

As implicações da ação da UE "From the Hives" – Perspectiva Analítica pela QSI

Martin Linkogel

State Certified Food Chemist

QSI Bremen, Germany
A TENTAMUS COMPANY



Apimondia Chile
2023

Principais aprendizados "From the Hives" I (Perspectiva da QSI)

- “Suspeito” ≠ “Adulterado”

A escolha das palavras deve ser cautelosa, pois a é um ato criminoso.

- Os resultados publicados não condizem com a experiência da QSI para os principais países exportadores de mel, como Argentina, Brasil, Uruguai e México.
- Muitos resultados “suspeitos”, especialmente para países da América Central e do Sul, provavelmente serão derivados de pequenos resíduos de alimentação de abelhas provenientes de açúcares C4 (xarope de cana ou milho).
- Os resultados “suspeitos” podem, portanto, criminalizar os apicultores que utilizam práticas legais de alimentação de abelhas (no inverno, entre as colheitas e quando as abelhas estão famintas) e provavelmente não são sempre indicativos de práticas fraudulentas.



Apimondia Chile
2023

Principais aprendizados "From the Hives" II (Perspectiva da QSI)

- Os métodos de teste utilizados pelo JRC estão na vanguarda da tecnologia e também podem detectar açúcares estrangeiros C3 (de arroz, beterraba ou trigo, etc.), além de açúcares C4 (de milho ou cana), mas a maioria dos métodos carece de padronização e harmonização internacional e não deve ser usada para controles oficiais ou tomar medidas legais ainda.
- Nenhum dos métodos de teste utilizados pelo JRC pode diferenciar os resíduos de alimentação dos açúcares adicionados intencionalmente.
- Os critérios de julgamento e desempenho (limites de referência) aplicados pelo JRC foram apenas parcialmente descritos e ainda não demonstraram ser "adequados para o propósito" para detectar adulteração em testes independentes ainda.



Apimondia Chile
2023

Métodos e Marcadores de adulteração usados em "From the Hives"

Table 1. Detection methods for sugar syrup(s) added to honey.

Method principle	Benchmark values / Markers of adulteration
Elemental Analyser/Liquid Chromatography – Isotope Ratio Mass Spectrometry (EA/LC-IRMS)	Benchmark values for differences between $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds as proposed by Elflein and Raezke ¹⁰
High-Performance Anion Exchange Chromatography - Pulsed Amperometric Detector (HPAEC-PAD)	Polysaccharides with a degree of polymerisation (DP) equal or larger than ten ($\text{DP} \geq 10$) ¹¹
Liquid Chromatography - High Resolution Mass Spectrometry (LC-HRMS)*	Oligosaccharides with $\text{DP} \geq 6$ and < 10 ¹² 2-Acetylfuran-3-glucopyranoside (AFGP) ¹⁰ Difructose anhydride (DFA) ¹⁰
Proton Nuclear Magnetic Resonance (^1H -NMR) Spectroscopy	Mannose ¹³ Honey-Profiling™ ¹⁴

* Insufficient sensitivity of the method to detect polysaccharides with $\text{DP} \geq 10$

Source: Ždiniaková, T., Loerchner, C., De Rudder, O., Dimitrova, T., Kaklamanos, G., Breidbach, A., Respaldiza Hidalgo, M.A., Vaz Silva, I.M., Paiano, V., Ulberth, F. and Maquet, A., EU Coordinated action to deter certain fraudulent practices in the honey sector, EUR 31461 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2023, ISBN 978-92-68-01292-5, doi:10.2760/184511, JRC130227



Apimondia Chile
2023

Exemplo LC-IRMS: Limiares de decisão usados pelo JRC

Table A1. Benchmark criteria and decision thresholds for assessing honey purity on the basis of EA/LC-IRMS measurements.

Parameter	Benchmark	Decision threshold taking account of measurement uncertainty
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (fructose – glucose)	± 1.0	± 1.33
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (fructose – disaccharides)	± 2.1	± 2.52
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (fructose – trisaccharides)	± 2.1	± 2.61
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (fructose – protein)	± 2.1	± 2.49
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (glucose – disaccharides)	± 2.1	± 2.53
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (glucose – trisaccharides)	± 2.1	± 2.62
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (glucose – protein)	± 2.1	± 2.50
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (disaccharides – trisaccharides)	± 2.1	± 2.68
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (disaccharides – protein)	± 2.1	± 2.58
$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (trisaccharides – protein)	± 2.1	± 2.66

Source: Ždiniaková, T., Loerchner, C., De Rudder, O., Dimitrova, T., Kaklamanos, G., Breidbach, A., Respaldiza Hidalgo, M.A., Vaz Silva, I.M., Paiano, V., Ulberth, F. and Maquet, A., EU Coordinated action to deter certain fraudulent practices in the honey sector, EUR 31461 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2023, ISBN 978-92-68-01292-5, doi:10.2760/184511, JRC130227



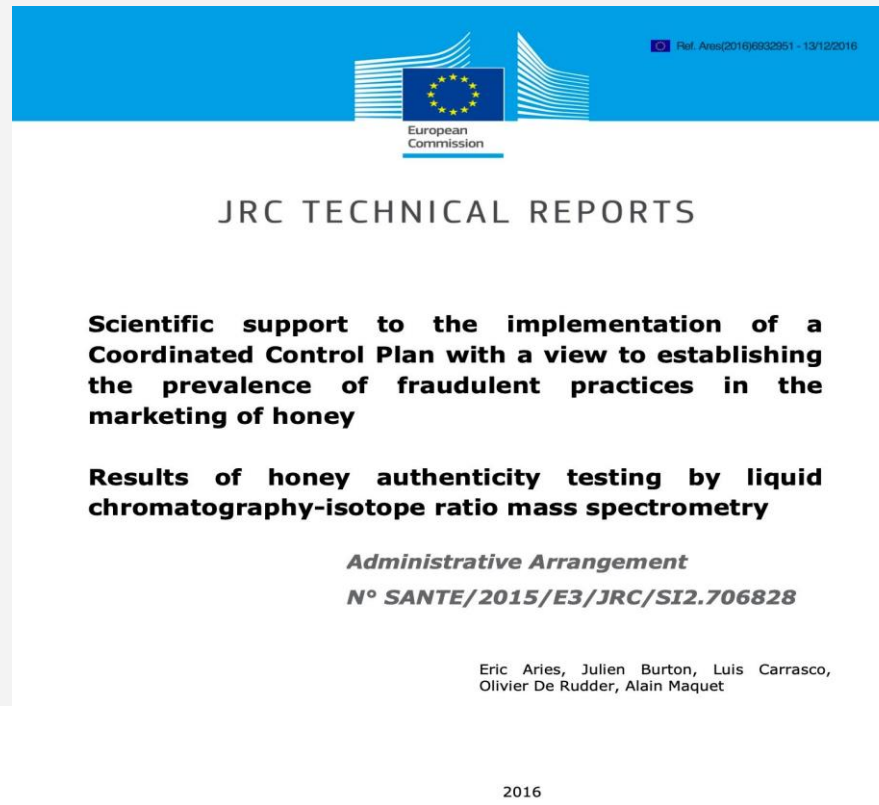
„SUSPICIOUS“

=

Above decision
threshold

Apimondia Chile
2023

Exemplo LC-IRMS:
Sensibilidade de acordo
com a 1ª ação
coordenada da UE em
2016:



5. Results

5.1 EA/LC-IRMS method implementation and evaluation of detection capability

HFCS-42 could be detected at very low concentrations (between 1% and 5%) because the $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{max}}$ parameter was already above the limit of 2.1 at 1% HFCS-42 added to honey.



Apimondia Chile
2023

Perspectiva Analítica pela QSI

- Todos os métodos de teste devem permitir pequenos resíduos de alimentação de abelhas (açúcares C3 ou C4) para não criminalizar os apicultores e permitir um comércio de mel tranquilo em todo o mundo.
- O teste de açúcar C4 pelo método 998.12 da AOAC está harmonizado e aceito mundialmente e deve continuar sendo usado (tolera resíduos de alimentação de até 7% de açúcares C4).
- Limiares devem ser estabelecidos para todos os novos métodos que considerem cerca de 5% de resíduos de alimentação tecnicamente inevitáveis como "toleráveis".
- Os critérios de referência para LC-IRMS devem ser reconsiderados para não considerar 1% de açúcar C4 estrangeiro como "falha" (= "adulterado").
- Os critérios de LC-IRMS devem considerar exceções naturais como o mel de sorgo.
- O HPAEC-PAD pode ser usado adicionalmente para a detecção sensível de oligossacarídeos e polissacarídeos, mas deve-se considerar que 1% a 3% de resíduos de xarope de amido podem falhar no teste.



Apimondia Chile
2023

Perspectiva Analítica pela QSI

- Os limites de referência de HRMS devem ser estabelecidos considerando os xaropes de alimentação reais, permitindo, por exemplo, até 5% de resíduos de açúcar.
- Os xaropes de alimentação devem ser usados para a harmonização dos métodos de HRMS e dos limites entre os diferentes laboratórios.
- O NMR Bruker Honey Profiling™ (incluindo a manose como marcador) deve ser usado como método universal para a detecção sensível de açúcares C3 e C4, já padronizado e harmonizado.
- Como o banco de dados NMR Bruker já considera "verdadeiros" méis autênticos negociados na ampla base de dados com mais de 28.000 referências, o NMR Bruker normalmente ainda não detecta pequenos resíduos de alimentação.
- O NMR Bruker Honey Profiling™ fornece resultados comparáveis entre diferentes laboratórios e embaladores de mel em todo o mundo.



Apimondia Chile
2023

Perspectivas pela QSI

- A QSI acolhe com satisfação a perspectiva de trabalhar em conjunto com o JRC e o TWG da FEEDM (empacotadores da UE), bem como com empacotadores dos EUA e exportadores de mel ao redor do mundo, e especialmente com outros laboratórios de mel, na padronização e harmonização dos métodos, começando com HRMS.
- Apicultores, comerciantes e laboratórios devem trabalhar juntos na harmonização dos métodos, utilizando xaropes de alimentação de abelhas reais para estabelecer limites de decisão adequados para os diferentes métodos que permitam pequenos resíduos de alimentação tecnicamente inevitáveis de até 5%.
- Os fraudadores não irão fornecer aos laboratórios xaropes sofisticados para o desenvolvimento e padronização de métodos, mas os apicultores podem fazer isso!



Apimondia Chile
2023



Obrigado pela sua
atenção!



Martin Linkogel
+49 421 596 607 0
martin.linkogel@tentamus.com

