

AFINIDAD

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA
EDITADA POR LA ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

Evaluación de parámetros físicos y químicos en miel a través del uso de análisis de componentes principales

V.A. Lozano¹, M.S. Boeris¹, G.E. Scoles¹, S. H. Pattacini¹, E.J. Marchevsky² y J.M. Camiña^{1*}

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa. Av. Uruguay 151
(6300) Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

²Area de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco
y Pedernera (5700) San Luis, Argentina.

Evaluation of Physical and Chemical Parameters in Honey Using Principal Components Analysis

Avaluació de paràmetres físics i químics de la mel mitjançant l'ús d'anàlisi de components principals

Recibido: 13 de septiembre de 2005; revisado: 28 de noviembre de 2005; aceptado 29 de noviembre de 2005

Evaluación de parámetros físicos y químicos en miel a través del uso de análisis de componentes principales

V.A. Lozano¹, M.S. Boeris¹, G.E. Scoles¹, S. H. Pattacini¹, E.J. Marchevsky² y J.M. Camiña^{1*}

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa. Av. Uruguay 151 (6300) Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

²Area de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera (5700) San Luis, Argentina.

Evaluation of Physical and Chemical Parameters in Honey Using Principal Components Analysis

Avaluació de paràmetres físics i químics de la mel mitjançant l'ús d'anàlisi de components principals

Recibido: 13 de septiembre de 2005; revisado: 28 de noviembre de 2005; aceptado 29 de noviembre de 2005

RESUMEN

En el presente trabajo fueron evaluados los parámetros de las determinaciones analíticas de 23 muestras de origen natural de la Provincia de La Pampa (Argentina), utilizando análisis de componentes principales (PCA) como herramienta multivariada para la evaluación y análisis de los resultados.

Se realizaron las siguientes determinaciones analíticas: pH, humedad, contenidos de azúcares reductores, sacarosa, HMF, acidez libre, acidez total y actividad diastásica de acuerdo a métodos oficiales. A través de los resultados obtenidos mediante PCA, se pueden explicar fenómenos que ocurren sobre las variables estudiadas, tales como el comportamiento de la actividad diastásica, las interacciones entre HMF y acidez e interacciones entre sacarosa y azúcares reductores, que permiten evaluar las relaciones existentes entre las distintas variables analizadas.

Palabras claves: Miel. PCA. Determinaciones. Interacciones.

SUMMARY

In this work, the parameters of the analytic determinations in 23 natural samples from the province of La Pampa (Argentina), were evaluated, using principal components analysis (PCA) as multivariate tool for the data evaluation and analysis of results.

Were carried out the following analytic determinations: pH, humidity, reducer sugars, sucrose, HMF, free acidity, total acidity and diastasic activity, according to official

methods. Through the results obtained by means of PCA, several phenomena can be explained that happen on the studied variables, such as the diastasic activity behavior, interactions between HMF and acidity and interactions among sucrose and reducer sugars, that allow to evaluate the existent relationships among the analyzed variables.

Key words: Honey. PCA. Determinations. Interactions.

RESUM

En el present treball, s'avaluen els paràmetres de les determinacions analítiques de 23 mostres de la Província de La Pampa (Argentina), utilitzant anàlisi de components principals (PCA) com a eines per a l'avaluació i anàlisi dels resultats.

Es realitzen les següents determinacions analítiques: pH, humitat, continguts de sucres reductors, acidesa lliure, acidesa total i activitat diastàsica, emprant mètodes oficials. A partir dels PCA, es poden explicar fenòmens que es donen sobre les variables estudiades, com són el compost diastàsica, les interaccions entre HMF i acidesa, i les interaccions entre sacarosa i sucres avaluar les relacions existents entre les diferents variables analitzades.

Mots clau: Mel. PCA. Determinacions. Interaccions.

* jcaminia@exactas.unlpam.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La gran producción de miel transforma a la Argentina en uno de los países con mayor índice de exportación en América y en el mundo, encontrándose en segundo lugar luego de China⁽¹⁾. El mercado internacional de la miel ha generado una tendencia hacia un mayor conocimiento de la calidad de la miel producida y exportada, con lo cual se necesita determinar e interpretar las características físicas y químicas de la misma, a los fines de mejorar la comercialización^(2,3). Esto permite otorgar mayor capacidad de producción de miel de calidad, con un consecuente aumento en los beneficios económicos, aspecto sumamente importante teniendo en cuenta las necesidades y restricciones de calidad que exigen los países importadores^(4,5). Debido a los beneficios económicos que produce la miel tanto en Argentina como en el mundo, además de constituir un alimento muy importante por su elevado contenido de azúcares y de sus propiedades^(6,7), resulta relevante interpretar ciertos fenómenos que ocurren en ella y sobre todo, en mieles naturales que no hayan sufrido modificaciones significativas realizadas por el hombre. La utilización de Análisis de Componentes Principales (*PCA de Principal Components Analysis*) es una poderosa herramienta que permite evaluar los resultados analíticos a fin de hallar ciertas posibles propiedades ocultas, como así también relaciones entre las variables bajo estudio^(8,9). El objetivo del presente trabajo fue evaluar los resultados analíticos de 23 mieles de origen natural de la Provincia de La Pampa, utilizando PCA como herramienta de análisis multivariado, a fin de explicar interacciones entre las variables bajo estudio en miel, que no pueden ser interpretados en forma directa a través de los resultados analíticos sin tratamiento multivariado.

MATERIALES Y METODOS

Las muestras bajo estudio fueron colectadas en distintas zonas de la Provincia de La Pampa durante los meses de marzo de 2004 y febrero de 2005 y cuidadosamente almacenadas en envases de vidrio al resguardo del calor y la humedad.

El análisis de la composición química de las muestras de miel se efectuaron utilizando los métodos oficiales de análisis⁽¹⁰⁾. Se determinaron los siguientes parámetros: humedad (Hum.), pH, acidez libre (Ac. L), acidez total (Ac. T.), hidroximetilmetilfurfuraldehído (HMF), azúcares reductores (Az. Red.), sacarosa (Sac.) y actividad diastásica (Act. Dias.).

Las lecturas espectrofotométricas fueron realizadas a través de un espectrofotómetro UV-Vis marca Metrolab 1700. El pH fue determinado a través de un pHímetro digital marca Horiba modelo 42 F. Los niveles de humedad fueron obtenidos a través de una refractómetro Abbe marca Carl Zeiss. El tratamiento de datos fue realizado a través de Análisis de Componentes Principales, utilizando el programa Unscrambler 6.0^(11,12,13).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las determinaciones analíticas realizadas sobre las 23 muestras bajo estudio (Tabla I), muestran que humedad, acidez e HMF están por debajo de los límites máximos fijados por el Codex⁽⁶⁾ y la NHB⁽⁷⁾ para estas variables, mientras que los azúcares reductores y la actividad diastásica superan dichos límites.

Para el estudio de PCA se utilizaron datos autoescalados, generando un modelo PCA con cuatro componentes principales útiles, que explican un total del 96 % de la información original, tal como se aprecia en el gráfico 1, correspondiente al porcentaje de variancia explicada acumulativa, en función del número de componentes principales. Cuanto más se aproximan las nuevas coordenadas de las variables al 100 %, podría asumirse que la información original estaría explicada en las componentes principales utilizadas. Sin embargo, la elección de un número elevado de componentes genera el inconveniente de incorporar información indeseada o ruido del sistema al modelo. Luego de haber realizado un análisis del mismo, cuatro componentes principales fueron los más adecuados para la obtención del modelo, ya que los subsiguientes componentes incorporaron pequeña cantidad de información irrelevante. En el gráfico 2, correspondiente a los loadings de las

TABLA I
Resultado de los parámetros físicos y químicos determinados.
CV = coeficiente de variación

Variable	Media	Desviación Estándar	Valor Máximo	Valor Mínimo	C V %
Humedad, %	16,00	0,96	18,60	14,28	5,99
pH	3,76	0,27	4,45	3,45	7,23
Acidez Libre, meq/Kg	31,75	5,83	43,20	21,82	18,37
Acidez Total, meq/Kg	32,42	6,17	45,10	22,01	19,03
Azúcares Reductores, %	68,17	2,53	73,34	63,20	3,72
Sacarosa, %	3,66	2,13	8,22	0,00	58,19
Actividad Diastásica, N° D	17,23	5,76	32,36	10,07	33,45
HMF, mg/Kg	7,58	5,47	18,25	1,96	72,15

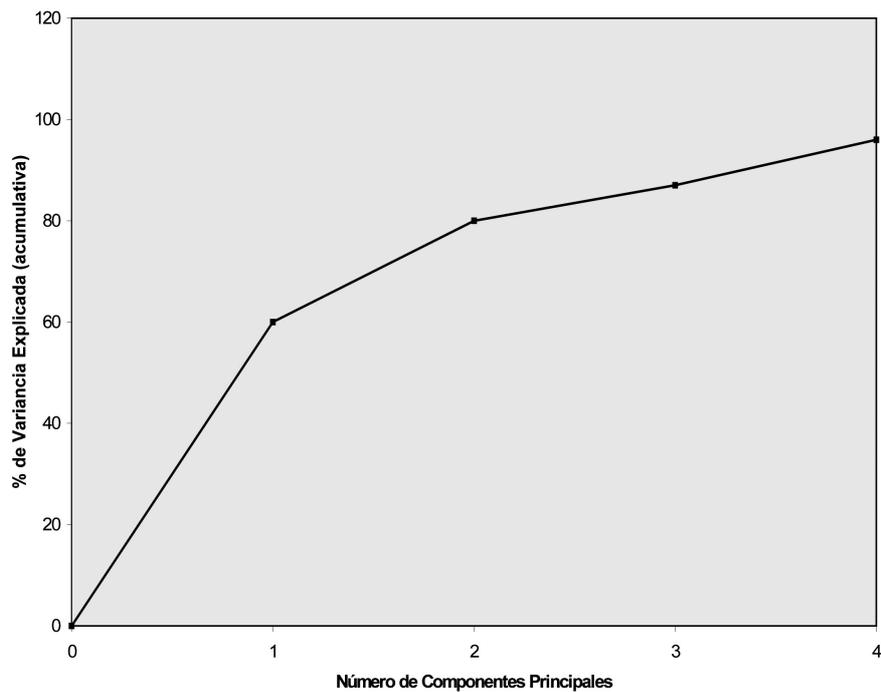


Gráfico 1. Porcentaje de variancia explicada en función del número de componentes principales.

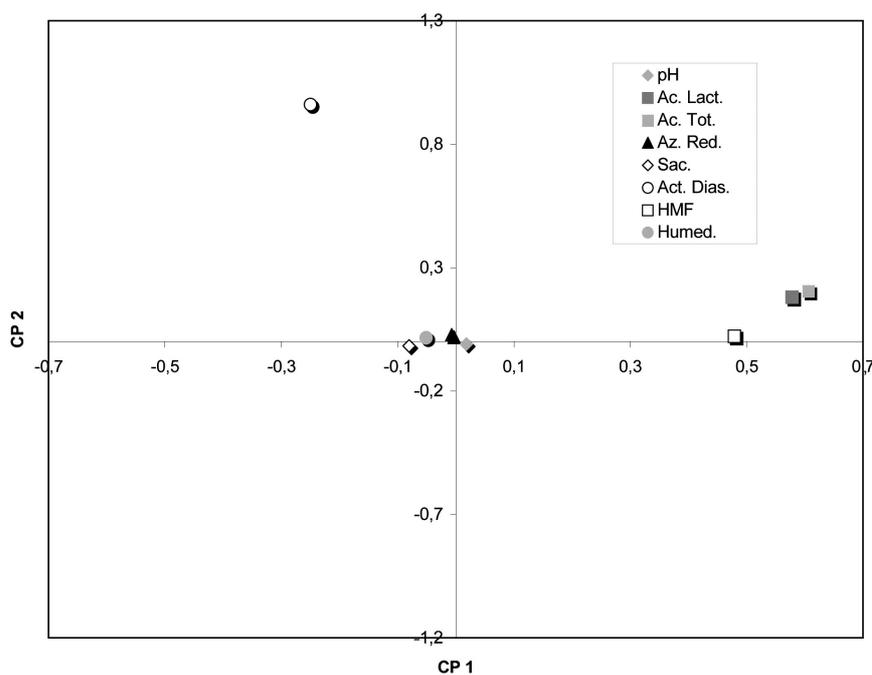


Gráfico 2. Loadings de los componentes principales 1 y 2 para las variables de calidad estudiadas en la miel.

Gráfico 3. Loadings de los componentes principales 3 y 4 para las variables de calidad estudiadas en la miel.

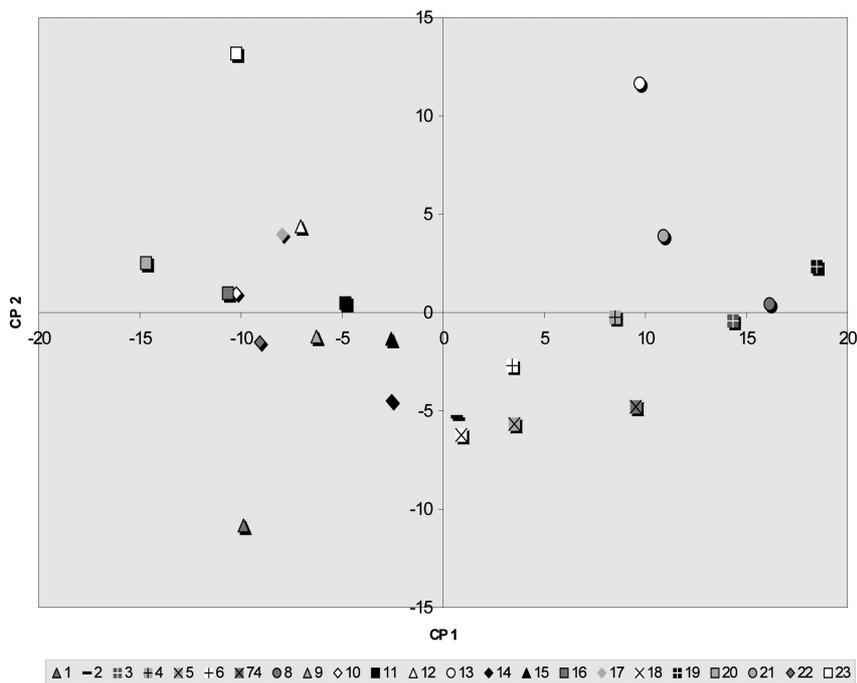
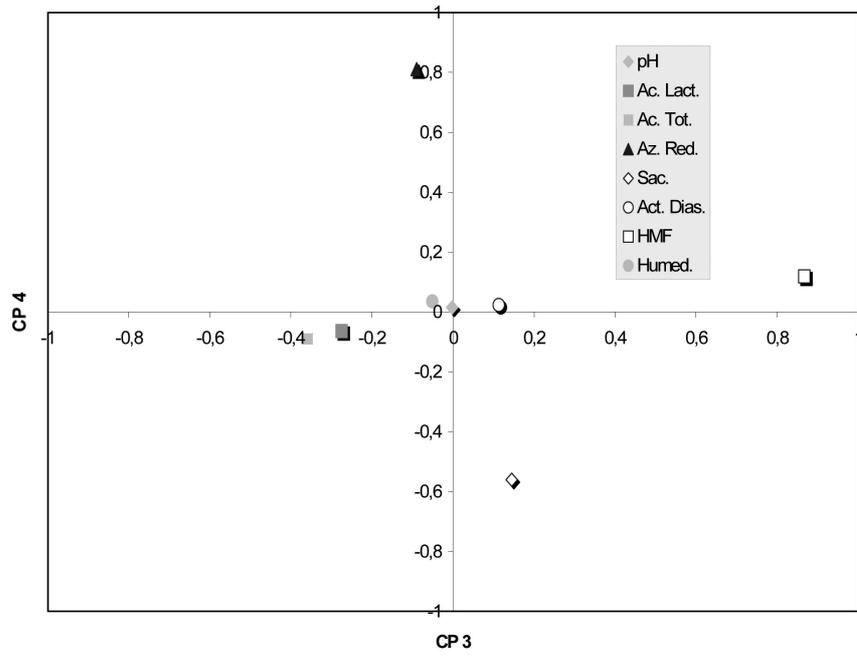


Gráfico 4. Scores de los componentes principales 1 y 2 para el total de las 23 muestras analizadas.

componentes principales 1 y 2, se puede apreciar que el CP 1, que contiene el 60 % de la información original, tiene correlaciones altas y positivas con las variables acidez total y acidez libre y en menor proporción con HMF. Este componente principal, podría estar asociada a un eventual efecto de temperatura, a la cual haya sido expuesta una miel natural, según las condiciones climáticas reinantes y durante el proceso de extracción. Esta hipótesis surge debido al hecho que un eventual aumento en la temperatura (valores positivos de abscisas) durante el almacenamiento o extracción de la miel, podría producir un aumento del HMF y de acidez libre y total, mientras que para el caso de mieles no expuestas a altas temperaturas (valores negativos de abscisas) favorecería un aumento en la actividad enzimática en general y consecuentemente, un aumento de la actividad diastásica.

La segunda componente principal, que contiene un 20 % de la información original, describiría el grado de preservación o frescura de la miel a través de la variable actividad diastásica y en menor proporción, la acidez libre y total. Las tres variables anteriores influyen en la preservación o frescura de la miel, debido a que un elevado índice de actividad diastásica indica poca alteración microbiana, mientras que la acidez libre y total, protegen a la miel del mismo fenómeno. Es de destacar que el HMF, acidez libre, acidez total y actividad diastásica, que son explicadas en mayor medida por las dos primeras componentes principales, son las variables más útiles para describir los parámetros de calidad en miel⁽⁶⁾.

Con respecto al gráfico 3 de los loadings en CP 3 y CP 4, se puede observar que el CP3, con un 7 % de información original, explica el efecto entre la acidez e HMF. En este sentido, el HMF y la acidez se observan en forma antagónica, ya que un aumento de HMF produce una disminución de ácido glucónico, debido a que el HMF se origina por deshidratación de este ácido. Además, se observa un efecto antagónico entre la acidez con respecto a: actividad diastásica, concentración de sacarosa y azúcares reductores. Ello indica que el aumento de la acidez produciría una disminución por inhibición a nivel enzimático de la actividad diastásica. Además un aumento de la concentración de ácido glucónico se ve favorecida por un aumento en la relación azúcares reductores/sacarosa, ya que los azúcares reductores son los promotores de dicho ácido. Por último el CP 4, que a diferencia de lo esperable en PCA, contiene un 9 % de la información original, explica el contenido de azúcares reductores y sacarosa presentes en las mieles y describe el efecto antagónico que existe entre la concentración de sacarosa y de azúcares reductores, observándose que un aumento en la concentración de azúcares reductores se vería favorecido como consecuencia de una disminución de la concentración de sacarosa, ya que ésta es promotora de azúcares reductores en la miel luego de producida en la colmena.

Se puede observar que para los gráficos arriba expuestos que el pH y la humedad no tienen influencia respecto a las demás variables de calidad, esto debido probablemente a que por tratarse de mieles naturales, no han sufrido modificaciones significativas en estas dos variables.

En el gráfico 4, se representan los scores de las muestras analizadas en el plano de las dos primeras componentes principales. En él se puede observar una distribución homogénea de las 23 muestras estudiadas. Comparando los resultados hallados en el gráfico 2 con el del gráfico 4, se observa que el cuadrante superior derecho corresponde a mieles con elevados índices de acidez e HMF y moderada actividad diastásica; en el cuadrante superior izquierdo se representan las muestras de mieles con mayores niveles de actividad diastásica y menor índice de acidez e HMF; el cuadrante inferior izquierdo representa mieles con baja actividad diastásica y bajos índices de acidez e HMF y en el

cuadrante inferior derecho se representan aquellas muestras de mieles con elevado contenido de HMF, acidez y la menor actividad diastásica. Cerca del origen de coordenadas se encuentran las muestras de miel "promedio".

CONCLUSIONES

La utilización de PCA para la evaluación de los resultados analíticos en muestras de miel, ha demostrado tener gran capacidad para encontrar interacciones existentes entre las distintas variables físicas y químicas estudiadas, pudiendo con ello explicar algunos fenómenos químicos que ocurren en la miel natural. Ello se ve reflejado, entre otras, por las interacciones observables entre la acidez, la actividad diastásica y el HMF, que constituyen criterios importantes para definir calidad en miel, pues indican el grado de preservación o frescura de la misma.

Por ello, el análisis de componentes principales ha demostrado ser una herramienta multivariada muy valiosa para el estudio de propiedades de la miel y que ha permitido hallar una gran cantidad de información adicional respecto al análisis físico y químico convencional para estudio de mieles naturales.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). J. Camiña. UNSL. 2002: «Método Alternativo para la Determinación Simultánea de Diversos Iones Metálicos Presentes en Muestras Complejas Haciendo Uso de Calibración Multivariada». Tesis Doctoral.
- (2). E. Mendes, E.; Brojo Proença; I.M.P.L.V.O. Ferreira, M. A. Ferreira (1998): «Quality evaluation of Portuguese honey». *Carbohydrates Polymers* 37, 219.
- (3). Giovanni Forte, Sonia D'Ili, o and Sergio Caroli (2001): «Honey as a Candidate Reference Material for Trace Elements». *Journal of AOAC International* 84 (6) 1972.
- (4). «Análisis de la Cadena de Miel». Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca. Ministerio de la Producción. República Argentina.
- (5). S. Montenegro, E. Bianchi y C. Avallone (2001): «Caracterización de mieles del parque Chaqueño: determinación de hidroximetilfurfural, plomo y antibióticos». Centro de Investigaciones Apícolas. UNNE. Santiago del Estero.
- (6). Codex Alimentarius Standard for Honey, Ref. Nr. CL 1993/14-SH FAO and WHO, Rome 1993.
- (7). NHB (1994) Honey: «Composition, Chemical and Physical Properties». National Honey Board, Logmount, Co.
- (8). S. Caroli, G. Forte, A. L. Iamiceli, B. Galoppi (1999): «Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques». *Talanta* 50 327.
- (9). J. Camiña, M. Boeris, L. Martínez, J. Luco and E. Marchevsky (2004): «Simultaneous Determination of Cu, Zn and Fe in Honey Using Partial Least Regression Methods PLS-2». *Chem.Anal. (Warsaw)*, 49, 717
- (10). B. López, M. J. Latorre, M. I. Fernández, M. A. García, S. García y C. Herrero (1996): «Chemometric Classification of honeys according to their type based on quality control data». *Food Chemistry* 55 (3)281.
- (10). *Official Methods of Analysis of AOAC Internacional*. 16th Edition. AOAC. 1995.
- (11). R. Cela (1994): «Quimiometría Práctica». *Publicaciones Universidad de Santiago de Compostela* (España).
- (12). Matthias Otto (1999): «Chemometrics». *Ed. Wiley- VCH*.
- (13). H. Martens, T Naes (1996): «Multivariate Calibration». *Ed. John Wiley ? Sons*.