costo comparativamente más bajo que la miel. JAF 55 es bastante similar a la miel, contiene 55% de fructosa, 41% de glucosa y 4% de otros azúcares (di y oligosacáridos).



Importante

Cuando durante el proceso de elaboración del jarabe no se produce la hidrólisis completa del almidón, se genera un mayor contenido de oligosacáridos que además de no poder ser digeridos por las abejas, son más fácilmente detectables en análisis de laboratorio.

COSS es una mezcla compleja de diferentes azúcares, como glucosa (45%), maltosa (30%), maltotriosa (13%), fructosa (10%) y 2% de oligosacáridos superiores (Megherbi et al., 2009).

Los jarabes invertidos proceden de plantas de remolacha y/o caña de azúcar, se utilizan ampliamente como adulterantes de la miel y son bastante difíciles de detectar (Paradkar y Irudayaraj, 2002).

Los jarabes de inulina (HFIS), se utilizan como adulterantes de la miel en algunos países europeos (Ruiz-Matute et al., 2010b; Spiteri et al., 2015).

El jarabe de arroz (RS), un adulterante proveniente de la hidrólisis de oligosacáridos y polisacáridos en el arroz (Xue et al., 2013), y el jarabe de maltosa (MSS) son adulterantes muy populares en la miel de China, ya que son más difíciles de detectar por métodos analíticos comunes (Li et al., 2017).

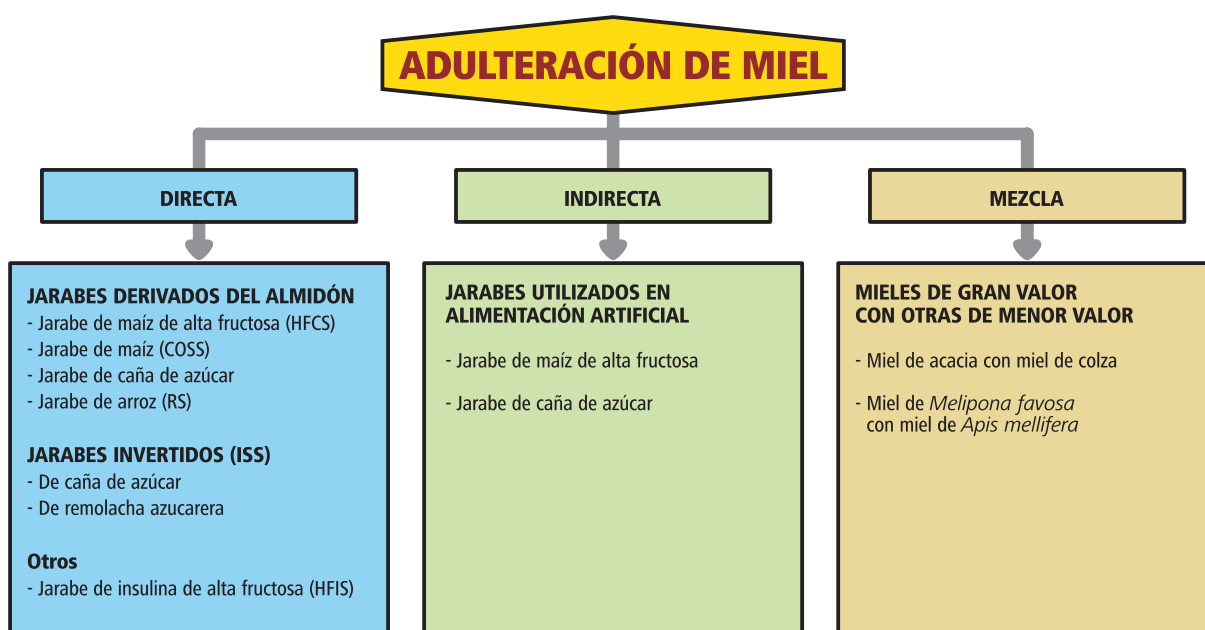


Fig. 4. Diferentes tipos de adulteración de miel y adulterantes. Fuente: adaptado de (Se et al., 2019).

¿En qué se basan los métodos analíticos utilizados para detectar adulteración de mieles?

Para comprender cómo resulta posible distinguir mediante un análisis de laboratorio si un azúcar proviene de una planta melífera o de un sustituto artificial debemos introducirnos en algunos conceptos de fisiología vegetal y de química.

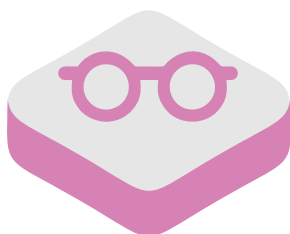
Todos los compuestos orgánicos que forman a los seres vivos contienen el elemento químico llamado carbono. En la naturaleza existen dos átomos de carbono estables cuya única diferencia es su masa atómica, siendo todas sus demás propiedades químicas casi idénticas. A estos átomos se los conoce con el nombre de isótopos y se representan como carbono-13 (^{13}C) y carbono-12 (^{12}C). Esta pequeña diferencia en masa es la responsable de que sus propiedades fisicoquímicas sean diferentes. Las diferentes propiedades fisicoquímicas se traducen en cambios en la relación de isótopos estables ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) contenidos en

los alimentos, los cuales son típicos de su origen o de su procedencia y en menor escala de los procesos industriales que sufren. En general esta relación isotópica se mantiene, razón por la cual nos permite identificar el origen.

Las plantas toman el anhídrido carbónico (CO_2) del aire y mediante el proceso de fotosíntesis fabrican azúcares. La gran parte del carbono que constituye las moléculas orgánicas de los seres vivos es carbono 12 ($\text{C}12$). Sin embargo, existe también en todos los cuerpos de los seres vivos una pequeña porción de átomos de carbono 13 ($\text{C}13$).

Las plantas melíferas (menos evolucionadas) producen azúcares mediante el ciclo **fotosintético de Calvin** con una proporción $\text{C}13/\text{C}12$ menor que las plantas más evolucionadas como la caña de azúcar y el maíz, que utilizan el ciclo fotosintético de Hatch y Slack. Al primer grupo de plantas se las denomina tipo **C3**, mientras que las segundas se conocen como **C4**.

La relación isotópica de carbono indica la forma en que las plantas fijan y utilizan el CO_2 . Mientras que las plantas **C3** son el principal proveedor de **néctar** de las abejas, utilizan el ciclo de Calvin y Benson, las plantas **C4** son las que producen los **jarabes de azúcar**, utilizando el ciclo de Calvin y Benson y el ciclo de Hatch-Slack.



Profundizar

Las plantas C3 y C4 tienen distinta relación de $\text{C}13/\text{C}12$ en los azúcares, lo que permite identificar la procedencia de los mismos en la miel analizada, identificando la presencia de azúcares propios de los jarabes de maíz y caña de azúcar en el caso de que la miel esté adulterada o contaminada.



Importante

Algunos términos a tener en cuenta cuando se interpreta un análisis de miel:

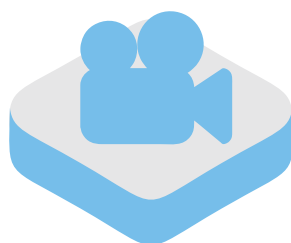
LOD: límite de detección. Es la menor cantidad de un analito (sustancia a analizar) cuya señal puede distinguirse de la del ruido, que es una señal generada por el propio instrumento de medición.

LOQ: límite de cuantificación. Es la menor concentración de analito que puede determinarse con precisión y exactitud en una muestra, bajo las condiciones experimentales establecidas.

No conformidad: la muestra no cumple con una ley o norma.

ND: No detectable. Es el término analítico que define que no se puede detectar con el método analítico en cuestión, significa que está por debajo del límite de detección de este método analítico; que es negativo para este método. (No significa que es cero sino que este método no lo detecta).

Técnicas para determinar adulteración de mieles basadas en la detección de marcadores específicos



Video



- El viaje de una muestra en el maravilloso mundo de los análisis de laboratorio: Una muestra de miel llega al laboratorio y ¿qué se hace con ella?

<https://youtu.be/bli7EJW7T14>

EA-IRMS: (Análisis Elemental - Espectrometría de masas de relaciones isotópicas)



Importante

Actualmente, es el **método oficial** para la detección de la adición de jarabes de azúcar a la miel.

Este método analítico se basa en la medición del cociente de la abundancia de los isótopos de carbono C13/C12 mediante la Espectrometría de Masas de Isótopos Estables

La base del método consiste en establecer la relación de isótopos estables expresada en unidades delta (δ) de un producto determinado con el correspondiente ciclo fotosintético de la planta origen de la materia prima.



Importante

Es decir, se basa en las diferencias entre la relación carbono 13 y carbono 12 de plantas C4 procedente de especies monocotiledóneas de azúcar de caña y maíz, en comparación a las especies de dicotiledóneas plantas C3, a este valor se lo denomina $\delta C13$ (se expresa como ‰ para indicar la desviación del estándar interno) el valor de $\delta C13$ de la miel debe ser más negativo que -23,5 ‰ para ser clasificado como puro.

¿Cómo interpretar el resultado de una muestra de miel?

El método puede detectar la presencia aún de pequeñas cantidades de azúcares provenientes de plantas tipo C4 en la miel.



Importante

Las mieles puras tienen relaciones C13/C12 que van desde **-21‰ al -32 ‰** mientras que los jarabes de sacarosa y maíz presentan valores promedio de **-11,6‰ y -9,7 ‰** respectivamente. Toda miel con una relación menos negativa que **-23,5 ‰** es considerada sospechosa (Padovan et al., 2003).

Este método sólo detecta presencia de jarabes foráneos a la miel derivados de plantas tipo C4 (maíz y caña de azúcar), que eran los azúcares más usados para la adulteración de la miel hace dos o tres décadas. Este método puede detectar la presencia de hasta un 5% de azúcares derivados de plantas C4.

Sin embargo, para no castigar injustamente a mieles que naturalmente presentes valores menos negativos al límite establecido, se toma como patrón interno a las proteínas de la miel. En una miel no adulterada, la relación C13/C12 debe ser igual en la parte proteica que en la porción azucarada de la miel. El límite de tolerancia para tal diferencia es de **-1 ‰**. Si la diferencia resulta más negativa que **-1 ‰** la miel se considera adulterada.

Limitante del método:



Importante

EA-IRMS, por el contrario, **no detecta** la presencia de azúcares foráneos a la miel provenientes de plantas tipo C3 (arroz, trigo, remolacha azucarera, tapioca, etc.) y que son los más usados en la actualidad para cometer fraude en la miel en el Hemisferio Oriental.

A continuación, en la Tabla 1, se muestran los resultados del análisis de dos muestras de mieles, utilizando EA-IRMS, donde se puede observar la diferencia entre una miel genuina y una adulterada.

Muestra	δ C13 Miel (‰)	δ C13 Proteína (‰)	Diferencia (Miel - Proteína)	% Azúcares C4	Resultado
1	- 26,21	- 26,21	0	ND(*)	Negativo
2	- 23,16	- 25,41	2,24	14,3	Adulterada

(*) ND: no detectable, el límite de detección de esa técnica es 7 ‰ según AOAC (Association of Official Analytical Chemists)

Tabla 1: Ejemplos de resultados de laboratorio de dos muestras de miel analizadas por EA-IRMS

LC-IRMS (Cromatografía en fase líquida - Espectrometría de masas de relaciones isotópicas)

A principios de este milenio, y ante la disponibilidad creciente en el mercado de jarabes no detectables por EA-IRMS se hizo necesario el desarrollo de nuevas metodologías. En 2006 se desarrolló LC-IRMS, un método que combina espectroscopía de masa, análisis elemental, y cromatografía líquida para la separación de los azúcares (Cabañero et al., 2006).



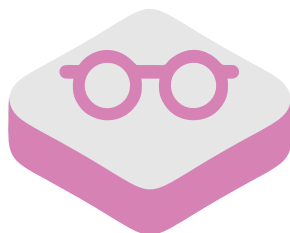
Importante

Este método tiene una mejor capacidad de detección de adulteración con azúcares C3 y C4 analizando los valores isotópicos individuales de la fructosa, la glucosa, los disacáridos, los trisacáridos, y la proteína (Elflein et al., 2008). El límite de decisión del método es de un diferencial ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) máximo de $\pm 2,1/2,5 \%$ (según el laboratorio) entre los valores isotópicos de las distintas fracciones de la miel. Una diferencia máxima mayor significa la presencia de azúcares foráneos en la miel (Tabla 2).

Parámetro	Resultado	Unidades
Proteína (P)	- 25,87	$\delta^{13}\text{C}$ ‰
Miel (M)	- 26,14	$\delta^{13}\text{C}$ ‰
Glucosa (G)	- 26,30	$\delta^{13}\text{C}$ ‰
Fructosa (F)	- 26,21	$\delta^{13}\text{C}$ ‰
Disacáridos	- 24,56	$\delta^{13}\text{C}$ ‰
% Relativo de disacáridos	7,59	%
Trisacáridos	- 22,27	$\delta^{13}\text{C}$ ‰
% Relativo de trisacáridos	1,65	%
$\delta^{13}\text{C}$ Fructosa – Glucosa (F – G)	+ 0,09	$\delta^{13}\text{C}$ ‰
$\delta^{13}\text{C}$ Máxima entre todas las fracciones azúcares	4,03	$\delta^{13}\text{C}$ ‰

Tabla 2: Ejemplo de resultados de laboratorio de una muestra de miel analizada por LC-IRMS.

De acuerdo al valor de diferencias δ máximo, la muestra resulta positiva para adulteración (intencional o debida a residuos de alimentación artificial). Estaríamos ante el caso de una no conformidad ya que no se cumple con la Directiva 2001/110 Anex. 2 Part. 1 de la Unión Europea.



Profundizar

Algunos datos que permiten interpretar mejor los resultados de la tabla 2

En la tabla se observa un resultado típico de EA/LC-IRMS.

Este método da como resultados lo que llama delta C13 ($\delta^{13}C$): es la relación C13/C12 de la miel entera, de la proteína extraída de la miel, y de cada una de las fracciones de azúcares que se separan en LC (Cromatografía Líquida). Con todos esos valores de delta C13 ($\delta^{13}C$) se hacen diferencias entre todas ellas.

Diferencia de delta C13 ($\delta^{13}C$) máximo: es la máxima diferencia absoluta entre todas y cualquiera, en el ejemplo: $-26,30 - (-22,27) = 4,03$

Si este Diferencial Máximo es mayor que 2,1 o 2,5 (según laboratorio) se considera que la miel no es auténtica por fraude o por mala práctica.

También hay otras diferencias que deben darse para verificar que la miel no sea pura. :

- Diferencia entre miel y proteína $<\pm 1,0$
- Diferencia entre d C13 fructosa y glucosa $<\pm 1,0$
- Diferencia máxima entre fracciones de azúcares $<\pm 2,1$ o 2,5

Estas interpretaciones del método aún no están normalizadas entre laboratorios, pero, son los rangos que se están utilizando hasta la normalización oficial.

Métodos basados en la detección de marcadores específicos

Cromatografía

Los métodos cromatográficos se utilizan frecuentemente para la determinación de jarabes de azúcares agregados a la miel y también para detectar fraudes en la declaración de origen botánico y geográfico.

La cromatografía es una técnica de separación basada en la adsorción/desorción de moléculas a ser separadas entre una fase móvil y una fase estacionaria. La separación es el resultado de la distribución selectiva de las moléculas entre las dos fases.



Importante

El análisis cromatográfico de los azúcares de una miel permite la detección de oligosacáridos que normalmente no se encuentran en la miel pero que sí se encuentran en los jarabes fabricados a partir de la hidrólisis del almidón (de maíz, arroz, etc.).

Esos oligosacáridos pueden detectarse por cromatografía líquida (Zhou et al., 2014).

Si bien el JAF es un producto bastante refinado, aún contiene cantidades medibles de oligosacáridos que no se han convertido a glucosa y fructosa, y en consecuencia estos son buenos marcadores para la detección de JAF agregado a la miel. Un trabajo realizado en Hungría, en 2013, reporta la determinación JAF en concentraciones tan bajas como el 1% en miel a través de la determinación de oligosacáridos formados durante el proceso de hidrólisis enzimática del almidón. (Herpai et al. 2013)

La hidrólisis del almidón para la fabricación de jarabes se realiza mediante el uso de enzimas. Estas enzimas foráneas no se encuentran naturalmente en la miel dado que son diferentes a las producidas por las abejas y pueden también utilizarse como marcadores de la presencia de jarabes en la miel (Soares et al., 2017).

Por otro lado, la determinación del 2-Acetylfuran-3-Glucopyranoside permite detectar la adulteración de miel con jarabes de arroz, ya que esta molécula no fue encontrada en ningún tipo de miel y está presente en el jarabe de arroz (Xue et al., 2013). Este método es de gran importancia, ya que el agregado de jarabe de arroz es bastante difícil de detectar aún por análisis de isótopos de carbono.

Otros marcadores de la presencia de jarabes en la miel son ciertos subproductos de la conversión de la glucosa en fructosa, como por ejemplo la psicosa (Kämpf, B., 2018) y la manosa, que son azúcares indicadores de la presencia de jarabes y del uso de resinas de intercambio iónico (Missler et al., 2016).

Sin embargo, como la adulteración de la miel es un fenómeno tan dinámico, la efectividad de los métodos específicos antes mencionados normalmente disminuye después de un cierto tiempo debido a un proceso de aprendizaje exitoso por parte de los adulteradores que desarrollan jarabes altamente purificados para evitar su detección en la miel (Dübecke et al., 2018).

Métodos de Screening

Para superar el método de aprendizaje que han exhibido los adulteradores, últimamente se han desarrollado dos métodos de "screening" como son la Resonancia Magnética Nuclear (NMR por sus siglas en inglés) (Schwarzinger et al., 2015) y la Cromatografía Líquida acoplada a la Espectroscopía de Masas de Alta Resolución (LC-HRMS, por sus siglas en inglés) (Du et al., 2015; Senyuva et al., 2015). Los métodos de screening tienen la ventaja de monitorear un gran número de parámetros en el curso de un análisis, abordando así múltiples aspectos del fraude (Apimondia, 2020).

NMR (Resonancia Magnética Nuclear)

Recientemente la utilización de la Resonancia Magnética Nuclear (NMR) ha ganado una amplia aceptación en el campo de las ciencias alimentarias como un método poderoso para el control de la calidad, autenticidad y trazabilidad debido a sus ventajas sobre otras técnicas analíticas: es rápido, no destructivo, sensible y fácil de usar.

Esta técnica se basa en el comportamiento de ciertos núcleos atómicos con propiedades magnéticas en presencia de un campo magnético externo. Debido a su principio físico, la NMR permite la identificación y cuantificación simultánea de una gran cantidad de compuestos en una sola medición. Este método multiparamétrico ofrece un gran número de señales analíticas en un corto tiempo de análisis. Estas señales son cuantitativas y se pueden asignar a sustancias específicas que son componentes de la miel o a adulterantes de la miel.



Importante

NMR permite en un solo análisis la cuantificación de más de 35 ingredientes de la miel, incluyendo su perfil de azúcares, HMF, prolina, ácidos orgánicos, marcadores de origen botánico, y marcadores de adulteración (Tabla 3).

Además de permitir un juicio rápido de la miel, también puede verificar el origen geográfico y botánico de la misma. El método, por supuesto, también puede determinar ciertos marcadores para la adulteración como el monosacárido manosa, que no es típico de la miel de flores.

Sugars:

Compound	Value	Unit	LOQ	Official Reference			Flag	Honey-Profiling™ NMR Distribution
				min	max	Flag		
glucose + fructose	73.6	g/100g	20.0	60.0	-	●	63.9 82.7	
fructose / glucose	1.18	-	-	-	-	○	0.95 1.42	
fructose	39.8	g/100g	10.0	-	-	○	34.2 44.2	
glucose	33.8	g/100g	10.0	-	-	○	27.8 41.7	
sucrose	< LOQ	g/100g	0.5	-	5.0	●	< 0.5 1.6	
turanose	1.6	g/100g	0.2	-	-	○	0.8 2.2	
maltose	2.5	g/100g	0.5	-	-	○	< 0.5 3.1	
melezitose	< LOQ	g/100g	1.0	-	-	○	< 1.0 5.4	
maltotriose	< LOQ	g/100g	1.0	-	-	○	< 1.0 g/100g in reference dataset	
gentiobiose	< LOQ	g/100g	0.3	-	-	○	< 0.3 g/100g in reference dataset	
raffinose	0.1	g/100g	0.1	-	-	○	< 0.1 0.5	
mannose	< LOQ	g/100g	0.05	-	-	○	< 0.05 g/100g in reference dataset	

Acids:

Compound	Value	Unit	LOQ	Official Reference			Flag	Honey-Profiling™ NMR Distribution
				min	max	Flag		
citric acid	79	mg/kg	50	-	-	○	< 50 535	
malic acid	< LOQ	mg/kg	100	-	-	○	< 100 418	
quinic acid	< LOQ	mg/kg	300	-	-	○	< 300 mg/kg in reference dataset	

Additional Parameters for Fermentation, Processing and Origin:

Compound	Value	Unit	LOQ	Official Reference			Flag	Honey-Profiling™ NMR Distribution
				min	max	Flag		
2,3-butanediol	< LOQ	mg/kg	20	-	-	○	< 20 55	
5-hydroxymethylfurfural	9	mg/kg	5	-	40	●	< 5 57	
acetic acid	11	mg/kg	10	-	-	○	< 10 70	
acetoin	< LOQ	mg/kg	20	-	-	○	< 20 61	
ethanol	12	mg/kg	5	-	-	○	< 5 981	
lactic acid	30	mg/kg	10	-	-	○	< 10 247	
formic acid	32	mg/kg	5	-	-	○	< 5 247	
fumaric acid	< LOQ	mg/kg	5	-	-	○	< 5 13	
pyruvic acid	20	mg/kg	10	-	-	○	< 10 38	
succinic acid	15	mg/kg	5	-	-	○	7 132	

Amino Acids:

Compound	Value	Unit	LOQ	Official Reference			Flag	Honey-Profiling™ NMR Distribution
				min	max	Flag		
alanine	17	mg/kg	5	-	-	○	< 5 68	
aspartic acid	< LOQ	mg/kg	150	-	-	○	< 150 262	
glutamine	< LOQ	mg/kg	200	-	-	○	< 200 240	
leucine	< LOQ	mg/kg	40	-	-	○	< 40 54	
proline	616	mg/kg	150	-	-	○	234 990	
valine	< LOQ	mg/kg	10	-	-	○	< 10 42	
tyrosine	< LOQ	mg/kg	50	-	-	○	< 50 220	
phenylalanine	< LOQ	mg/kg	100	-	-	○	< 100 1686	

Markers:

Compound	Value	Unit	LOQ	Official Reference			Flag	Honey-Profiling™ NMR Distribution
				min	max	Flag		
3-phenyllactic acid	< LOQ	mg/kg	300	-	-	○	< 300 mg/kg in reference dataset	
dihydroxyacetone	< LOQ	mg/kg	20	-	-	○	< 20 mg/kg in reference dataset	
kynurenic acid	< LOQ	mg/kg	60	-	-	○	< 60 mg/kg in reference dataset	
methylglyoxal	< LOQ	mg/kg	30	-	-	○	< 30 mg/kg in reference dataset	
shikimic acid	< LOQ	mg/kg	80	-	-	○	< 80 mg/kg in reference dataset	

Tabla 3: Ejemplo de reporte de algunas sustancias propias de la miel por NMR.



Importante

NMR compara la muestra bajo análisis con varios miles de muestras auténticas de miel. Esto también permite la detección de desviaciones desconocidas y/o inesperadas de la miel natural. Esto se llama “análisis no dirigido” dado que se pueden encontrar sustancias que uno no estaba buscando inicialmente.

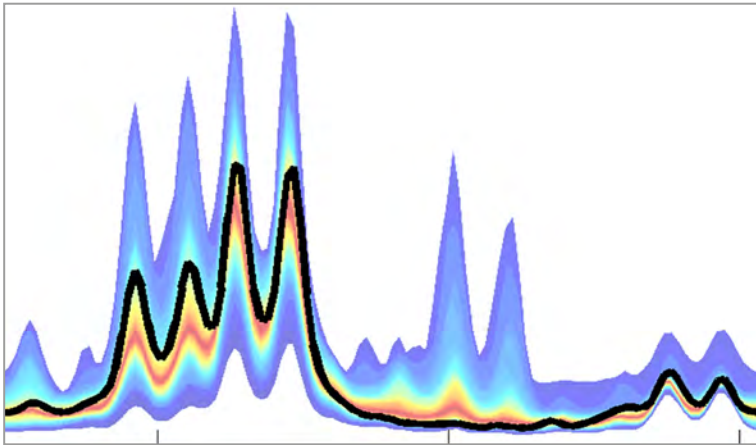


Fig. 5: Espectro de una muestra de miel analizada por NMR.

Lo que sale al final es una “huella dactilar” de la muestra de miel, por lo que el método necesita sin dudas de una base de datos de huellas dactilares de muestras de miel auténticas con la que pueda compararse (franja coloreada de la Figura 5).

La banda de diferentes colores indica el rango esperable para cada sustancia (pico) dentro de la base de datos de diferentes mieles. En este caso, la muestra analizada (línea negra) es pura porque siempre muestra valores dentro del rango esperable.

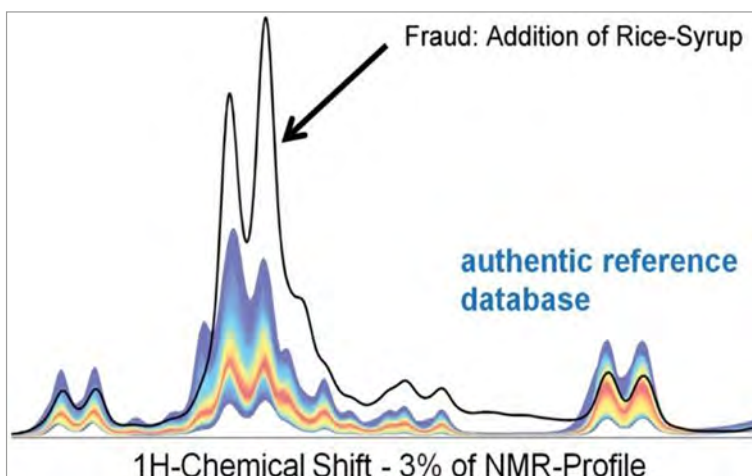


Figura 6. Adulteración de muestra de miel con jarabe de arroz.

Fuente: <http://www.bruker.com>

Finalmente, NMR permite tanto la detección de azúcares tipo C4 como también la detección de jarabes de azúcar de plantas C3 como el arroz o el trigo, que no pueden detectarse adecuadamente utilizando el método EA-IRMS. (Figura 6)

LC-HRMS

Recientemente, el conjunto de pruebas disponibles para determinar la autenticidad de la miel se ha visto ampliado por la llegada de la Cromatografía Líquida acoplada a la Espectrometría de Masas de Alta Resolución (LC-HRMS) (Du et al., 2015; Senyuva et al., 2015). Es un método de cribado para los marcadores de adulteración y que ahora es ofrecido rutinariamente por varios laboratorios independientes.



Importante

LC-HRMS es complementaria a NMR y, debido a las diferencias en la preparación de muestras y la detección física, detecta un conjunto diferente de moléculas.

En comparación con la espectroscopia de NMR, LC-HRMS es altamente sensible y puede detectar cantidades muy pequeñas de compuestos, entregando rutinariamente miles de marcadores analíticos.

LC-HRMS proporciona acceso a nuevos marcadores adicionales para la adulteración y que son complementarias a todas las otras tecnologías (FoodQS, 2019): lyso-C14:0-fosfatidilcolina, lyso-C16:0-fosfatidilcolina, lyso-C18:0-fosfatidilcolina, y lyso-C18:1-fosfatidilcolina.

Permite tanto un análisis dirigido de adulterantes de miel conocidos, como también un análisis no dirigido para la detección de adulterantes desconocidos en una sola prueba analítica. El método posee una sensibilidad significativamente más alta para la detección de azúcares foráneos a la miel si se lo compara con los otros métodos desarrollados anteriormente, detectando tanto azúcares tipo C4 como también tipo C3.



Importante

Dada la compleja composición de la miel y la sofisticación y dinamismo de los métodos de adulteración, no existe ningún método que, utilizado solo, pueda detectar eficientemente todos los tipos de fraude.

El análisis polínico, un complemento de las técnicas de laboratorio

En caso de observarse desviaciones, seguramente se indique la realización de alguna prueba específica adicional.

APIMONDIA (2020) recomienda enfáticamente una selección de métodos adaptados a cada situación específica, constituyendo la evaluación de riesgos un primer paso obligatorio para decidir sobre las pruebas de laboratorio a utilizar.

En todos los casos, una estrategia adecuada de detección del fraude de la miel debe incluir un método de screening poderoso como NMR y/o LC-HRMS, que cubren una amplia gama de marcadores de calidad tradicionales como así también marcadores de adulteración recientemente encontrados. **LC-IRMS junto a un examen polínico de la muestra pueden complementar perfectamente los resultados de NMR y LC-HRMS.**

La selección de los métodos a utilizar depende del origen de la muestra, es decir con el análisis polínico se puede dilucidar si el origen declarado es correcto o no.

Luego métodos de screening como NMR o LC-HRMS en caso de orígenes que lo requieren (ej: mieles asiáticas) y en este caso detección de marcadores específicos como jarabe de arroz, caramelos, etc. En otros casos, donde se conocen los adulterantes, se pueden hacer ensayos más dirigidos.



En Síntesis

En el caso de Argentina se usan métodos como EA-IRMS, LC-IRMS, detección de oligosacáridos que indican la presencia de jarabe en muy bajas concentraciones y/o detección de enzimas exógenas como beta-fructofuranidasa que proviene de hidrólisis en preparación de jarabes.

Estos métodos detectan la alimentación fuera de las normas de buenas prácticas, o sea que en ambos casos estos métodos detectan las muestras fuera de especificación.

Muchos de nuestros compradores también ahora exigen las pruebas de NMR y LC-HRMS.

Todos son métodos de gran sensibilidad y pueden detectar la presencia de azúcares foráneos a la miel provenientes ya sea, del agregado de jarabes a la miel como la contaminación accidental que puede producirse sin tomar en cuenta las buenas prácticas de manejo para alimentación artificial de las colonias.

En este sentido, los apicultores no desean comprometer la calidad de la miel, por lo que la implementación de las buenas prácticas en alimentación brinda la seguridad que evita rechazos y la pérdida de confianza de los compradores.

La lucha contra el fraude: ¿una oportunidad para la apicultura argentina?

Una buena parte del sector apícola argentino se ha caracterizado por responder rápidamente a las diferentes crisis, como lo han sido por ejemplo la denuncia anti-dumping de los apicultores estadounidenses (2001) o el problema de los nitrofuranos en nuestras mieles (2004). Esas respuestas fueron muy eficaces debido principalmente al alto profesionalismo de los apicultores, a la relación de los diferentes eslabones de la cadena, y a una adecuada articulación público/privada.

Quizá como consecuencia de esas crisis, durante los últimos 20 años el sector en su conjunto ha avanzado mucho en la organización y construcción de institucionalidad para pasar de “la calidad que se controla” a “la calidad que se hace”.

En este proceso jugó un papel relevante la organización de los propios apicultores a partir de los Grupos de Asistencia Técnica mediante la articulación del INTA – PROAPI con Cambio Rural (Bedascarrasbure et. al 2010), de la Sociedad Argentina de Apicultores (SADA), del surgimiento de asociaciones, cooperativas, clusters (Bedascarrasbure 2016), de las mesas apícolas provinciales, del Consejo Apícola Nacional y del Plan Estratégico Apícola.

A partir del trabajo conjunto con el Ministerio de Agricultura y el Senasa (Vázquez y Borgna, 2019) y con la publicación del Protocolo INTA N°11 (Bedascarrasbure, Pensel y Marconi; 1998) se avanzó decididamente en la gestión de la calidad y la trazabilidad que fue asumida por los propios apicultores organizados.

Párrafo aparte merece la visión y acción de una parte del sector exportador de mieles de nuestro país que actuó motorizando los cambios necesarios, garantizando la calidad de nuestro producto y adelantando los requerimientos del mercado.

Como antes se mencionó, hubo muchos ejemplos de producto genuinamente producido en nuestra región que vieron restringido su ingreso a los mercados por no estar integrados en cadenas de valor efectivas y sólidas impulsadas por empresas exportadoras conceptualmente líderes.

Todos los apicultores con años en la actividad saben que los precios de la miel en el mercado global han sufrido ciclos de alza y baja, y que esos ciclos han afectado el valor recibido por el producto. Sin embargo, la situación actual presenta algunas características que podrían permitirle a la apicultura argentina cambiar esta tendencia oscilante:

- El sector apícola argentino ha mejorado su organización, ha construido alianzas y ha avanzado en su capacidad innovadora hasta alcanzar un nivel de profesionalismo superior al de otros apicultores del mundo.

- Argentina ha pasado de ser un “observador” de los acontecimientos en el mercado global para ocupar hoy un rol protagónico en el devenir de dicho mercado. Esta situación es en parte consecuencia de la madurez del sector que ha permitido un accionar coordinado con el estado, a la tarea desempeñada por los procesadores y exportadores, y a una participación activa en las principales instituciones internacionales del sector.
- Los dos puntos anteriores han permitido que lo actuado por nuestro sector apícola sea reconocido a nivel global y que el esfuerzo de los apicultores argentinos para preservar la calidad de la miel sea valorado por los compradores más exigentes.

El desafío actual consiste en abocarnos a la tarea de transformar en oportunidades nuestras históricas amenazas. Como hemos visto, nos encontramos ante un escenario de mercado que puede ayudar a sobrellevar amenazas externas (básicamente deforestación, intensificación de la agricultura y cambio climático) para lograr la sostenibilidad y sustentabilidad de la Apicultura Argentina.

Debemos prepararnos como sector para ese desafío y ser conscientes de que la tarea que tenemos por delante es ardua. Debemos comprender en profundidad la actual situación del mercado para poder ver nuestra oportunidad con mayor claridad, y también debemos identificar y conocer los requerimientos de los consumidores en los principales países de destino para adecuar nuestro producto a sus necesidades.



Importante

El desafío es conformar una cadena de valor inteligente motorizada por los consumidores de nuestros principales clientes y con el protagonismo de los apicultores argentinos organizados trabajando en conjunto con el estado y las empresas exportadoras.

Debemos además, ser conscientes de que las nuevas reglas de juego emergentes de la lucha contra el fraude han traído como consecuencia la implementación de nuevos métodos de análisis que hemos visto en este módulo, y que nos exigen ser muy cuidadosos en el manejo de la alimentación artificial de las colmenas de manera de evitar la aparición de azúcares y/o sustancias foráneas en nuestras mieles.

Para seguir cuidando la calidad de nuestra miel contamos con herramientas como las Buenas Prácticas Apícolas (BPA) y la trazabilidad, que adquieren particular relevancia en las actuales circunstancias.

“SE ABRE UNA OPORTUNIDAD ÚNICA EN EL MERCADO MUNDIAL DE MIEL DE CALIDAD. TRABAJEMOS JUNTOS PARA APROVECHARLA”

Bibliografía de consulta

- MANUAL DE BUENAS PRACTICAS EN LA ALIMENTACIÓN DE LAS ABEJAS
Cecilia Dini y Norberto García Girou (Editores)
2020 – En prensa