

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE MIEL DE GIRASOL Y DE DIFERENTES JARABES ALIMENTARIOS

Lara Sobrino Gregorio ¹, María Vargas Colas ¹, Amparo Chiralt Boix ¹, Isabel Escriche Roberto ¹

RESUMEN

La miel es uno de los alimentos con mayor riesgo de sufrir fraude alimentario, por ello, garantizar su autenticidad es una prioridad para productores y autoridades reguladoras. Estudios previos han mostrado que la caracterización de las propiedades térmicas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) puede dar información de la presencia de jarabes que se pueden adicionar a la miel. El objetivo del presente trabajo, ha sido evaluar las propiedades térmicas de jarabe de ágave, arroz integral, caña y cebada, así como de una miel monofloral (girasol), aportando una mejora al proceso. Previamente, se obtuvieron muestras anhidras de los distintos jarabes y de la miel mediante liofilización y equilibrado en pentóxido de fósforo. Las muestras se sometieron a dos ciclos de enfriamiento-calentamiento en un calorímetro. Se observó diferente comportamiento térmico en las distintas muestras analizadas. La miel y los jarabes de cebada y ágave mostraron valores de $T_{g\text{midpoint}}$ de $83.1^{\circ}\text{C} \pm 1.9^{\circ}\text{C}$, $82^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $79.28^{\circ}\text{C} \pm 1.07^{\circ}\text{C}$, respectivamente, sin diferencias significativas entre ellos. Por el contrario, las muestras de jarabe de arroz y de caña mostraron temperaturas de transición vítrea significativamente menores ($T_{g\text{midpoint}}$ de $60.4^{\circ}\text{C} \pm 1.3^{\circ}\text{C}$ y $70^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$, respectivamente), siendo el jarabe de arroz el que mostró un comportamiento térmico más diferente al de la miel. Estos resultados constituyen un punto de partida para la posible aplicación del DSC en la detección de adulteraciones en la miel.

PALABRAS CLAVE: miel, jarabes, adulteración, transición vítrea.

RESUM

La mel és un dels aliments amb major risc de sofrir frau alimentari, per això, garantir la seva autenticitat és una prioritat per a productors i autoritats reguladores. Estudis previs han mostrat que la caracterització de les propietats tèrmiques mitjançant Calorimetria Diferencial de Flux (DSC) pot donar informació de la presència de xarops que es poden addicionar a la mel. L'objectiu del present treball, ha estat avaluar les propietats tèrmiques de xarop d'ágave, d'arròs integral, canya i ordi, així com d'una mel monofloral (girasol), aportant una millora al procés. Prèviament, es van

obtenir mostres anhidras dels diferents xarops i de la mel mitjançant liofilització i equilibrat en pentòxido de fòsfor. Les mostres es van sotmetre a dos cicles de refredament-escalfament en un calorímetre. Es va observar diferent comportament tèrmic en les diferents mostres analitzades. La mel i els xarops d'ordi i d'agave van mostrar valors de $T_{g_{midpoint}}$ de $83.1^{\circ}\text{C} \pm 1.9^{\circ}\text{C}$, $82^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i $79.28^{\circ}\text{C} \pm 1.07^{\circ}\text{C}$, respectivament, sense diferències significatives entre ells. Per contra, les mostres de xarop d'arròs i de canya van mostrar temperatures de transició vítria significativament menors ($T_{g_{midpoint}}$ de $60.4^{\circ}\text{C} \pm 1.3^{\circ}\text{C}$ i $70^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$, respectivament), sent el xarop d'arròs el que va mostrar un comportament tèrmic més diferent al de la mel. Aquests resultats constitueixen un punt de partida per a la possible aplicació del DSC en la detecció d'adulteracions en la mel.

PARAULES CLAU: mel, xarops, adulteració, transició vítria.

ABSTRACT

Honey is one of the food products at the highest risk of food fraud and thus ensuring authenticity is a priority for both producers and regulatory authorities. Previous studies have shown that the characterization of thermal properties using Differential Scanning Calorimetry (DSC) can provide information on the presence of added sugar syrup to honey. The aim of this work, was to evaluate the thermal properties of different syrups (agave, brown rice, sugarcane and barley) and of monofloral honey (sunflower). Samples were lyophilized (and were stored in desiccators with phosphorus pentoxide until constant weight). The resulting anhydrous samples were submitted to two subsequent cooling-heating cycles in a calorimeter. The glass transition values ($T_{g_{midpoint}}$) of honey samples, barley and agave syrups were $83.1^{\circ}\text{C} \pm 1.9^{\circ}\text{C}$, $82 \pm 2^{\circ}\text{C}$; $79.28^{\circ}\text{C} \pm 1.07^{\circ}\text{C}$, respectively, with no significant differences among samples. Rice and sugar cane syrups showed significantly lower glass transition temperature values ($T_{g_{midpoint}} = 60.4^{\circ}\text{C} \pm 1.3^{\circ}\text{C}$ and $T_{g_{midpoint}} = 70^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$, respectively). The obtained results can serve as a starting point for future applications of DSC in detecting the presence of syrups in honey samples.

KEY WORDS: honey, syrups, 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

Actualmente, la producción de miel en España se encuentra en torno a las 30.000 toneladas anuales (Subdirección General de Productos Ganaderos, 2015) y su autenticación 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).

El Real Decreto 1049/2003, del 1 de agosto, por el que se aprueba la Norma de calidad relativa a la miel, define ésta como una sustancia natural dulce producida por la abeja *Apis mellifera* a partir del néctar de las plantas, de secreciones de partes vivas de las mismas o de excreciones de insectos, que las abejas recolectan, transforman, depositan, deshidratan, almacenan y finalmente dejan en colmenas para que madure.

La miel está compuesta esencialmente de diferentes azúcares, sobre todo de fructosa y glucosa, así como de otras sustancias, como ácidos orgánicos, enzimas y partículas sólidas derivadas de su recolección. En ella, se prohíbe la incorporación de ingredientes alimentarios, así como la eliminación del polen o de cualquier componente intrínseco a ella (Real Decreto 1049/2003), ya que, según el Código Alimentario Español, se considera un alimento adulterado *“todo alimento al que se haya adicionado o sustraído cualquier sustancia para variar su composición, peso o volumen, con fines fraudulentos o para encubrir o corregir cualquier defecto debido a ser de inferior calidad o a tener ésta alterada”* (Decreto 2484/1967).

La miel se encuentra entre los alimentos con mayor riesgo de sufrir fraude alimentario, junto a otros como al aceite de oliva, pescado, alimentos ecológicos, leche y cereales (Parlamento Europeo, 2013). Esto es debido a que se trata de un edulcorante de alto valor comercial y nutricional, pero con un precio más elevado que otros edulcorantes ampliamente utilizados en la industria alimentaria (Qiu et al., 1999).

La miel adulterada apareció en el mercado mundial sobre la década de 1970, coincidiendo con el desarrollo industrial de los jarabes provenientes de materias primas vegetales (Cordella et al., 2002). Sin embargo, debido al rápido crecimiento en la producción de miel (Wang et al., 2015), es ahora cuando ha aumentado el interés de las industrias alimentarias que trabajan con miel por encontrar un indicador que alerte de la adulteración de la misma.

Por todo ello, en las últimas décadas, la detección de adulteración en miel ha sido el objetivo de muchos estudios (Wang et al., 2014). Una de las principales causas de adulteración de mieles es la adición de jarabes o siropes de azúcares, por este motivo las investigaciones se están centrando

mayoritariamente en la detección y cuantificación de azúcares ajenos a la miel (González, 2015).

Hasta la fecha diferentes métodos se han venido utilizando con la finalidad de diferenciar una miel pura de una adulterada. Entre estos métodos encontramos análisis sensorial, determinación de 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 complejas como la determinación de la relación $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ de la fracción proteica (Simsek et al., 2012; Tosun, 2013); la transformada de Fourier y la espectroscopia Raman para detectar presencia de jarabes de remolacha y de caña invertidos (Paradkar y Irudayaraj, 2001); la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), basada en la determinación 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 de azúcar (Kerkvilet et al., 1995 y 2000), la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) para detectar jarabes de almidón (Wang et al., 2015), el análisis de espectros de fluorescencia tridimensionales, así como técnicas multivariantes para detectar la presencia de jarabe de arroz en mieles de girasol (Chen et al., 2014), etc.

En el contexto de lo anteriormente comentado, el presente trabajo tiene como objetivo principal caracterizar mediante DSC las propiedades térmicas de una miel monofloral (girasol) y diferentes jarabes alimentarios, los cuales son utilizados para la adulteración, con la finalidad de ser el primer paso para, en posteriores trabajos poder evaluar los cambios en dichas propiedades cuando a estas mieles se le adicionan diferentes concentraciones de jarabes de distinta procedencia.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Materia prima

En el presente estudio se utilizó miel de girasol que procedía de la empresa Melazahar (Montroy, Valencia). Se garantizó su procedencia botánica mediante el análisis del contenido polínico por microscopia óptica, realizado siguiendo el procedimiento recomendado en los métodos de la International Honey Commission (2002). Se consideró que era miel de girasol, ya que el porcentaje de polen de la especie botánica *Helianthus annuus* fue superior al 45%, tal y como se exige para esta variedad de miel (Persano y Piro, 2004). El análisis polínico 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 alimentarios de diferentes procedencias botánicas: ágave (Natural Bioaprica, España), caña (Ingenio Nuestra Señora del Carmen, España), cebada (La Finestra sul Cielo, Italia) y arroz integral (Mitoku Macrobiotic, Japón).

2.2. Preparación de las muestras

Estudios previos llevados a cabo sobre las propiedades térmicas de mieles y jarabes pusieron de manifiesto que la humedad de las muestras interfiere decisivamente en los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) de las mismas (Álvarez et al., 2015). Por ello, en el presente estudio, se planteó como primer paso la eliminación de la humedad de las muestras antes de llevar a cabo la determinación de sus propiedades térmicas. Esta etapa fue complicada ya que tanto la miel como los jarabes poseen agua no congelable, hecho que dificulta en gran medida su eliminación. Se consiguió obtener muestras anhidras ($H < 98\%$) mediante liofilización (Lyoalfa, Telstar, España), diluyendo previamente las muestras en agua (1g/10g agua destilada), según el procedimiento descrito por Ospina (2014). Para ello, las muestras diluidas se colocaban en recipientes de aluminio (2mL en cada recipiente) y posteriormente se congelaban a -40°C durante 24h. Transcurrido este tiempo, se introducían en el liofilizador durante 24h consiguiendo un vacío por debajo de $1,3 \cdot 10^0 \text{ mmHg}$. Posteriormente, para intentar eliminar la humedad residual, las muestras liofilizadas se introducían en un desecador con P_2O_5 (Panreac), hasta obtener un peso constante.

2.3. Determinaciones analíticas

2.3.1. HUMEDAD

El contenido en agua de las muestras se determinó mediante el refractómetro (Atago Abbe modelo 3-T, Japón) a 20°C . Los valores de humedad (expresados en porcentajes) fueron obtenidos a partir de los índices de refracción, utilizando la equivalencia de la tabla de Chataway (International Honey Commission, 2002).

2.3.2. PROPIEDADES TÉRMICAS

La determinación de las propiedades térmicas de las muestras se llevó a cabo con un Calorímetro Diferencial de Barrido (Mettler Toledo modelo DSC1, Suiza) calibrado con indio y zinc. En cada determinación se utilizaba entre 9 y 10 mg de muestra anhidra, pesada en balanza analítica (Mettler Toledo modelo XS205, Suiza). Cada muestra se depositaba en un crisol de

aluminio de 40 μL (ME-26763, AL-CRUCIBLES 40 μL) y posteriormente se sellaba herméticamente y se microperforada. Se empleaba también un crisol vacío como referencia.

Los parámetros del ensayo se seleccionaron en base al método descrito por Cordella et al. (2002), introduciendo diversas modificaciones. De esta manera, se comenzaba a temperatura de 25°C y posteriormente se aplicaba dos ciclos de enfriamiento (hasta -40°C) y calentamiento (hasta 150°C) a 10°C/min. Esta rampa de temperaturas se repetía dos veces. 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.

2.4. 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 Y DISCUSIÓN

El contenido en humedad de las muestras antes del proceso de liofilización se tuvo en cuenta para determinar, mediante un balance de masas, el contenido residual de agua de las muestras tras la liofilización. En todos los casos, después de la liofilización las muestras tuvieron un contenido en humedad despreciable.

La figura 1 muestra un termograma típico del jarabe de ágave en el primer y segundo barrido de calentamiento.

Para la interpretación de los diferentes termogramas y el registro de las Tg para la discusión de resultados se ha tenido en cuenta la siguiente hipótesis: las muestras tenían un contenido en humedad despreciable, como se ha comentado anteriormente. Esto podría influir en los valores de Tg, ya que éstos disminuyen con el aumento del contenido de agua en de las muestras (Abbès et al., 2015; Djendoubi et al., 2013). Para asegurar que la muestra era anhidra y evitar por tanto el efecto plastificante del agua en los valores de Tg obtenidos, se tuvieron en cuenta los valores de Tg del segundo barrido (Figura 1b), asumiendo que en el primer barrido de calentamiento el agua de la muestra sale a través de la microperforación del crisol. Así, en la Figura 1a se observa que la Tg es menor que el valor detectado en el segundo barrido de calentamiento (Figura 1b), debido al efecto plastificante del contenido de agua residual anteriormente mencionado.

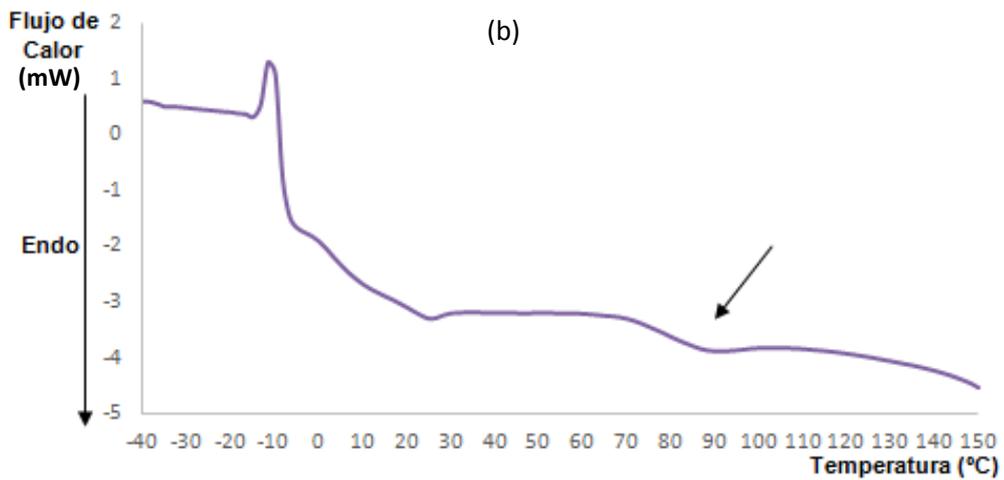
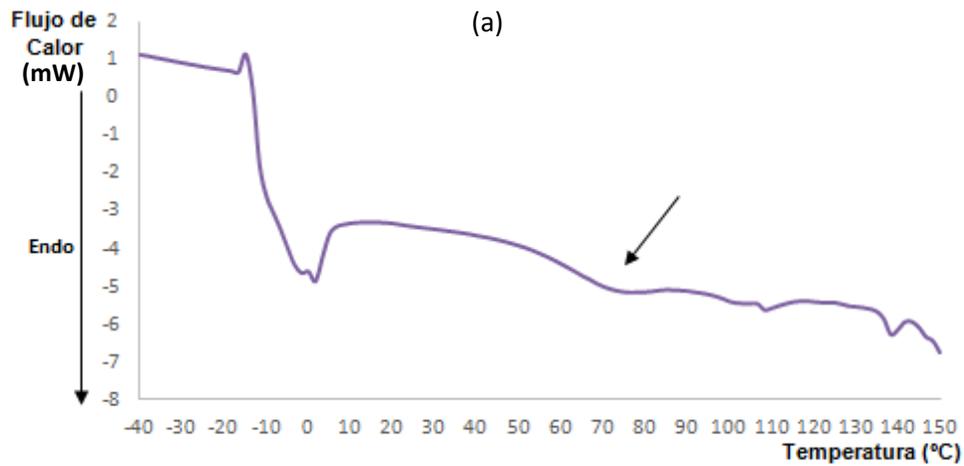


FIGURA 1. (a) Típico 1^{er} barrido de calentamiento del jarabe de ágave. (b) Típico 2^o barrido de calentamiento del jarabe de ágave. La Transición vítrea está señalada con una flecha.

El efecto del contenido en agua en las propiedades térmicas de mieles de diferente origen ha sido evaluado por Kántor et al. (1999), que obtuvieron el diagrama de estado para el sistema miel-agua, donde se puso de manifiesto que la adición de cantidades crecientes de agua produjo un descenso en la temperatura de transición vítrea de las muestras.

La Figura 2 muestra los termogramas típicos en el segundo barrido de calentamiento para la miel de girasol y los diferentes jarabes alimentarios.

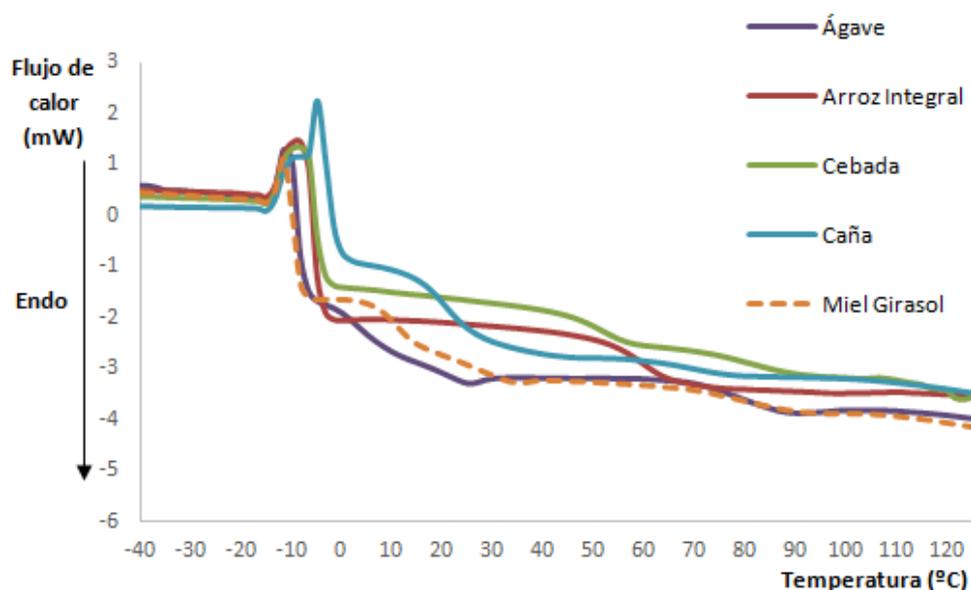


FIGURA 2. Típico 2º barrido de calentamiento de la miel de girasol y los jarabes de ágave, arroz integral, caña y cebada.

A partir de los termogramas de cada una de las muestras se obtuvieron los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) que se muestran en la tabla 1.

TABLA 1. Temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras de cebada, arroz integral, caña, ágave y miel de girasol. Valores medios y desviación estándar, entre paréntesis.

Muestras	T_g Onset ($^{\circ}\text{C}$)	T_g Midpoint ($^{\circ}\text{C}$)
Cebada	74 ^a (3)	82 ^a (2)
Arroz Integral	53,4 ^d (1,5)	60,4 ^d (1,3)
Caña	61 ^c (3)	70 ^c (4)
Ágave	71,72 ^a (1,02)	79,28 ^a (1,07)
Miel Girasol	75 ^a (4)	83,1 ^a (1,9)

Letras diferentes (a, b, c) indican diferencias significativas ($p < 0,05$)

Se observó diferente comportamiento térmico en las distintas muestras analizadas. La miel y los jarabes de cebada y ágave mostraron valores de $T_{g\text{onset}}$ de $75^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$, $74^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, $71,72^{\circ}\text{C} \pm 1,02^{\circ}\text{C}$, respectivamente, sin diferencias significativas entre ellos ($p < 0,05$). Un comportamiento similar se obtuvo para los valores de $T_{g\text{midpoint}}$ de la miel y los jarabes de cebada y ágave que mostraron unos valores de $83,1^{\circ}\text{C} \pm 1,9^{\circ}\text{C}$, $82^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, $79,28^{\circ}\text{C} \pm 1,07^{\circ}\text{C}$, respectivamente. En este caso, ambos jarabes de azúcares no presentan una diferencia significativa respecto a la miel en su transición vítrea y es que hay que tener en cuenta que los jarabes que se utilizan en la adulteración de la misma tienen prácticamente una idéntica composición (Cordella et al., 2003).

Por el contrario, las muestras de jarabe de arroz y de caña mostraron temperaturas de transición vítrea onset significativamente menores ($T_{g_{onset}}$ de $53.4^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ y $61^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ respectivamente). Lo mismo sucedió con las temperaturas de transición vítrea midpoint de estas muestras, con unos valores de $60.4^{\circ}\text{C} \pm 1.3^{\circ}\text{C}$ y $70^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ respectivamente. En ambos casos, el jarabe de arroz fue el que mostró un comportamiento térmico más diferente al de la miel. En este caso, sí que se diferencia significativamente ambos jarabes con la miel de girasol, lo que nos indica que en posteriores estudios puede haber una diferenciación lo suficientemente significativa entre una miel pura y una miel adulterada con estos jarabes alimentarios.

Resultados similares fueron obtenidos por Cordella et al. (2003), en estudios de adulteración con jarabes de caña y remolacha, que presentaron un comportamiento térmico significativamente diferente a las mieles evaluadas. Los cambios en el comportamiento térmico de las muestras pueden ser debidas a la diferente composición de las mismas.

En la Tabla 2 se muestra la composición de azúcares y la temperatura de transición vítrea de los azúcares anhidros mayoritarios de los jarabes alimentarios utilizados en este estudio y de la miel de girasol.

TABLA 2. Composición de azúcares y temperatura de transición vítrea de los azúcares mayoritarios de los jarabes alimentarios y de la miel de girasol.

Muestras	Composición de azúcares	Azúcar mayoritario	Tg midpoint (muestras anhidras) (Liu et al., 2006)
Cebada	Maltosas (65%) (Zaragoza, 2016)	Maltosa	41.2 ± 0.10
Arroz Integral	Maltosa (45%) (Mitoku, 2016)	Maltosa	41.2 ± 0.10
Caña	Fructosa (22,12%); Glucosa (21,94%); Sacarosa (14,26%) (Álvarez, 2015)	Fructosa/Glucosa	7.47 ± 0.59 / 37.94 ± 0.73
Ágave	Fructosa (70-77%) (Open Food Facts, 2016)	Fructosa	7.47 ± 0.59
Miel Girasol	Fructosa (38,3-40,6%); Glucosa (32,9-37,8%); Sacarosa < 1% (Álvarez, 2015)	Fructosa/Glucosa	7.47 ± 0.59 / 37.94 ± 0.73

Las temperaturas de transición vítrea de cada uno de los azúcares mayoritarios de los jarabes y de la miel de girasol no coinciden con los valores obtenidos para la muestra y son significativamente menores. Esto puede ser debido a que, aunque tengan como componente mayoritario los azúcares indicados en la Tabla, tienen otros compuestos de alto peso molecular, que, aunque estén presentes en mucha menor cantidad, los pueden afectar a la temperatura de transición vítrea, aumentándola (Roos y Karel, 2006; Katritzky et al., 1998). Por ejemplo, el jarabe de agave contiene una pequeña cantidad de proteínas (< 0,1g) que, al tener un alto peso molecular, puede provocar un aumento en su transición vítrea.

4. CONCLUSIONES

La miel de girasol y los jarabes de ágave, arroz integral, caña y cebada presentaron un comportamiento térmico diferenciado. Así, se observaron diferencias significativas entre los valores de temperatura de transición vítrea de la miel de girasol y de los jarabes de cebada y ágave con respecto a los valores obtenidos para los jarabes de arroz integral y caña. Estos resultados constituyen un punto de partida para la posible aplicación de la Calorimetría Diferencial de Barrido en la detección de adulteraciones en la miel por adición de jarabes de azúcares. En estudios futuros se evaluará la temperatura de transición vítrea de las mezclas anhidras de miel de girasol con los diferentes jarabes alimentarios para observar si hay diferencias significativas entre la miel pura y adulterada a diferentes concentraciones.

5. AGRADECIMIENTOS

Las autoras 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

Abbès, F.; Masmoudi, M.; Kchaou, W.; Danthine, S.; Blecker, C.; Attia, H.; Besbes, S. 2015. Effect of enzymatic treatment on rheological properties, glass temperature transition and microstructure of date syrup. *Food Science and Technology*, 339-345.

Álvarez, M. J.; Vargas, M.; Juan-Borrás, M.; Escriche, I. 2015. Determinación de las propiedades térmicas de miel de girasol. efecto de la adición de jarabes. Trabajo Final de Máster. Universidad Politécnica de Valencia.

Chen, Q.; Qi, S.; Li, H.; Han, X.; Ouyang, Q.; Zhao, J. 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.

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*, 71, 279-290.

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.

Decreto 2484/1967. Texto del Código Alimentario Español (BOE nº 248), publicado el 21 de septiembre de 1967, 14180-14448.

Djendoubi, N.; Bonazzi, C.; Courtois, F.; Kechaou, N.; Boudhrioua, N. 2013. Moisture desorption isotherms and glass transition temperatures of osmo-dehydrate apple and pear. *Food and Bioprocess Technology* 91, 121-128.

González, A. I. 2015. Aplicación de sensores metálicos en la identificación de la adición de jarabes en mieles. Trabajo Final de Grado. Universidad Politécnica de Valencia.

International Honey Commission. 2002. Harmonised methods of the International Honey Commission.

Kántor Z., Pitsi, G., Yhoen, J. 1999. Glass Transition Temperature of Honey as a Function of Water Content As Determined by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4, 2327-2330.

Katritzky, A. R.; Sild, S.; Lobanov, V.; Karelson, M. 1998. Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) Correlation of Glass Transition Temperatures of High Molecular Weight Polymers. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 38, 300-304.

Kerkvliet, J. D.; Meijer H. A. J. 2000. Adulteration of honey: relation between microscopic analysis and ¹³C measurements. *Apidologie*, 31, INRA/DIB-AGIB/EDP Sciences, 717-726.

Kerkvilet, 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.

Liu, Y.; Bhandari, B.; Zhou, W. 2006. Glass Transition and Enthalpy Relaxation of Amorphous Food Saccharides: A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5701-5717.

Mitoku, 2016. Health benefits of rice malt. Dirección URL: <<http://www.mitoku.com>>. [Consulta: 2 de Abr. 2016].

Open Food Facts, 2016. Sirope de agave. Dirección URL: <<http://es.openfoodfacts.org>>. [Consulta: 2 de Abr. 2016].

Ospina, A. F. 2014. Evaluación de las características de la miel de abejas proveniente del suroeste antioqueño y de las condiciones necesarias para su liofilización. Trabajo Final de Grado. Universidad Pontificia Bolivariana.

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.

Qiu, P. Y.; Ding, H. B.; Tang, Y. K; Xu, R. J. 1999. Determination of Chemical Composition of Commercial Honey by Near-Infrared Spectroscopy. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 47, 2760–2765.

Real Decreto 1049/2003. Norma de calidad relativa a la miel (BOE nº 186), publicado el 1 de agosto de 2003, 30181-30183.

Roos, Y.; Karel, M. 2006. Water and Molecular Weight Effects on Glass Transitions in Amorphous Carbohydrates and Carbohydrate Solutions. *Journal of Food Science*, 56, 1676-1681.

Sanz, M.L.; del Castillo, M.D.; Corzo, N.; Olano, A. 2003. 2-Furoylmethyl amino acids and hydroxymethylfurfural as indicators of honey quality. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 51, 4278–4283.

Serra, J.; Soliva, M.; Muntane, J. 2000. Invertase activity in fresh and processed honeys. *Journal of the Science of Food and Agriculture* , 80, 507–512.

Simsek, A.; Bilsel, M.; Goren, A. C. 2012. 12C/13C pattern of honey from Turkey and determination of adulteration in commercially available honey samples using EA-IRMS. *Food Chemistry*, 130, 1115-1121.

Subdirección General de Productos Ganaderos. 2015. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. El sector de la miel en cifras. Principales indicadores económicos en 2014.

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.

Tosun, M. 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.

Von Der Ohe, W.; Persano, L.; Piana, M. L.; Morlot, M.; Martin, P. 2004. Harmonized methods of melissopalynology. *Apidologie*, 35, 18-25.

Wang, S.; Guo, Q.; Wang, L.; Lin, L.; Shi, H.; Cao, H.; Cao, B. 2015. Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 172, 669-674.

Wang, J.; Xue, X.; Du, X.; Cheng, N.; Chen, L.; Zhao, J.; Zheng, J.; Cao, W. 2014. Identification of Acacia Honey Adulteration with Rape Honey Using Liquid Chromatography-Electrochemical Detection and Chemometrics. *Food Analytical Methods*, 7(10), 2003-2012.

Zaragoza, C. 2014. ¿Antojos de azúcar? Opta por endulzantes naturales. *Health Coach Clau*. Dirección URL: < <http://www.healthcoachclau.com> > [Consulta: 2 Abr. 2016].