

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE MIEL DE GIRASOL. EFECTO DE LA ADICIÓN DE JARABES.

Álvarez González M^a José, Vargas Colás María¹, Marisol Juan-Borrás¹; Escriche Roberto Isabel¹

RESUMEN

Garantizar la autenticidad de la miel se está convirtiendo en una prioridad para productores y autoridades reguladoras. Con esta finalidad, la Comisión Europea está fomentando el estudio de métodos analíticos que permitan diferenciar una miel pura de una adulterada. El presente trabajo, enmarcado en un proyecto financiado por la Generalitat Valencia (AICO/2015/104), tiene como principal objetivo evaluar las propiedades térmicas de una miel de girasol así como las implicaciones en dichas propiedades cuando a dicha miel se le adicionan jarabes en diferente concentración. Para ello, se prepararon mezclas de miel pura y jarabe en proporciones de: 0, 5, 10, 20, 40 y 60 g jarabe/100 g de mezcla, repitiéndose estas mezclas para cada uno de los jarabes ensayados: maíz, caña y agave. Tanto la miel pura como las mezclas se caracterizaron desde el punto de vista de sus propiedades fisicoquímicas (humedad, a_w , conductividad eléctrica, azúcares mayoritarios e índice de cristalización) y térmicas. La adición de jarabe de azúcar hasta un 5% (p/p) no modificó significativamente las propiedades fisicoquímicas de las mezclas de miel y jarabes con respecto a las de la miel pura de girasol. Concentraciones mayores de jarabe alteraron progresivamente los parámetros fisicoquímicos de la miel de girasol. La incorporación del jarabe de agave supuso un descenso significativo en la temperatura de transición vítrea de las muestras mientras que la adición de jarabe de maíz y de caña no supuso cambios significativos en el comportamiento térmico de la miel de girasol.

PALABRAS CLAVE: miel, adulteración, transición vítrea.

RESUM

Garantir l'autenticitat de la mel s'està convertint en una prioritat per a productors i autoritats reguladores. Amb aquesta finalitat, la Comissió Europea està fomentant l'estudi de mètodes analítics que permeten diferenciar una mel pura d'una adulterada. El present treball, emmarcat en un projecte finançat per la Generalitat València (AICO/2015/104) té com a principal objectiu avaluar les propietats tèrmiques d'una mel de girasol així com les implicacions en aquestes propietats quan a aquesta mel se li addicionen xarops en diferent concentració. Per a açò, es van preparar

mescles de mel pura i xarop en proporcions de: 0, 5, 10, 20, 40 i 60 g xarop/100 g de mescla, repetint-se aquestes mescles per a cadascun dels xarops assajats: dacsa, canya i atzavara. Tant la mel pura com les mescles es van caracteritzar des del punt de vista de les seues propietats fisicoquímiques (humitat, a_w , conductivitat elèctrica, sucres majoritaris i índex de cristal·lització) i tèrmiques. L'addició de xarop de sucre fins a un 5% (p/p) no va modificar significativament les propietats fisicoquímiques de les mescles de mel i xarops pel que fa a les de la mel pura de girasol. Concentracions majors de xarop van alterar progressivament els paràmetres fisicoquímics de la mel de girasol. La incorporació del xarop d'atzavara va suposar un descens significatiu en la temperatura de transició vítria de les mostres mentre que l'addició de xarop de dacsa i de canya no va suposar canvis significatius en el comportament tèrmic de la mel de girasol.

PARAULES CLAU: mel, adulteració, transició vítria.

ABSTRACT

Guaranteeing the authenticity of honey is turning into a priority for producers and regulatory authorities. With this purpose, the European Commission is promoting the study of analytical methods that lead to differentiate a pure honey from an adulterated one. The present work, framed in a project funded by the Generalitat Valencia (AICO/2015/104), aims to evaluate the thermal properties of a honey of sunflower as well as the effect in such properties of the addition of syrups in different concentration. Mixtures of pure honey and different syrups (corn, cane and agave) in proportions of: 0, 5, 10, 20, 40 and 60 g syrup/100 g of mix were prepared. Pure honey and the honey-syrup samples were characterized in terms of their properties physical chemistries (humidity, a_w , electrical conductivity, majority sugars and index of crystallization) and thermal. The addition of syrup up to 5% (p/p) did not modify significantly the physicochemical properties of pure honey. Higher concentrations of syrup altered progressively the physicochemical properties of sunflower honey. The incorporation of agave syrup led to a significant decrease in glass transition temperature of the samples, as regards pure raw honey samples, whereas the addition of corn or cane syrup did not suppose significant changes in the thermal behavior of sunflower honey.

KEY WORDS: honey, adulteration, glass transition

¹ Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IUIAD), Departamento de Tecnología de Alimentos (DTAL), Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera 14, 46022 Valencia, España.

1. INTRODUCCIÓN

La Directiva Europea 2001/110 /CE define la miel como un producto natural, y prohíbe cualquier incorporación de aditivos o ingredientes, así como la eliminación del polen o de cualquier componente intrínseco a ella. Según el Real Decreto 1049/2003, además, la miel debe estar exenta de sustancias orgánicas o inorgánicas ajenas a su composición. Sin embargo, la miel ocupa la sexta posición entre los diez alimentos (aceite de oliva, pescado, alimentos ecológicos, leche, cereales, miel y jarabe de arce, café y té, especias, vino y zumos de frutas) con mayor riesgo de sufrir fraude alimentario (Parlamento Europeo, 2013). Se entiende por fraude alimentario la sustitución, adición, manipulación o presentación engañosa, que se realice de manera deliberada e intencionada, de alimentos o ingredientes alimentarios, así como las afirmaciones falaces que llevan a engaño sobre un producto para lucrarse económicamente (Parlamento Europeo, 2013).

La autenticación de los productos alimenticios en todos los niveles del proceso de producción, tanto por naturaleza como por origen, es de vital importancia para todos los implicados en la cadena alimentaria (consumidores, administración y productores), abarcando aspectos legislativos, económicos y de salud pública (Cordella et al., 2003; Subdirección General de Productos Ganaderos, 2014).

La miel adulterada ha aparecido en el mercado mundial desde la década de 1970, coincidiendo con el desarrollo industrial de los jarabes provenientes de materias primas vegetales como los de maíz de alta fructosa (JMAF (Cordella et al., 2002).

Garantizar la autenticidad de la miel se está convirtiendo en una prioridad para productores y autoridades reguladoras. A este respecto, la Comisión Europea está fomentando el desarrollo de métodos analíticos que faciliten la detección de estas prácticas fraudulentas y permitan distinguir una miel adulterada, de una pura (Directiva Europea 2001/110/EC).

Hasta la fecha diferentes métodos se han venido utilizando con la finalidad de diferenciar una miel pura de otra que no lo es. Entre estos métodos cabe destacar: Análisis sensorial, melisopalinológico, parámetros fisicoquímicos, perfil de azúcares, perfil de aminoácidos, actividad enzimática (diastasa, invertasa), hidroximetilfurfural, etc. (Serra et al., 2000; Cotte et al., 2003; Sanz et al., 2003; Von Der Ohe et al. 2004). En los últimos años se están aplicando técnicas más sofisticadas entre las que se incluye: Determinación de la relación $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ de la fracción proteica (Adnan Simsek et al., 2012; Murat Tosun, 2013); la Transformada de Fourier (FT) y Espectroscopia Raman para detectar presencia de jarabes de remolacha y de caña invertidos (Paradkar et al., 2001); la calorimetría diferencial de barrido mediante el estudio de las propiedades térmicas de jarabes y mieles (Cordella et al., 2002 y 2003); el análisis microscópico para detectar células del parénquima en jarabe de caña azúcar (Kerkvilet et al., 1995 y 2000), cromatografía líquida (HPLC) para detectar jarabes de almidón (Shaoqing Wang et al., 2015), análisis de espectros de fluorescencia tridimensionales y

técnicas multivariantes para detectar la presencia de jarabe de arroz en mieles de girasol (Quansheng Chen et al., 2014).

En el contexto de lo anteriormente comentado, el presente trabajo tiene como objetivo principal caracterizar las propiedades térmicas de miel de girasol y evaluar los cambios en dichas propiedades cuando a esta miel se le adicionan diferentes concentraciones de jarabes de distinta procedencia. Además, las mezclas obtenidas se caracterizaron en sus propiedades fisicoquímicas determinando el contenido en agua, conductividad eléctrica, a_w , azúcares mayoritarios e índice de cristalización

2. MATERIAL Y MÉTODOS.

2.1. Materia prima

En el presente estudio se utilizó miel girasol, cedida por la empresa Melazahar (Montroy, Valencia). La clasificación de la miel se llevó analizando el contenido polínico por microscopía óptica siguiendo el procedimiento recomendado en los métodos de la International Honey Commission (2002). Se consideró miel de girasol ya que el contenido polínico de la especie botánica *Helianthus annuus* fue superior al 45% (Persano et al., 2004). Dicho análisis fue realizado por personal experto del laboratorio de Control de Calidad de la miel y de los productos apícolas del Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IUIAD) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV).

En este estudio también se utilizaron jarabes de maíz (Roquette Laissa, S.A., España), caña (De La Torre, S.A., España) y agave (Tierra y Oro S.A., España).

2.2. Diseño de experimentos

Se prepararon mezclas de miel pura y jarabe en diferentes proporciones: 0, 5, 10, 20, 40 y 60 g de jarabe en 100 g de mezcla. Esto se repitió para cada uno de los tres jarabes (maíz, caña y agave). Las mezclas se licuaron en tarros de cristal cerrados herméticamente en estufa (Brinder, modelo FP 53, Alemania) a 55⁰C durante 4h y posteriormente se pasterizaron en tubos de ensayo sumergidos en baño a 80⁰C (Grant modelo GD 100, Inglaterra), según el procedimiento descrito por Escriche et al. (2008). Ambos tratamientos se realizaron para simular la etapa de licuación y pasterización que realizan las empresas envasadoras de miel.

Todas las muestras se almacenaron cerradas herméticamente a temperatura ambiente hasta su análisis, dejando transcurrir al menos 24 horas desde su preparación hasta el mismo.

2.3. Reactivos y estándares

El acetoniilo se adquirió de la marca VWR (Estados Unidos); la glucosa, fructosa y sacarosa de la marca Sigma Aldrich (Estados Unidos); el potasio hexacianoferrato (II) trihidrato de la marca Scharlau (España), el zinc acetato 2-hidrato de Panreac (España). Los reactivos que se utilizaron para cromatografía fueron de calidad HPLC y el agua de calidad bidestilada con equipo Millipore (Alemania).

La solución stock de multipatrón para azúcares se preparó disolviendo 2.5 g de fructosa, 2,5 g de glucosa y 0.25 g de sacarosa en agua bidestilada y aforando a 50 mL. A partir de ésta se prepararon disoluciones patrón de trabajo a concentraciones de 5000, 3000, 2000, y 1000 ppm para fructosa y glucosa, de 500, 300, 200 y 100 ppm para sacarosa.

2.4. Determinaciones analíticas

2.4.1. HUMEDAD

El contenido en agua de las muestras se determinó a 20°C por refractometría (Atago Abbe modelo 3-T, Japón). A partir de las medidas de los índices de refracción se obtuvieron los valores de humedad (expresados en g de agua/ 100 g de muestra) utilizando la equivalencia de la tabla de Chataway (International Honey Commission, 2002).

2.4.2. ACTIVIDAD DE AGUA

Se determinó mediante un higrómetro de punto de rocío (Decagon Devices Inc., modelo Aqualab Serie 4TE, Estados Unidos) a 20 °C con una precisión de ± 0.003 .

2.4.3. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Se midió con un pHmetro-conductímetro (Mettler Toledo modelo Seven Multi, Suiza), según el procedimiento descrito por la International Honey Commission (2002). Para ello, se pesaba en una balanza analítica (Mettler Toledo modelo XP603S, Suiza) una cantidad de muestra equivalente al 20% de materia seca y se aforaba con agua bidestilada a 100mL. El resultado fue expresado en mS/cm.

2.4.4. AZÚCARES

Los azúcares fueron determinados por cromatografía líquida con un cromatógrafo (Agilent Technologies modelo 1120 Compact LC, Germany) acoplado a un detector Evaporative Light Scattering (Agilent Technologies modelo 1200 Series, Germany). Se utilizó una columna Waters

Carbohydrate 4.6x250mm, 4 μ m de partícula. La separación de los diferentes azúcares se llevó a cabo en modo isocrático, con agua y acetonitrilo 20/80 con una velocidad de flujo de 0.8 mL/min. La elución se completó en 14 minutos. Las condiciones del detector fueron: temperatura 50 °C, presión del gas (N₂) 3.5 bares y ganancia 6. El análisis de los datos resultantes se llevó a cabo con el software EZChrom Elite.

La determinación de azúcares se realizó de la siguiente manera: 0.5 g de muestra (miel, jarabe o mezclas de ambos) pesada en balanza de precisión (Mettler Toledo modelo XP603S, Suiza), 0.5 mL de Carrez I y 0.5 mL de Carrez II (incorporados para clarificar y eliminar interferencias), se aforaban a 50 mL con agua bidestilada; posteriormente se centrifugaba a 4500 r.p.m durante 2 minutos (Thermo Scientific modelo Heraeus Labofuge 200, Estados Unidos) y se inyectaba 5 μ L del sobrenadante.

La cuantificación de la fructosa, glucosa y sacarosa se realizó mediante curvas de calibrado con un ajuste cuadrático, obteniéndose para todos ellos un coeficiente de correlación superior a 0.999.

2.4.5. PROPIEDADES TÉRMICAS

Para la determinación de las propiedades térmicas de las muestras se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (Mettler Toledo modelo DSC1, Suiza) calibrado con indio y zinc. Se utilizaron crisoles sellados herméticamente y microperforados de aluminio de 40 μ L y un crisol vacío como referencia. Se pesaban entre 9-10 mg de muestra en una balanza analítica (Mettler Toledo modelo XS205, Suiza).

Los parámetros del ensayo se adaptaron según el método descrito por Cordella et al. (2002). Se mantuvo una temperatura constante de 45°C durante 10 minutos, a continuación se enfrió la muestra hasta -80°C (20°C/min) y posteriormente se calentó hasta 150 °C (10 °C/min). El análisis de los datos resultantes se llevó a cabo mediante el software STARTE Evaluation V 12.00.

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

2.5. Análisis estadístico

El tratamiento de los datos se realizó mediante un análisis de la varianza (ANOVA), utilizando el programa Statgraphics Centurion XV.I (versión 16.2.04).

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras

La tabla 1 muestra los resultados de humedad, a_w , conductividad eléctrica, así como el índice de cristalización (calculado como la relación fructosa/glucosa), en todas las muestras analizadas: miel de girasol, jarabes (agave, maíz y caña) y mezclas de ambos. Se observa que el contenido en agua de la miel pura, así como el de las mezclas está dentro del rango considerado normal para la gran mayoría de las mieles (14-20 g/100g) (Cavia et al.,2004; Juan-Borrás et al, 2015).

TABLA 1. Parámetros fisicoquímicos (humedad, a_w y conductividad eléctrica) de miel de girasol, jarabes (agave, maíz y caña) y mezclas de miel con cada uno de los jarabes a diferentes concentraciones.

Muestras		Humedad (g/100g)	Actividad de agua	CE (μ S/cm)	F/G (Índice de cristalización)
		\bar{X} (SD)	\bar{X} (SD)	\bar{X} (SD)	
Miel (g/100g)	J. agave (g/100g)				
100	0	17.5 (0.06)	0.588 (0.001)	380 (10)	1.13
95	5	17.6 (0.01)	0.589 (0.001)	356 (35)	1.19
90	10	18.0 (0.01)	0.591 (0.001)	341 (30)	1.31
80	20	18.5 (0.01)	0.600 (0.002)	319 (28)	1.42
60	40	19.2 (0.01)	0.610 (0.001)	249 (11)	1.94
40	60	20.0 (0.06)	0.621 (0.001)	216 (12)	2.85
0	100	22.3 (0.06)	0.658 (0.001)	80 (9)	7.23
Miel (g/100g)	J. maíz (g/100g)				
100	0	17.5 (0.06)	0.588 (0.001)	380 (10)	1.13
95	5	17.6 (0.06)	0.589 (0.003)	352 (33)	1.09
90	10	17.6 (0.01)	0.595 (0.001)	338 (24)	1.01
80	20	17.5 (0.01)	0.600 (0.003)	308 (25)	0.92
60	40	17.3 (0.06)	0.615 (0.001)	244 (23)	0.75
40	60	16.6 (0.01)	0.632 (0.002)	182 (14)	0.55
0	100	16.2 (0.06)	0.655 (0.002)	46 (3)	0.18
Miel (g/100g)	J. caña (g/100g)				
100	0	17.5 (0.06)	0.588 (0.001)	380 (10)	1.13
95	5	18.0 (0.01)	0.591 (0.001)	492 (30)	1.14
90	10	18.0 (0.01)	0.597 (0.001)	715 (51)	1.17
80	20	18.0 (0.01)	0.599 (0.001)	1.085(157)	1.12
60	40	18.0 (0.01)	0.607 (0.001)	2.251(211)	1.07
40	60	17.5 (0.01)	0.608 (0.001)	3.066(372)	1.09
0	100	16.2 (0.01)	0.619 (0.001)	5.280 (400)	1.01

La adición de jarabe de agave puro, con una humedad de 22.3 g/100g, provocó cambios importantes en el contenido de humedad de las muestras cuando este jarabe se incorporó en concentraciones superiores al 60%, superándose el límite máximo del 20% de contenido de humedad, admitido en la miel comercial (Real Decreto 1049/2003). Sin embargo, los jarabes de maíz y caña presentaron contenidos de humedad del orden del habitual en

mieles comerciales, por lo tanto su incorporación no supuso cambios en el contenido de humedad que cabría esperar en una miel de girasol.

La miel, con una a_w de 0.49-0.60, es considerada como un alimento de humedad intermedia, y por ello presenta una carga microbiana baja y una vida útil larga (Cavia et al., 2004; Gleiter et al., 2005). Si aumenta la a_w de la miel por encima de estos valores, como sucede cuando ésta cristaliza con separación de fases, disminuiría drásticamente su estabilidad microbiana, ya que la fase líquida propicia el desarrollo de mohos y levaduras (Chirife et al., 2006). En el presente estudio, solo las mezclas con contenidos de jarabe superiores al 20% superaron el valor máximo del rango de a_w esperado en la miel y por lo tanto éstas serían más susceptibles al deterioro microbiano.

La miel de girasol presentó una conductividad eléctrica media de 380 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Este valor está dentro del rango considerado habitual en este tipo de miel, tanto española como de otros países de la UE, cuyo rango oscila entre 230 y 510 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Persano et al, 2004; Juan-Borrás et al., 2014). Los jarabes de agave y maíz, presentaron valores de conductividad eléctrica (80 y 46 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente) muy inferiores a los de la miel; sin embargo, el jarabe puro de caña mostró un valor de conductividad muy alto (5.280 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Las mezclas obtenidas con los 3 tipos de jarabes, mostraron valores de conductividad que evolucionaron proporcionalmente con el contenido de jarabe añadido. De esta forma, al incorporar cantidades crecientes de jarabe de agave y especialmente de maíz disminuía la conductividad de la mezcla; observándose el efecto contrario cuando se incorporaba jarabe de caña. Únicamente la incorporación de jarabe de caña por encima del 5%, implicaría superar los valores de conductividad eléctrica habituales en este tipo de miel.

La figura 1 muestra las concentraciones de glucosa, fructosa y sacarosa presentes en las muestras de miel pura y en las correspondientes mezclas de jarabes. La composición en monosacáridos de la miel de girasol osciló entre 38.3-40.6 g/100g para la fructosa, 32.9-37.8 g/100g para la glucosa y menor de 1 g/100g (0.032-0.15 g/100g) para la sacarosa. Estos valores se corresponden a los obtenidos por Juan-Borrás et. Al. (2014) en esta variedad de miel procedente de España, Rumanía y Republica Checa.

La composición del contenido en azúcares de los tres jarabes es muy diferente entre sí y de todos ellos en relación a la miel pura, por ello, cuando se incorporaron a ella, se modificó drásticamente la relación de estos azúcares en relación a la que tenía la miel inicialmente.

Los jarabes de agave y maíz carecen de sacarosa, pero tienen un contenido de glucosa y fructosa muy distinto. El de agave tiene mayor fructosa (59.26 g/100g) y menor glucosa (8.20 g/100g) que la miel de girasol. Por el contrario, en el jarabe de maíz el contenido de glucosa es mucho mayor (22.17 g/100g) que el de fructosa (4.07 g/100g). El jarabe de caña presenta una relación entre las 3 azúcares más equilibrada, con concentraciones de glucosa fructosa y sacarosa de 21.94, 22.12 y 14.26 g/100g, respectivamente.

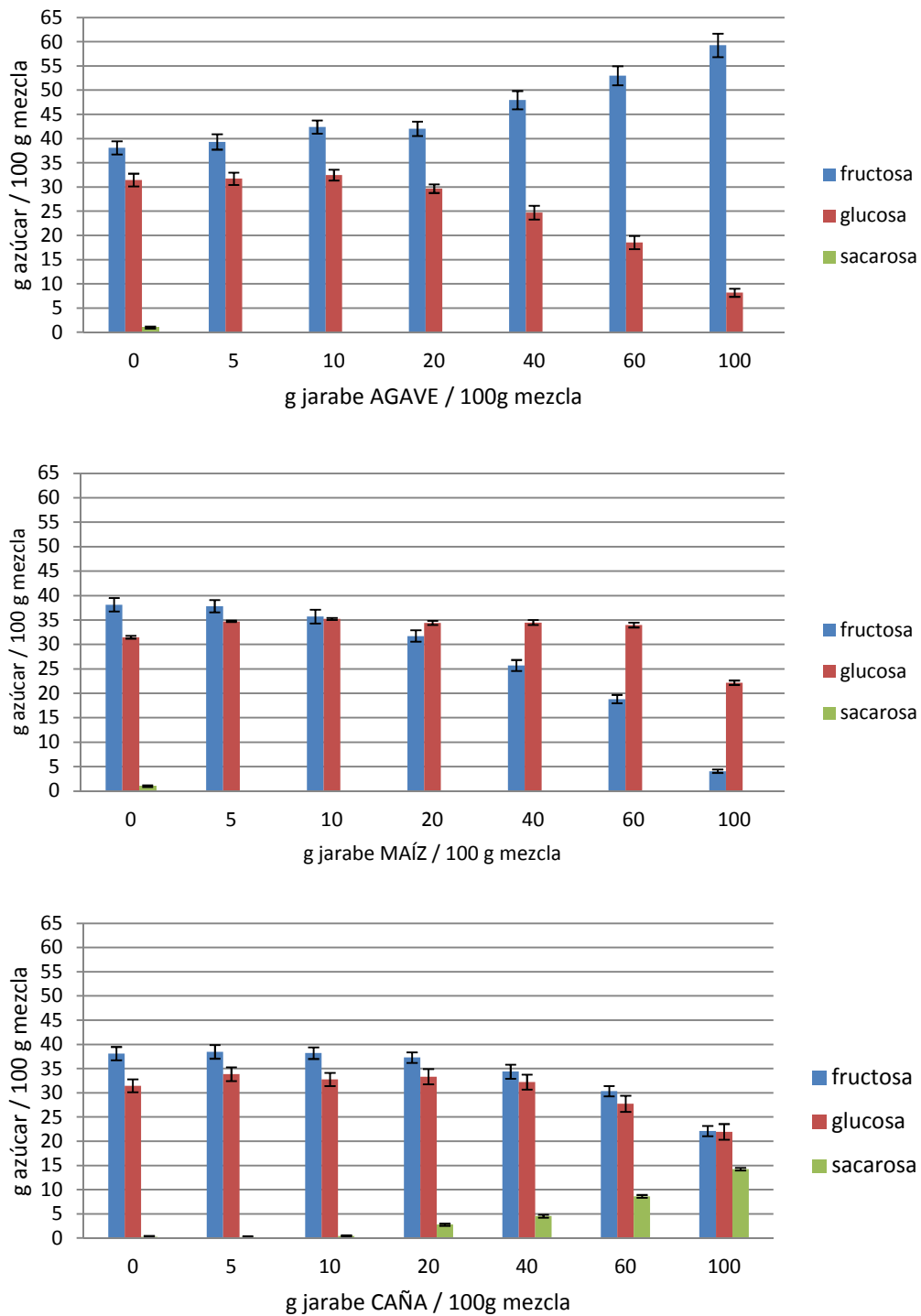


FIGURA 1. Composición de azúcares obtenidas en las mezclas de miel de girasol y jarabes de agave, maíz y caña. Valores medios y desviación estándar.

El incremento en el porcentaje de cualquier jarabe a la miel comporta proporcionalmente un cambio en la composición de monosacáridos de las mezclas, coherente con la cantidad de jarabe añadido.

En general, se observa que adiciones del 5% de cualquiera de los tres jarabes, no serían detectadas desde el punto de vista del contenido en azúcares mayoritarios. Adiciones de hasta el 10% pasarían desapercibidas en el caso de maíz y caña, y de hasta el 20% para el caso del agave.

La relación del contenido en azúcares de una miel puede dar idea de la capacidad que puede tener ésta para cristalizar. En la bibliografía diversos índices han sido propuestos para predecir la tendencia de una miel para cristalizar, entre los que destacan: Relación fructosa/glucosa (F/G); relación glucosa/ humedad (G/H); $(F/G \cdot H)$; $(G-H)/F$ e índice de Tabouret $[(G/H)/(1-a_w)^2]$ (Tabouret, 1979; Crane, 1985; Serra, 1989; Lupano, 1997; Tosi et al, 2004) De todos estos índices el más empleado por el sector de la miel es el que corresponde al ratio F/G y por ese motivo es el que se ha calculado en el presente estudio (Tabla 1). En general, cuanto mayor es el contenido en glucosa, mayor es la tendencia de una miel a cristalizar. Relaciones fructosa/glucosa (F/G) inferiores a 1.14 implica que las mieles cristalizan rápidamente. Sin embargo, este proceso raramente se manifiesta con relaciones superiores a 1.54 (Tosi et al., 2004). La miel de girasol utilizada en este estudio presentó un F/G de 1.13, valor dentro del rango típico de esta variedad de miel (Persano et al., 2004)

En el presente estudio, en el caso de adiciones de jarabes de agave, la cristalización sería bastante lenta, especialmente a partir del 20% de jarabe. Por el contrario, las adiciones de jarabe de maíz y caña implicarían una cristalización rápida, también más patente cuando se incrementa el contenido de jarabe.

3.2. Propiedades térmicas.

Cuando un material es amorfo se observa una transición vítrea (un cambio en la línea base de los termogramas). Este fenómeno es bien conocido en polímeros (Karavas et al., 2014), así como en azúcares (Levenson et al., 2005) y ha sido también observado previamente en muestras de miel (Lazaridou et al., 2004; Venir et al. 2010).

En la figura 2 se muestran los termogramas que se obtuvieron para los distintos tipos de muestras analizadas. Para las muestras de miel pura, jarabe de maíz y jarabe de caña se encontraron valores de temperatura de transición vítrea (T_g) medios de -38.1°C , -34.8°C y -37.1°C , respectivamente. El jarabe de agave no mostró transición vítrea en las condiciones de ensayo utilizadas. Un fenómeno endotérmico (relativamente débil), asociado a la fusión de cristales, se observó para la miel entre $40-90^\circ\text{C}$, en coherencia con lo observado en muestras de miel por otros autores (Cordella et al., 2002). Este fenómeno no se encontró en ninguno de los tres jarabes y tampoco se observó cuando las muestras fueron sometidas a tratamiento de pasteurización.

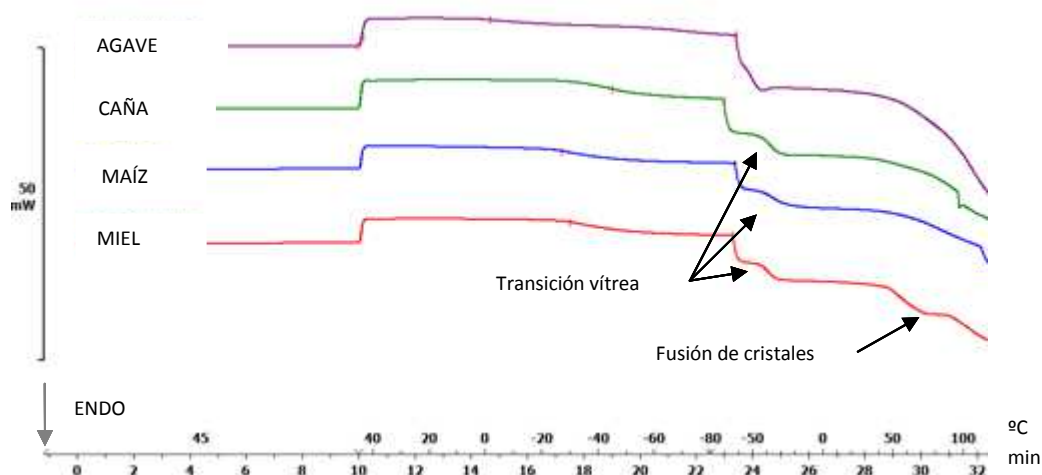


FIGURA 2. Termograma de miel cruda de girasol y jarabes de maíz, caña y agave.

A partir de los termogramas (figura 2 y 3) se obtuvieron los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) y de entalpía de fusión de cristales (ΔH) que se muestran en la tabla 2.

TABLA 2. Temperaturas de transición vítrea (T_g onset, T_g midpoint) y entalpía de fusión de cristales (ΔH). Valores medios y desviación estándar.

Muestras		T_g Onset (°C)	T_g midpoint (°C)	T_g Onset (°C)	T_g midpoint (°C)	ΔH (J/g muestra)	ΔH (J/g miel cruda)
		\bar{X} (SD)	\bar{X} (SD)	\bar{X} (SD)	\bar{X} (SD)	\bar{X} (SD)	\bar{X} (SD)
Miel (g/100g)	J. agave (g/100g)	Cruda		Pasteurizada			
	100	-42.8 (0.5)	-38.1 (0.5)	-41.6 (1.1)	-36.8 (0.9)	-9.6 (0.9)	-9.6 (0.9)
	95	-43.5 (0.6)	-38.5 (0.1)	-42.7 (0.4)	-37.6 (0.4)	-8.0 (1.9)	-8 (2)
	90	-42.5 (1.4)	-37 (3)	-43.0 (0.7)	-38.2 (0.4)	-8 (3)	-8 (3)
	80	-44.4 (0.8)	-37.1 (1.4)	-45.1 (0.2)	-40.3 (0.3)	-9.2 (7)	11 (9)
	60	-47.1 (0.4)	-41.0 (0.7)	-46.8 (0.8)	-41.5 (0.6)		A
	40	-47.9 (1.2)	-40.7 (1.1)	-49.5 (0.8)	-43.9 (0.8)		A
	0	A	A	ND	ND		ND
Miel (g/100g)	J. maíz (g/100g)	Cruda		Pasteurizada			
	100	-42.8 (0.5)	-38.1 (0.5)	-41.6 (1.1)	-36.8 (0.9)	-9.6 (0.9)	-9.6 (0.9)
	95	-42.1 (1.6)	-36.5 (3)	-41.3 (0.8)	-36.2 (0.6)	-9.7 (0.7)	-10.1 (0.7)
	90	-42.9 (0.9)	-37.5 (1.8)	-41.1 (1.1)	-35.1 (1.3)	-9.7 (1.3)	-10.8 (1.5)
	80	-42.4 (0.9)	-36.7 (0.7)	-41.1 (0.6)	-35.2 (0.8)	-10.1 (2)	-13 (4)
	60	-43.4 (1.1)	-37.4 (0.6)	-41.4 (1.2)	-35.2 (1.1)	-6.9 (0.3)	-9 (5)
	40	-43.2 (1.5)	-37.4 (2)	-42.9 (0.4)	-36.9 (0.2)	-6.9 (1.8)	-13 (8)
	0	-42.5 (1.3)	-34.8 (1.1)	ND	ND		ND
Miel (g/100g)	J. caña (g/100g)	Cruda		Pasteurizada			
	100	-42.8 (0.5)	-38.1 (0.5)	-41.6 (1.1)	-36.8 (0.9)	-9.6 (0.9)	-9.6 (0.9)
	95	-41.4 (0.4)	-35.1 (0.3)	-41.7 (0.7)	-36.3 (0.9)	-13.1 (0.7)	-13.7 (0.8)
	90	-41.7 (0.6)	-35.9 (0.5)	-41.3 (0.6)	-35.6 (0.6)	-12.1 (0.6)	-13.5 (0.7)
	80	-41.0 (1.5)	-35 (2)	-42.1 (0.6)	-36.4 (0.6)	-9.4 (1.3)	-11.7 (1.6)
	60	-43.5 (0.9)	-37.4 (0.7)	-42.8 (1.0)	-37.1 (0.9)	-6.5 (1.5)	-11 (3)
	40	-43.5 (0.4)	-37.1 (0.9)	-42.4 (0.8)	-36.2 (0.7)	-2.8 (0.6)	-6.9 (1.6)
	0	-44.1 (1.3)	-37.1 (0.2)	ND	ND		ND

No determinado (ND), ausencia (A).

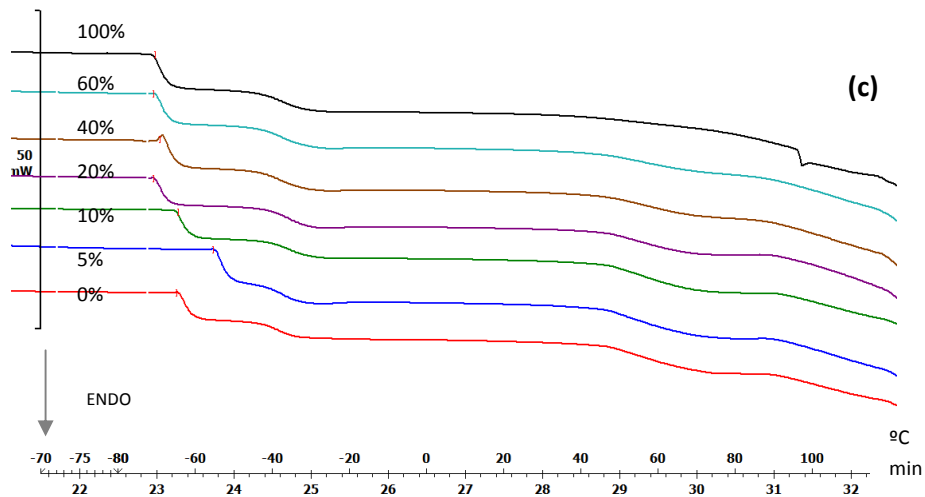
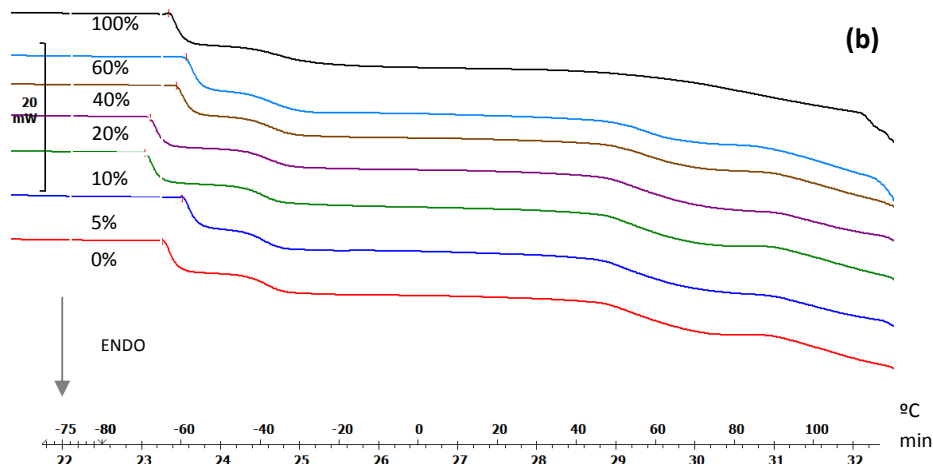
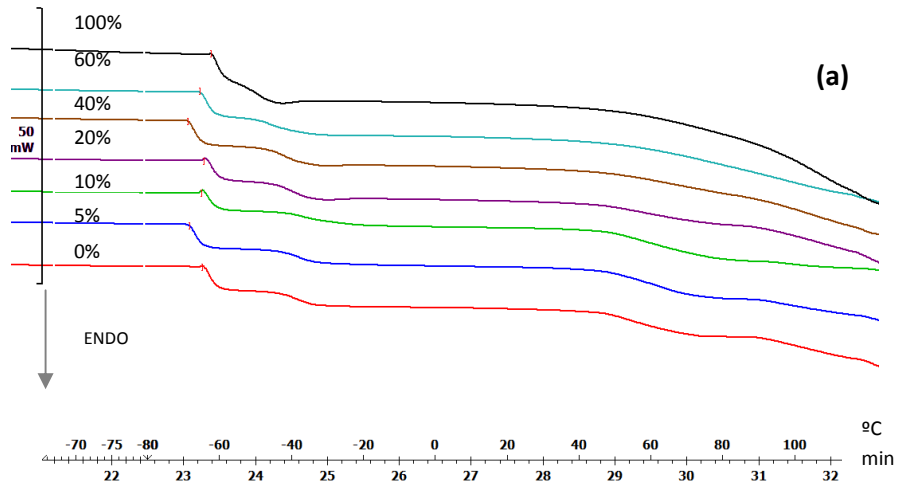


FIGURA 3. Termogramas de mezclas de miel cruda de girasol (0%) y jarabes de (a) agave, (b) maíz y (c) caña). Sobre cada curva se indica la cantidad de jarabe presente en la muestra (g/100 g de mezcla).

En la el caso del jarabe de agave (Figura 2a) el endotermo debido a la fusión de los cristales no se observó en mezclas con miel cruda con

contenido en jarabe igual o superiores al 40%. Además, se observó que a medida que aumentaba la cantidad de jarabe añadido a la muestra disminuía significativamente ($p < 0.05$) la temperatura de transición vítrea de las muestras, tanto en mezclas con miel cruda como pasterizada. Este efecto ha sido observado por otros autores en mieles de distinto origen botánico (Cordella et al., 2002, Cordella et al., 2003) y es atribuible al efecto plastificante del agua (Kantor et al., 1999). Así, tal y como se ha comentado anteriormente, el aumento de la proporción de jarabe de agave dio lugar a un aumento significativo en el contenido en humedad de las muestras (Figura 4).

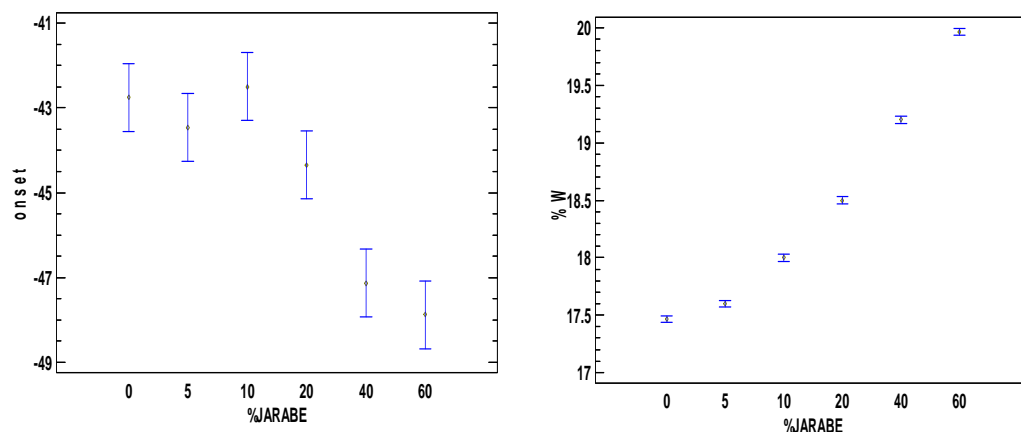


FIGURA 4. Tg onset vs g jarabe de agave/100g de muestra y humedad vs g jarabe de agave/100g. Valores medios e intervalos LSD al 95%.

Para las mezclas con jarabe de maíz y de caña se observó una tendencia similar al descenso de la Tg con el aumento de la cantidad de jarabe en la mezcla (Tabla 2) pero en este caso los cambios con el contenido en humedad de las muestras no fueron significativos.

4. CONCLUSIONES

Las propiedades fisicoquímicas de la miel de girasol no se vieron alteradas significativamente por la incorporación de jarabes de agave, caña o maíz mientras la proporción de los mismos no supere el 5%. Concentraciones mayores modificaron progresivamente los valores típicos de este tipo miel. En general, la adición de jarabes de maíz y caña aceleró la cristalización, mientras que la de agave la ralentizó. La incorporación del jarabe de agave supuso un descenso significativo en la temperatura de transición vítrea de las muestras mientras que la adición de jarabe de maíz y de caña no supuso cambios significativos en el comportamiento térmico de la miel de girasol. En estudios posteriores se evaluará la temperatura de transición vítrea de las mezclas anhidras para evitar que el efecto

plastificante del agua enmascare los cambios en el comportamiento térmico de la miel debido a la incorporación de los jarabes de azúcares.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana la financiación del presente trabajo en el marco del proyecto “Desarrollo de una metodología basada en el análisis de ADN, para la detección de adulteraciones en miel. Prueba de concepto aplicada a la adición de jarabes de maíz”. (AICO/2015/104).

6. REFERENCIAS

- Adnan Simsek, Mine Bilsel, Ahmet C. Goren. 2012. $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ pattern of honey from Turkey and determination of adulteration in commercially available honey samples using EA-IRMS. *Food Chemistry*, 130, 1115-1121.
- Cavia, M. M.; Fernández-Muiño, M. A.; Huidobro, J. F. & Sancho, M. T. 2004. Correlation between moisture and water activity of honeys harvested in different years. *Journal of Food Science*, 69, C368–70.
- Cordella, C.; Antinelli, J. F.; Aurieres, C.; Faucon, J. P.; Cabrol-Bass, D. & Sbirrazzuoli, N. 2002. Use of differential scanning calorimetry (DSC) as a new technique for detection of adulteration in honeys. 1. Study of adulteration effect on honey thermal behavior. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 50, 203–208.
- Cordella, C.; Faucon, J. P.; Cabrol-Bass, D., & Sbirrazzuoli, N. 2003. Application of DSC as a tool for honey floral species characterization and adulteration detection. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 71, 275-286.
- Cotte, J.; Casabianca, H.; Chardon, S.; Lheritier J.; Grenier-Loustalot M. F. 2003. Application of carbohydrate analysis to verify honey authenticity. *Journal of Chromatography A*, 1021, 145–155.
- Crane, E. 1985. *El libro de la miel*. Editorial Fondo de Cultura Económica. México.
- Chirife, J.; Zamora, M. C. & Motto, A. 2006, The correlation between water activity and % moisture in honey. *Fundamental aspects and application to Argentine honeys* *Journal of Food Engineering*, 72, 287-292.
- Directiva Europea 2001/110/EC del Consejo de 20 de diciembre de 2001 relativa a la miel. Publicación 12.01.2002 L 10/47.
- Escriche, I.; Visquert, M.; Carot, J.M.; Doménech, E.; Fito, P. 2008. Effect of honey thermal conditions on hydroxymethylfurfural content prior to pasteurization. *Food Science and Technology International*, Vol 14, 29-36
- Gleiter, R.A.; Horn, H.; Isengard, H.-D. 2005. Influence of type and state of crystallisation on the water activity of honey. *Food Chemistry* 96, 441-445.
- International Honey Commission. 2002. *Harmonised methods of the International Honey Commission*.
- Juan-Borrás, M.; Domenech, E.; Conchado, A. and Escriche, I. 2015. Physicochemical, quality parameters at the of the honey packaging process: Influence of type of honey, year of harvest and beekeeper. *Journal of Chemistry*, Vol 2015, Article ID 929658.
- Juan-Borrás, M.; Domenech, E.; Hellebrandova, M.; Escriche, I. 2014. Effect of country origin on physicochemical, sugar and volatile composition of acacia, sunflower and tilia honeys. *Food Research International*, 60, 86–94

- Kantor, Z.; Pitsi, G.; Thoen, J. 1999. Glass Transition Temperature of Honey as a Function of Water Content as Determined by Differential Scanning Calorimetry. *J. Agric. Food Chem.* 47, 2327-2330.
- Karavas, E.; Koutris, E.; Papadopoulos, A.G.; Sigalas, M.P.; Nanaki, S.; Papageorgiou, G.Z.; Achilias, D.Z.; Bikiaris, D.N. 2014. Application of density functional theory in combination with FTIR and DSC to characterise polymer drug interactions for the preparation of sustained release formulations between fluvastatin and carrageenans. *International journal of pharmaceutics*, 466 (1-2), 211-222.
- Kerkvliet, J.D.; Shrestha, M.; Tuladhar, K. & Manandhar H. 1995. Microscopic detection of adulteration of honey with cane sugar and cane sugar products. *Apidologie*, 26, 131-139.
- Kerkvliet, J.D. & Meijer H.A.J. 2000. Adulteration of honey: relation between microscopic analysis and ^{13}C measurements. *Apidologie*, 31, INRA/DIB-AGIB/EDP Sciences, 717-726.
- Lazaridou, A.; Biliaderis, C.G.; Bacandritsos, N., & Sabatini, A.G. 2004. Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *Journal of Food Engineering*, 64, 9–21.
- Levenson, D.A.; Hartel, R.W. 2005. Nucleation of amorphous sucrose–corn syrup mixtures. *Journal of Food Engineering*, 69, 9-15.
- Lupano, C. E. 1997. DSC study of honey granulation stored at various temperatures. *Food Research International*, 30(9), 683–688.
- Murat Tosun .2013. Detection of adulteration in honey samples added various sugar syrups with $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotope ratio analysis method. *Food Chemistry*, 138 1629-1632 .
- Paradkar, M.M. & Irudayaraj, J. 2001. Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy. *Food Chemistry*, 76, 231–239.
- Parlamento Europeo. 2013.. Report on the food crisis, fraud in the food chain and the control thereof , 2013/2091(INI).
- Persano Oddo L., Piro L. 2004. Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie*, 35, S38-S81.
- Prior, B. A. 1979. Measurement of water activity in foods: a review. *International Association for Food Protection*, 42, 668–674.
- Quansheng Chen, Shuai Qi, Huanhuan Li, Xiaoyan Han, Qin Ouyang, Jiewen Zhao. 2014. Determination of rice syrup adulterant concentration in honey using three-dimensional fluorescence spectra and multivariate calibrations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131 177–182.
- Real Decreto 1049/2003. Norma de calidad relativa a la miel (BOE nº 186), publicado el 6 de agosto de 2003, 30181-30183.
- Sanz, M.L.; del Castillo, M.D.; Corzo, N. and Olano, A. 2003. 2-Furoylmethyl amino acids and hydroxymethylfurfural as indicators of honey quality. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 51, 4278–4283.
- Serra, J. 1989. Estudio de la validez de los índices que presdicenla cristalización de la miel. *Revista de agroquímica y de tecnología de los alimentos*, 29 (1), 47-62.
- Serra, J.; Soliva, M. and Muntane, J. 2000. Invertase activity in fresh and processed honeys. *Journal of the Science of Food and Agriculture* , 80, 507–512.
- Shaoqing Wang, Qilei Guo, Llnlin Wang, Li Lln, Hailiang Shi, Hong Cao, Baosen Cao (2015). Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography . *Food Chemistry*, 172, 669-674.
- Subdirección General de Productos ganaderos.2014. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. El sector de la miel en cifras. Principales indicadores económicos en 2013.
- Tabouret T. 1979. Rôle de l'activité de l'eau dans la cristallisation du miel. *Apidologie*, 10, 4, 341-358.
- Tosi, E. A.; Ré, E.; Lucero, H., & Bulacio, L. 2004. Effect of honey high-temperature short time heating on parameters related to quality, crystallization phenomena and fungal inhibition. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 37, 669–678.
- Venir, E.; Spaziani, M.; Maltini E. 2010. Crystallization in "Tarassaco" Italian honey studied by DSC. *Food Chemistry* ,122, 410-415.
- Von Der Ohe, W.; Persano, L.; Piana, M. L.; Morlot, M. & Martin, P. 2004. Harmonized methods of melissopalynology. *Apidologie*, 35, 18-25.