



Bologna, 19 ottobre 2015  
Workshop

## Le frodi nel miele

Frodi sulla composizione fisico - chimica del miele

Roberto Colombo



Buongiorno a tutti, sono Roberto Colombo, sono il responsabile del laboratorio analisi del CREA API. Introduco l'argomento delle frodi che verranno riprese dai colleghi che seguiranno e che spiegheranno più nel dettaglio l'argomento.



### Per frode alimentare

- si intende la produzione ed il commercio di alimenti non conformi alle normative vigenti.

frodi di tipo  
commerciale:

(alimenti diversi da quelli dichiarati per origine, provenienza, qualità o quantità)

art. 515 CP - art. 5 L.283/62

frodi di tipo  
sanitario:

(alimenti pericolosi per la salute pubblica perché avvelenati, adulterati o contraffatti)

L.283/62 - art. 5

Per frodi alimentari si intende un insieme di azioni che vengono perpetrate per vendere prodotti che non sono conformi a quello che la normativa vigente vorrebbe. Si tratta di frodi commerciali o di frodi di tipo sanitario, sulle frodi sanitarie non entreremo nel merito perché non è l'argomento di questo incontro, invece parleremo di tutte quelle frodi che hanno un interesse di tipo commerciale.



## In questi casi un prodotto può essere

Adulterato: modificato nella sua composizione naturale per sottrazione di elementi utili o per aggiunta di materia di qualità inferiore (es. aggiunta di sciroppi zuccherini nel miele)

Contraffatto: riprodotto con sostanze, in tutto o in parte, diverse per qualità e quantità da quelle che normalmente concorrono a formarlo (es. fraudolenta nutrizione con zuccheri, falsa indicazione botanica/geografica)

Sofisticato: aggiunto di sostanze estranee alla sua composizione con lo scopo di migliorarne l'aspetto o di coprirne difetti (es. aggiunta di aromi, caramello)

Alterato: modificato nelle caratteristiche chimico - fisiche e/o organolettiche a causa di processi degenerativi spontanei, determinati da errate modalità di gestione o prolungata conservazione (es. miele per industria venduto come miele)

Un prodotto può essere adulterato, cioè essere modificato nella sua composizione per aggiunta o sottrazione di elementi utili. Nel caso del miele l'adulterazione è quella che vede l'aggiunta di sciroppi zuccherini direttamente nel miele.

La contraffazione invece è quella azione che vede la formazione di un prodotto nuovo con utilizzo di sostanze che sono diverse da quelle che dovrebbero essere presenti nel prodotto originale. Nel caso del miele un esempio che possiamo fare è il prodotto che si ottiene quando si nutre l'alveare oltre il necessario con degli zuccheri di natura industriale. Un'altra contraffazione, la più frequente che troviamo nel miele, è l'utilizzo di false indicazioni geografiche e/o botaniche in etichetta.

Un prodotto può essere sofisticato quando viene aggiunto di sostanze che sono totalmente estranee alla sua composizione con lo scopo di mascherare dei difetti o di migliorarne l'aspetto. Nel caso del miele quello che potrebbe accadere è l'aggiunta di caramello per renderlo più simili al miele di melata; o l'aggiunta di sostanze aromatiche per enfatizzare certi aromi, questo tipo di frode è forse la meno frequente.

Un prodotto è alterato quando le sue caratteristiche fisico-chimiche si sono modificate nel tempo, soprattutto a causa di una prolungata conservazione o per una conservazione non conforme al dettame. Per esempio è un miele alterato quello che ha subito processi di surriscaldamento che ne hanno modificato la composizione chimica al punto tale da renderlo idoneo solo per la preparazione di cibi cotti ad uso industriale e che invece viene commercializzato per il consumo diretto.



# Decreto Legislativo 179/2004

attuazione della direttiva 2001/110/CE

## Articolo 1.

1. Per "miele" si intende la sostanza dolce naturale che le api (*Apis mellifera*) producono dal nettare di piante o dalle secrezioni provenienti da parti vive di piante o dalle sostanze secrete da insetti succhiatori che si trovano su parti vive di piante che esse bottinano, trasformano, combinandole con sostanze specifiche proprie, depositano, disidratano, immagazzinano e lasciano maturare nei favi dell'alveare.

La legge in vigore nel nostro Paese è un'attuazione della direttiva comunitaria, descrive il miele come una sostanza naturale raccolta dalle api, tuttavia questa frase che dovrebbe essere esplicativa di un prodotto naturale non è sempre rispettata. Da che si conosce il mercato del miele sono sempre stati evidenti tentativi di produrre e di vendere un prodotto che non è conforme a quanto la legge richiama.



## Allegato al D.Lgs. 179/2004

### (Articolo 2)

Il miele immesso sul mercato in quanto tale o utilizzato in prodotti destinati al consumo umano, deve presentare le seguenti caratteristiche di composizione:

1. Tenore di zuccheri
2. Tenore di acqua
3. Tenore di sostanze insolubili in acqua
4. Conduttività elettrica
5. Acidità libera
6. Indice diastatico
7. tenore di idrossimetilfurfurale (HMF)

MINISTERO DELLE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI  
DECRETO 25 luglio 2003  
Approvazione dei metodi ufficiali di analisi da applicarsi per la valutazione delle caratteristiche di composizione del miele. (GU Serie Generale n.185 del 11-8-2003)

La stessa legge all'articolo 2 indica le caratteristiche che il miele deve avere per essere posto in commercio; stabilisce 7 parametri che devono essere mantenuti per tutta la durata del periodo di commercializzazione del miele e collegati a questi parametri il Ministero ha emanato dei metodi ufficiali che sono quelli che i laboratori devono utilizzare per controllare questi parametri.



## Decreto Legislativo 179/2004

### Articolo 4

1. Al miele destinato al consumo umano è vietato aggiungere qualsiasi ingrediente alimentare, additivo o altro prodotto.  
Al miele può essere aggiunto solo miele
2. Il miele non deve contenere sostanze organiche e inorganiche estranee alla sua composizione.
3. Il miele non deve avere:
  - sapore o odore anomali,
  - avere iniziato un processo di fermentazione
  - essere stato riscaldato in modo da distruggerne o inattivarne sensibilmente gli enzimi naturali.

Sempre nella stessa legge l'art.4 è quello che racchiude il senso del divieto delle frodi nel miele; l'art.4 ha 3 capoversi: il primo dice che al miele destinato al consumo umano è vietato aggiungere qualsiasi ingrediente alimentare, additivo o altro prodotto, al miele può essere aggiunto solo del miele, il secondo capoverso dice che il miele non deve contenere sostanze organiche e inorganiche estranee alla sua composizione, il terzo dice che il miele non deve avere sapori e/o odori anomali, non deve avere iniziato un processo di fermentazione, non deve essere stato surriscaldato in modo da distruggere e inattivare sensibilmente gli enzimi naturali.



I parametri e i metodi fissati dall'attuale normativa sul miele sono adeguati per:

- determinare lo stato di conservazione
- determinare l'origine botanica e/o geografica
- accertare la salubrità del prodotto
- rilevare odori e aromi estranei
- miele per industria venduto come miele

Non sono adeguati per smascherare:

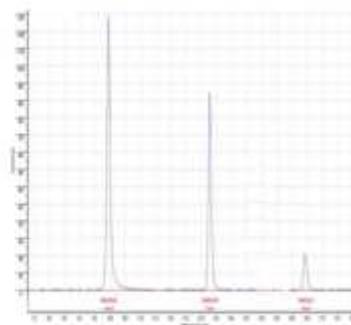
- le piccole e medie aggiunte di sciroppi al miele
- il ricorso a nutrizioni durante il raccolto
- l'aggiunta di acqua

I parametri e i metodi fissati dalla attuale normativa non sempre sono adeguati per far fronte alle le varie esigenze che si possono determinare. Sono però adeguati per determinare lo stato di conservazione del miele o verificare se un miele è stato correttamente conservato, possiamo determinare l'origine botanica geografica del prodotto, possiamo accertarne la salubrità, rilevare odori e aromi estranei e



## Zuccheri

Metodo ufficiale:	HPLC
Limite legale:	>60% >45%; saccarosio $\leq 5\%$ $\leq 10\%$ $\leq 15\%$
Limite di qualità:	-
Interesse dell'analisi:	origine botanica, frodi

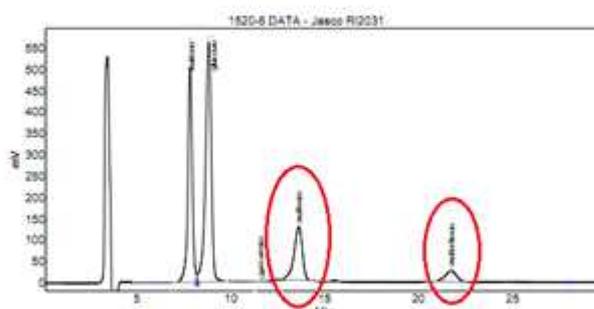


Se facciamo una scorsa dei metodi previsti dalla legge, uno dei parametri che la legge considera sono gli zuccheri, il metodo ufficiale è in cromatografia liquida, c'è un limite legale per tutti i mieli che prevede un valore come somma di fruttosio e glucosio superiore al 60% per i mieli di nettare e al 45% per le melate, il saccarosio non deve essere superiore al 5% tranne che per alcuni tipi di miele dove sono permessi valori maggiori.

Seppur con alcuni limiti l'analisi ha un certo interesse anche per determinare un eventuale di frode, perché mette in evidenza la presenza di zuccheri che nel miele non dovrebbero essere presenti.

## Zuccheri HPLC

Miele millefiori Bulgaria



F+G= 55,9%  
F/G=0,65  
Maltosio=14%

Il cromatogramma che vedete nella diapositiva è di un campione che abbiamo analizzato, presenta un contenuto di fruttosio e glucosio molto basso: 56% e, soprattutto, un rapporto fruttosio/glucosio estremamente basso. Nessun miele conosciuto ha valori di questo genere. In questo campione è stata riscontrata anche la presenza di maltosio superiore a qualsiasi composizione naturale.

## Acqua

Metodo ufficiale:	rifrattometrico
Limite legale:	<20%; <23%; <25%
Limite di qualità:	<18%
Interesse dell'analisi:	conservazione, proprietà fisiche



Il secondo parametro previsto dalla legge è il controllo dell'umidità, è un parametro che non ha nessuna influenza nel riconoscimento di eventuali frodi presenti nel miele.

## Sostanze insolubili

Metodo ufficiale:	gravimetrico - filtrazione su setto 15-40 $\mu\text{m}$
Limite legale:	$\leq 0,1\text{g}/100\text{g}$ ; $\leq 0,5\text{g}/100\text{g}$
Limite di qualità:	-
Interesse dell'analisi:	Indice pulizia



Con l'analisi delle sostanze insolubili: si rileva la percentuale di sostanze solide presenti nel miele di solito si tratta di pollini, residui di cera e altro materiale che rimane durante l'operazione di smelatura, più che altro è un parametro che indica il grado di pulizia del prodotto. In passato era un parametro ritenuto utile per valutare un'eventuale aggiunta di materiale solido che poteva essere separato semplicemente per filtrazione.

## Conducibilità

Metodo ufficiale:	conduttimetrico
Limite legale:	$\leq 0,8 \text{ mS/cm}$ ; $\geq 0,8 \text{ mS/cm}$
Limite di qualità:	-
Interesse dell'analisi:	origine botanica, frodi



Un altro parametro previsto la legge è la conducibilità elettrica, sono previsti due limiti. Il miele di castagno, le melate e le miscele con questi mieli che devono avere una conducibilità superiore a  $0,8 \text{ mSiemens/cm}^2$ , gli altri mieli, esclusi quelli indicati nella legge, devono avere una conducibilità inferiore a  $0,8 \text{ mSiemens/cm}^2$ .

È un'analisi che può essere utile per identificare le frodi nel miele in quanto la aggiunta di materiale estraneo può alterare il valore di conducibilità.

## Acidità libera

Metodo ufficiale:	potenziometrico - titolazione con NaOH
Limite legale:	$\leq 50 \text{ meq/kg}$ ; $\leq 80 \text{ meq/kg}$
Limite di qualità:	-
Interesse dell'analisi:	frodi, invecchiamento, origine botanica, residui



L'acidità libera è un parametro che si misura con un metodo potenziometrico, la legge prevede due limiti, 50 milliequivalenti per i mieli destinati al consumo diretto e 80 milliequivalenti per i mieli industriali.

È una caratteristica che può richiamare la presenza di frodi ma soprattutto è un parametro legato all'invecchiamento e all'origine botanica del miele.

## Diastasi

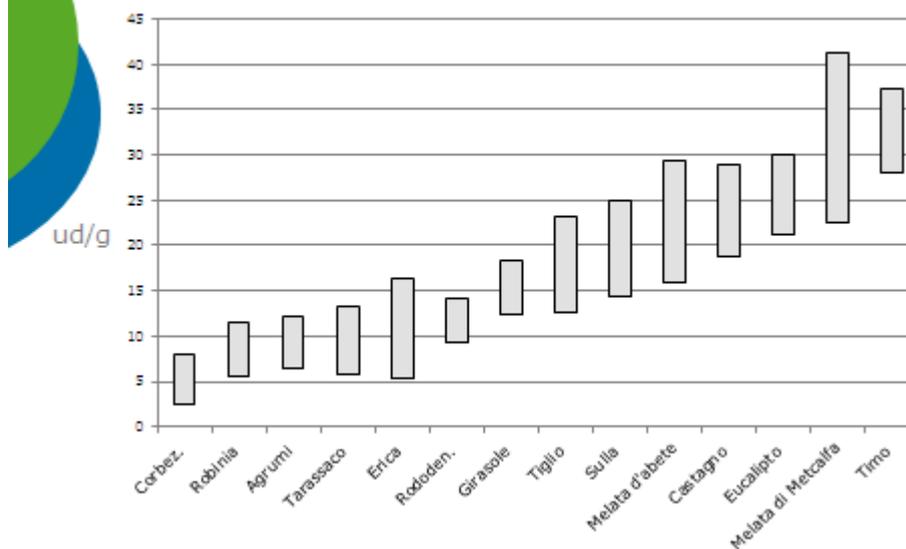
Metodo ufficiale:	colorimetrico (620 nm)
Limite legale:	>8 ud/g; >3 ud/g
Limite di qualità:	-
Interesse dell'analisi:	freschezza, origine botanica, frodi



La diastasi è forse uno dei parametri più importanti per valutare le frodi nel miele, è una analisi colorimetrica, la legge prevede un valore di diastasi superiore a 8 u.d./g con una deroga a 3 u.d./g per il miele a basso contenuto di diastasi.

È un parametro importante perché questo enzima è collegato all'attività delle api e quindi un'alterazione di questo valore se non collegata all'invecchiamento naturale del miele, può essere indice di una aggiunta di zuccheri al miele.

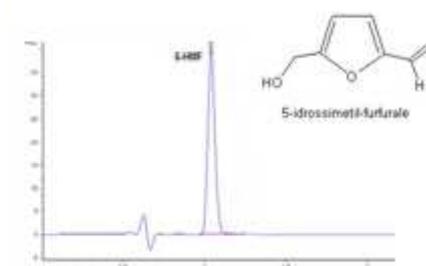
## Attività diastasi di alcuni mieli uniflorali



La naturale variabilità di questo parametro nei diversi mieli rende difficile l'interpretazione del valore misurato.

## Idrossimetilfurfurale (HMF)

Metodo ufficiale:	HPLC
Limite legale:	<40 mg/kg; <80 mg/kg
Limite di qualità:	<10 mg/kg
Interesse dell'analisi:	freschezza, frodi



Un'altra sostanza che la legge chiede di controllare è l'idrossimetilfurfurale; il limite massimo per i mieli destinati al consumo è di 40 mg/kg e di 80 mg/kg per i mieli provenienti da paesi tropicali. È un'analisi interessante nel caso di frodi grossolane ma i moderni zuccheri industriali, prodotti con metodi enzimatici non contengono più questa sostanza.

## Idrossimetilfurfurale (HMF)

Reflectoquant

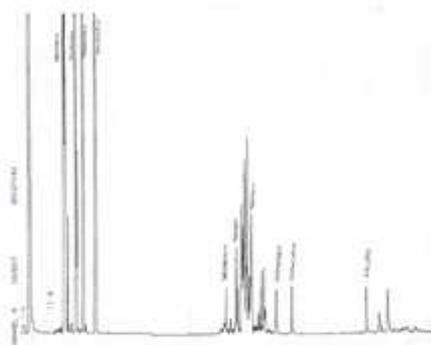


Oggi si può fare quest'analisi anche con un piccolo strumento di uso semplice e poco costoso quindi potrebbe anche essere fatta dall'apicoltore stesso.

## Zuccheri GC e prolina

Metodo: gascromatografico

Interesse dell'analisi: caratterizzazione, frodi



**Monosaccaridi**  
Glucosio  
Fruttosio

**Disaccaridi**  
Maltosio  
Isomaltosio  
Saccarosio  
Turanosio

**Oligosaccaridi**  
Eriosio  
Raffinosio  
Meleitosio  
Maltotriosio  
Melibiosio

**Aminoacidi**  
prolina

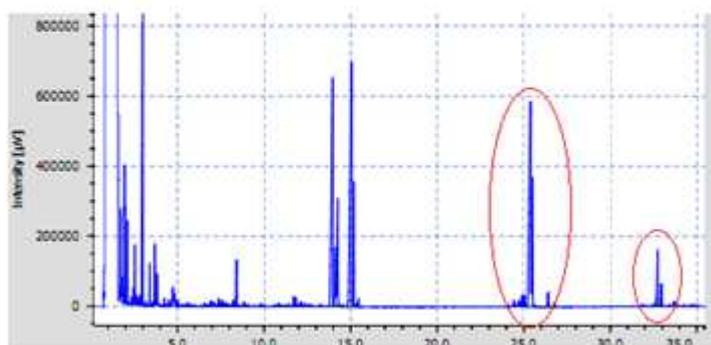
Tra le analisi più interessanti e utili per valutare la presenza di zuccheri estranei alla composizione del miele, l'analisi gascromatografica degli zuccheri, ci fornisce un quadro abbastanza preciso e completo di quelli che sono presenti nel miele.

Nei casi di adulterazione si rilevano alcune anomalie soprattutto a carico dei polisaccaridi che nei mieli sono contenuti in percentuali molto basse.

Anche la prolina, un aminoacido, è un altro dei parametri che può essere facilmente valutato e collegato all'aggiunta di altre sostanze al miele.

## Zuccheri GC

miele di acacia croazia



\*anomale quantità di maltosio e di maltotriosio  
\*assenza di eriosio

Questa è un'analisi gascromatografica degli zuccheri di un miele in cui sono presenti un disaccaride e un trisaccaride che nel miele non dovrebbe essere presente in quantità così elevata.



## Prolina

La prolina è presente sia nel nettare sia nell'emolinfa dell'ape.

Nel miele la sua concentrazione varia in funzione dell'origine botanica e del grado di maturazione.

In taluni casi può essere indice di adulterazione zuccherina.

Per i mieli genuini viene accettato un valore minimo di 180 mg/kg.

Acacia	229±34
Castagno	619± 80
Coriandolo	531 ± 115
Tiglio	388 ± 25
Girasole	665± 33
Melata	614 ± 14

Truzzi et al. - Food Chemistry 150 (2014) 477-481

La prolina che è l'altro elemento utile per valutare la genuinità del miele è variabile in funzione del tipo di miele e dell'attività dell'ape.

Poiché è una sostanza che ha un'esclusiva origine naturale, quando i valori di prolina scendono al di sotto di certi valori, è ipotizzabile che il miele non sia stato prodotto interamente dalle api.



## ANALISI ISOTOPICHE IRMS (C, O, N, H, S)

Metodo: EA o LC accoppiato alla spettrometria di massa ad alta risoluzione

Interesse dell'analisi: - Aggiunta di zuccheri  
- Origine geografica

Rapporti:  $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$   
 $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$   
 $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$   
 $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$   
D / H



Oggi ci sono analisi più significative per determinare l'aggiunta di zuccheri estranei nel miele, di queste analisi parleranno i relatori che seguiranno e sono le analisi isotopiche quindi la determinazione del carbonio isotopico presente nel miele.

## Spettroscopia Raman



Sempre con l'obiettivo di individuare le frodi nel miele stiamo lavorando sulla spettroscopia Raman con uno strumento di recente acquisizione e con il quale stiamo studiando le diverse produzioni di miele.

In conclusione:

le analisi fisico-chimiche tradizionali non sempre sono in grado di rilevare le frodi tuttavia possono rappresentare uno screening rapido ed economico inoltre, un approccio chemiometrico, può risultare di grande aiuto per identificare mieli con caratteristiche anomale, prima di decidere di seguire test più sofisticati.

# Grazie



In conclusione non sempre, le analisi fisico-chimiche tradizionali, sono in grado di valutare correttamente le frodi che possono essere state eseguite sul miele, però possono rappresentare un approccio rapido ed economico per indirizzare successive indagini con metodologie più sofisticate.