



Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 13, n. 1, jun. 2020. ISSN 1981-4089

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, METALES PESADOS Y OTROS ELEMENTOS TRAZA EN MIELES DE LA PROVINCIA DE LEONCIO PRADO, REGIÓN DE HUÁNUCO, PERÚ

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, METAIS PESADOS E OUTROS ELEMENTOS TRAÇA EM MÉIS DA PROVÍNCIA DE LEONCIO PRADO, REGIÃO DE HUANUCO, PERU

LUZ MILAGROS FOLLEGATTI ROMERO

Universidad Nacional Agraria de la Selva (Tingo María, Huánuco, Perú)
luzmilagrosf@hotmail.com

YOLANDA JESÚS RAMÍREZ TRUJILLO

Universidad Nacional Agraria de la Selva (Tingo María, Huánuco, Perú)
yolanda.ramirez@unas.edu.pe

NANCY NERY CONTRERAS GUTIERREZ

Universidad Nacional Agraria de la Selva (Tingo María, Huánuco, Perú)
nancy.contreras@unas.edu.pe

VICTOR ELVIS CONDORI RONDAN

Universidad Nacional Agraria de la Selva (Tingo María, Huánuco, Perú)
victorcondori@hotmail.com

DIEGO PALMIRO RAMIREZ ASCHERI

Universidade Estadual de Goiás (Anápolis, Goiás, Brasil)
ascheridpr@gmail.com

Resumen: El objetivo del presente estudio fue determinar las propiedades físico-químicas y el contenido de metales pesados y elementos traza en muestras de miel de abeja (*Apis mellifera* L.) colectada en ocho localidades de la provincia de Leoncio Prado. Las determinaciones físico-químicas fueron la humedad, azúcares en grados Brix, pH, cenizas y conductividad eléctrica. Las determinaciones de metales pesados y elementos traza fueron realizadas por oxidación en vía seca a altas temperaturas y los elementos detectados fueron Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Na, K, Cd, y Pb. Con el análisis de los resultados se concluyó que las muestras de miel estudiadas se encuadran en los valores recomendados por la legislación nacional del Perú e internacional. Con el análisis de componentes principales fue posible agrupar las muestras de miel con características semejantes, donde fue posible agrupar en cinco grupos, pH (3.95 ± 1.03), azúcares (80.02 ± 1.03 °Brix) humedad ($18.06 \pm 1.09\%$), cenizas ($0.19 \pm 0.13\%$) y conductividad eléctrica (298.59 ± 30.86 dS m⁻¹), y otro agrupamiento considerando los minerales, donde el grupo uno contiene muestras de miel con mayor cantidad de Zn, Mg y muestras de miel que contienen mayores cantidades de Fe, Cu, K y Pb. Los bajos niveles de los metales pesados encontrados en las muestras de miel indican también que los apiarios de la provincia de Leoncio Prado se encuentran en lugares propicios para la apicultura, forneciendo miel de buena calidad.

Palabras-Claves: *Apis mellifera* L., espectrometría de absorción atómica, calidad de la miel, composición química, análisis de componentes principales.

Resumo: O objetivo deste estudo foi determinar as propriedades físico-químicas e os teores de metais pesados e de elementos traço em amostras de mel de abelha (*Apis mellifera* L.) coletadas em oito localidades da província de Leoncio Prado. As determinações físico-químicas foram a umidade, açúcares em graus Brix, pH, cinzas e condutividade elétrica. As determinações dos metais pesados e elementos traço foram realizadas por oxidação em via seca em altas temperaturas e os elementos detectados foram: Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Na, K, Cd e Pb. Com as análises dos resultados se concluiu que as amostras de mel estudados se encaixam nos valores recomendados pela legislação nacional do Peru e internacional. Com o análise de componentes principais foi possível agrupar as amostras de mel com características semelhantes, onde foi possível agrupar em cinco grupos, pH ($3,95 \pm 1,03$), açúcares ($80,02 \pm 1,03$ °Brix), umidade ($18,06 \pm 1,09\%$), cinzas ($0,19 \pm 0,13\%$) e condutividade elétrica ($298,59 \pm 30,86$ dS m⁻¹), e outros agrupamentos considerando os minerais, onde o grupo um contem amostras de mel com maior quantidade de Zn e Mg, e amostras de mel que contêm maiores quantidades de Fe, Cu, K e Pb. Os baixos níveis dos metais pesados encontrados nas amostras de mel indicam também que os apiários da província de Leoncio Prado se encontram em lugares propícios para a apicultura, fornecendo mel de boa qualidade.

Palavras-Chave: *Apis mellifera* L., espectrometria de absorção atômica, qualidade de méis, composição química, análise de componentes principais.

INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la Resolución Mercosur GMC N° 089/99 (MERCADO COMUM DO SUL, 1999), la miel es el producto alimenticio producido por las abejas melíferas a partir del néctar de las flores o de las secreciones procedentes de partes vivas de las plantas o de excreciones de insectos succionadores de plantas que quedan sobre partes vivas de plantas, que las abejas recogen, transforman, combinan con sustancias específicas propias y almacenan y dejan madurar en los panales de la colmena.

Schneiter et al. (2015) refieren que la miel de abeja puede ser considerada como una dispersión acuosa de partículas de tamaños muy diferentes, desde iones inorgánicos y azúcares en disolución y macromoléculas de proteínas en dispersión coloidal hasta granos de polen procedentes de la flora. Dentro de su composición se han identificado 181 sustancias diferentes en la miel, algunas de las cuales son de exclusividad (SCHNEITER et al., 2015).

La composición, el color y el aroma de la miel dependen principalmente de las flores, región geográfica, clima y especialmente la especie de abejas involucradas en su producción, y son también afectados por condiciones climáticas, procesamiento,

manipulación, embalaje, tipo de almacenamiento e otros factores (TORNUK et al., 2013; ESCUREDO et al., 2014).

Un mal manejo de la miel puede reducir su calidad; los factores que más influyen en ello son las altas temperaturas, el tiempo de almacenamiento y contenido de humedad superior a 21 %, los cuales ocasionan fermentaciones, formación de compuestos no deseados, pérdida de la actividad enzimática, cambio del sabor, obscurecimiento y crecimiento microbiano en la miel (ORDÓÑEZ-PEREDA et al., 2005).

Por otro lado, también se ha enfatizado la importancia de considerar el tipo de equipo con el que se procesa la miel y los contenedores en los que se envasa, como posibles responsables de contaminación de la miel con metales. El contacto de la miel con superficies de acero inoxidable durante la cosecha, proceso y/o preparación para el mercado produce contenidos altos de Cr, debido al efecto corrosivo de la acidez de la miel. De igual forma, el almacenaje de la miel en envases galvanizados es fuente de contaminación por Zn (FREDES & MONTENEGRO, 2006).

También, hay que considerar la flora de la zona, ella está expuesta al uso indiscriminado de plaguicidas y a la contaminación ambiental de este producto de la colmena, por eso, no solo contendría oligoelementos cuyas cantidades varían de una especie a otra de la planta de donde proviene, sino también puede contener trazas de otros metales como el estroncio, aluminio, hierro, manganeso y zinc y metales tóxicos como el plomo, cadmio y mercurio (GUTIÉRREZ et al., 2014).

Las buenas prácticas de manejo de la miel y la baja oportunidad comercial también repercuten en la calidad inicial del producto, la oferta del producto a un costo por debajo del costo de producción, causa una ganancia insignificante y en casos extremos hasta pérdidas, creando inconvenientes graves; por lo que el manejo debe ser el adecuado para estandarizar la calidad de la miel y sobretodo se encuentre libre de metales contaminantes.

La apicultura en el alto Huallaga se encuentra un tanto olvidada, por lo que no se tienen datos actuales de la apicultura ni de la calidad de la miel que se está produciendo y ofertando, principalmente, en las regiones de la provincia de Leoncio

Prado. Los apicultores de esa región aún no cuentan con estándares de calidad necesarios para un buen manejo de las mieles producidas.

Por eso, este trabajo tiene por objetivo determinar las propiedades físico-químicas y el contenido de metales pesados y elementos traza en la miel de abeja colectada en la provincia de Leoncio Prado para dar a conocer la calidad de las mieles comercializadas para asegurando un control de calidad del producto al consumidor final.

MATERIAL Y MÉTODOS

El presente trabajo de investigación se realizó en los Laboratorios de Bioquímica y de Análisis de Suelos de la Universidad Nacional Agraria de la Selva (Tingo María, Huánuco, Perú), situado a 660 msnm, con una temperatura promedio de 25,5 °C y humedad relativa de 80%.

Las muestras de miel de abeja *Apis mellifera* L. fueron colectadas directamente de los apiarios de la provincia de Leoncio Prado. En total, fueron analizadas 13 muestras en 8 localidades como sigue: Supte dos muestras (M1 y M5), Castillo Grande una muestra (M2), Cayumba dos muestras (M3 y M4), Hermilio Valdizán una muestra (M6), Naranjillo tres muestras (M7, M10 y M11), Bella Alta y Rupa-Rupa una muestra cada uno (M8 y M9, respectivamente) y del apiario de la Universidad Nacional Agraria de la Selva dos muestras (M12 y M13).

Inmediatamente después de la colecta de las mieles se evaluó la presencia de defectos en los envases listos para comercializar según lo indicado por el Proyecto de Reglamento del Decreto Legislativo Peruano N° 1222 (PERÚ, 2016) e por el Codex Alimentarius (FAO/OMS, 2005), los cuales comprenden: Limpieza del envase, apariencia externa, efervescencia, residuos de abejas, residuos de cera.

Muestras de los envases colectados fueron acondicionadas en envases de vidrio con capacidad de 296 ml, previamente higienizados y etiquetados. Las muestras fueron analizadas tan pronto como fue posible como previsto por Bianchi (1990), caso contrario, las muestras fueron almacenadas por cierto tiempo en temperatura no menor de 10 °C.

La obtención de las muestras para los análisis se realizó como lo indica por Bianchi (1990), mediante una pipeta inocua o en algunos casos usando una espátula de acero inoxidable, esto según la consistencia de la miel.

La humedad en porcentaje fue determinado mediante la relación de los grados Brix ($^{\circ}$ Brix) de la miel de acuerdo con la Tabla presentada por *Canadian Food Inspection Agency* (2012). Los datos de esta relación fueron ajustados a la regresión lineal resultando la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$\text{Humedad (\%)} = 95.175 - 0.96 \text{ } ^{\circ}\text{Brix} \quad R^2 = 0.999 \quad (1)$$

La lectura de los grados Brix se realizó empleando un refractómetro ABBE a 20 $^{\circ}$ C. La determinación del pH de las muestras de miel fue realizada utilizando el método 962.19 descrito por la *Association of Official Agricultural Chemists* (AOAC, 2000) en la que se disolvieron 10 g de miel en 75 mL en agua destilada en matraces de 250 mL y el pH medido a través de un potenciómetro (HANNA HI 5522, China).

Las cenizas contenidas en las muestras de miel fueron cuantificadas por medio del método 930.181 de la AOAC (2000) en el que se aumenta el tiempo de combustión a 16 h.

Se utilizó un conductímetro HORIBA (D-24E) con electrodo de inmersión de platino, a 20 $^{\circ}$ C. Para el análisis, se utilizó una muestra de miel homogeneizada y fundida, libre de impurezas, preparando con ella una solución de 20 g de miel anhidra en 100 mL de agua destilada. Se leyó la conductividad eléctrica en dS m^{-1} , sumergiendo el electrodo en 40 mL de la solución de miel (ABADIO FINCO et al., 2010).

La determinación de metales pesados y elementos traza fue realizada por oxidación en vía seca a altas temperaturas. Cada muestra de 5 g de miel contenida en un crisol de porcelana fue secada a 100 $^{\circ}$ C hasta peso constante y luego combustionada a 600 $^{\circ}$ C durante 16 h (adaptado del método 920.181 de la AOAC, 2000). Se adicionó 3 ml de HNO_3 , seguido de evaporación del ácido sobre una plancha metálica calentada eléctricamente a 100-120 $^{\circ}$ C. Se adicionó luego 5 mL de HCl y se completó con agua destilada a 10 mL en un matraz aforado (dilución 1:2). Las evaluaciones fueran realizadas en triplicado. Se hicieron dos blancos por determinación, tratados de la misma manera que las muestras de miel. Para cada muestra de miel se determinaron las

concentraciones de Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Na, K, Cd, y Pb. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Absorción Atómica marca VARIAN, modelo ApectrAA 55B. Los límites de detección para Cd fueron 0.03 y 0.02 para Pb.

Los promedios de tres repeticiones \pm desvíos estándar de los resultados de los análisis fisicoquímicos de las muestras de mieles fueron calculados según Lunet et al. (2006) y presentados en forma de tabla.

A fin de comparar los resultados y facilitar la mejor visualización de los resultados de los análisis físico-químicos y de la composición de minerales y elementos traza de las mieles, fue utilizado el método multivariado de análisis de componentes principales (ACP).

Los análisis estadísticos fueron hechos usando el programa *Statistica for Windows* versión 8.0 de la *StatSoft* (STATSOFT, 2007).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los envases de miel de donde se extrajeron las muestras cumplen con lo establecido en el Art. 20 (inocuidad de los envases en contacto con alimentos) del Proyecto de Reglamento del Decreto Legislativo Peruano N° 1222 (PERÚ, 2016). La evaluación externa demuestra que se trata de envases que se muestran limpios y ligeramente limpios como se indica en la Tabla 1. Además, las observaciones visuales realizadas en los envases señalaron la ausencia de efervescencia (es decir, la presencia burbujas de aire en la miel o gases de supuesta fermentación) y residuos de ceras, pero con ligera presencia de residuos de insectos, por lo tanto, los envases conteniendo las muestras de miel colectados en el presente estudio cumplen con el art. 145 del Reglamento del Código Sanitario de los Alimentos de la FAO/OMS (2005). Los defectos encontrados en algunos envases probablemente se deben a un mal manejo de la miel una vez colectada y que esto disminuiría la calidad como producto para el consumo que representa un factor muy importante de calidad (BIANCHI, 1990).

TABLA 1 - Aspecto externo de los envases que contienen la miel de abeja colectadas en diferentes localidades de la provincia de Leoncio Prado (Huánuco-Perú).

Características	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13
Limpieza	++	+	+	+	++	+	+	+	+	++	+	++	++
Fermentación	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Partes de Insectos	+	++	+	+	+	+	++	+	++	+	+	++	+
Ceras	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+ =Ausencia, ++ = ligera. M1 = Supte (Vista Alegre), M2 = Castillo Grande, M3 = Cayumba (Mendoza), M4 = Cayumba, M5 = Supte, M6 = Hermilio Valdizan, M7 = Naranjillo1, M8 = Bella Alta, M9 = Rupa Rupa, M10 = Naranjillo2, M11 = Naranjillo3, M12 = UNAS, M13 = UNAS.

Organización: Los autores, 2019.

La Tabla 2 contiene los datos (promedio y las desviaciones estándar) de los análisis físico-químicos realizados en las 13 muestras de miel colectadas en la provincia de Leoncio Prado. Bogo et al. (2017) refieren que la miel tiene la propiedad de ser higroscópica, absorbiendo fácilmente el agua, que depende de las condiciones de almacenamiento y de manejo y, aún, de la región donde la miel fue colectada. Según el reglamento técnico Mercosul de identidad y calidad de la miel Resolución n° 89/99 (MERCADO COMUM DO SUL, 1999), el porcentaje de humedad permitido en la miel no debe ser superior a 20 g por 100 g de muestra. Además de interferir en la viscosidad, humedades mayores de 20% favorecen la fermentación de la miel, llevándola a la deterioración (CRANE, 1985). Todas las muestras analizadas presentaron valores debajo de lo establecido por la legislación, presentando un mínimo y un máximo de 13.02 y 19.3% para las muestras M9 y M12, respectivamente.

Los minerales se presentan en cantidad mínima en las mieles, pero están incluidos entre los componentes que pueden modificar su color (SILVA et al., 2006). El porcentaje máximo de cenizas permitido en la miel, según la Resolución n° 89/99 (MERCADO COMUM DO SUL, 1999), es de 0.6 gramos por 100 gramos, valores superiores caracterizan la miel como mielada. De acuerdo con esta clasificación del producto apícola, todas las muestras analizadas presentaron valores de acuerdo con la legislación presentando un mínimo y un máximo de 0.04 y 0.34%, para las muestras M2 y M10, respectivamente.

TABLA 2 - Análisis físico-químicos de las muestras de miel colectados en diferentes regiones de la Provincia de Leoncio Prado (Huánuco-Perú)*.

Muestra	Humedad (%)	Cenizas (%)	pH	°Brix	Conductividad (dS m ⁻¹)
M1	13.51±0.01	0.17±0.00	3.4±0.01	85.07±3.19	107.60±0.17
M2	13.55±0.01	0.04±0.00	3.4±0.01	85.03±0.06	169.43±0.12
M3	13.89±0.01	0.15±0.00	3.4±0.01	84.67±0.06	158.80±1.73
M4	14.51±0.06	0.24±0.00	3.7±0.06	84.03±0.32	255.07±0.12
M5	14.70±0.00	0.13±0.00	3.2±0.01	83.83±0.06	97.50±0.30
M6	14.32±0.00	0.20±0.00	3.4±0.01	84.23±0.06	221.67±2.89
M7	14.85±0.06	0.13±0.00	3.3±0.01	83.67±0.06	170.23±0.12
M8	15.37±0.02	0.14±0.00	3.6±0.01	83.13±0.06	289.33±0.58
M9	13.48±0.06	0.19±0.00	3.9±0.01	85.10±0.17	180.00±0.00
M10	18.09±0.00	0.34±0.00	4.6±0.01	80.30±0.12	334.03±0.06
M11	15.14±0.17	0.08±0.00	3.6±0.01	83.37±0.06	174.53±0.46
M12	19.46±0.17	0.14±0.00	3.6±0.01	78.87±0.12	284.07±0.12
M13	17.58±0.12	0.09±0.00	3.6±0.01	80.83±0.06	277.67±1.15

* Promedio±desvío estándar de tres repeticiones. M1 = Supte (Vista Alegre), M2 = Castillo Grande, M3 = Cayumba (Mendoza), M4 = Cayumba, M5 = Supte, M6 = Hermilio Valdizan, M7 = Naranjillo1, M8 = Bella Alta, M9 = Rupa Rupa, M10 = Naranjillo2, M11 = Naranjillo3, M12 = UNAS, M13 = UNAS. Organización: Los autores, 2019.

Todas las muestras analizadas tuvieron bajo pH variando entre 3.18 y 4.57 (Tabla 2), considerando que el Codex Alimentarius (FAO/OMS, 2005) establece límites de pH de 3.40-6.10. Las muestras de miel estudiadas en el presente trabajo se encuentran dentro de los límites establecido por el Codex Alimentarius (FAO/OMS, 2005), indicando que las muestras de miel colectadas en las diferentes localidades de la provincia de Leoncio Prado no presentan indicios de fermentación o de adulteración del producto melífero.

La lectura de los grados Brix se encuentran en la Tabla 2, en la cual se puede observar que las muestras de miel colectadas en la provincia de Leoncio Prado presentan valores por encima del mínimo recomendado por la AOAC (2000) de 75 °Brix. La muestra de la región de la UNAS (M12) tiene el menor valor (78.87 °Brix) y la muestra de la región de Rupa Rupa (M9) tiene el mayor valor (85.10 °Brix). Estas observaciones quieren decir que todas las mieles colectadas en la provincia de Leoncio Prado cumplen con la especificación requerida existiendo la posibilidad de ser materia prima para procesos industriales de alimentos.

En la Tabla 2 se muestran los valores de conductividad eléctrica de las muestras de miel estudiadas. La conductividad eléctrica de estas muestras varió entre 97.50 y 334.03 dS m⁻¹. La conductividad eléctrica de la miel depende de la concentración de los ácidos orgánicos y de las sales minerales, además de las proteínas y de algunas otras sustancias (CRANE, 1985; ANTHONY & BALASURIYA, 2016). Esta medida física aún no está siendo exigida por la legislación Peruana, así mismo, los valores de la conductividad eléctrica de la miel del presente trabajo están en el rango de resultados (24-39.2 dS m⁻¹) presentados por Abadio Finco et al. (2010) y Morais et al. (2010) de muestras de miel colectadas en localidades del sur del estado de Tocantins (Brasil) y de Santa Helena y Terra Roxa en Paraná (Brasil), indicando que muestras de miel de una misma localidad o de diferentes áreas apícolas presentan diferentes composiciones químicas que inducen al aumento o disminución del valor de la conductividad eléctrica según la concentración de iones inorgánicos, aminoácidos y de ácidos orgánicos de la miel (CRANE, 1985).

Desconsiderando los valores del contenido de cenizas y de conductividad eléctrica de las muestras M4, M6, M10, M11 y M12, el contenido de cenizas de las demás muestras de miel correlacionase con su correspondiente valor de conductividad eléctrica, presentando un valor de coeficiente de correlación igual a 0.916 ($p = 0.001$).

De un modo general, por la Tabla 2 se pudo reparar que la muestra M12 colectada en la localidad de la UNAS se muestra más húmeda (19.46%), en cuanto que la muestra M10 colectada en la localidad de Naranjillo contiene los mayores valores de cenizas (0.34%), pH (4.6) y conductividad eléctrica (334.03ds m⁻¹). Las demás muestras se caracterizan por contener mayores valores de grados Brix entre 83.37-85.10 °Brix.

Como se puede notar en la Tabla 2 las diferencias de la composición físico-química son mínimas entre las muestras, por lo que hay que aplicar otra herramienta estadística para poder agrupar muestras con propiedades semejantes, por eso, se optó en aplicar un análisis de componentes principales (ACP), con el objetivo de agrupar las muestras con propiedades físico-químicos semejantes. En el APC que es una herramienta estadística usada para analizar un pequeño número de combinaciones lineares, los componentes principales (CP) son un conjunto de variables que detienen el

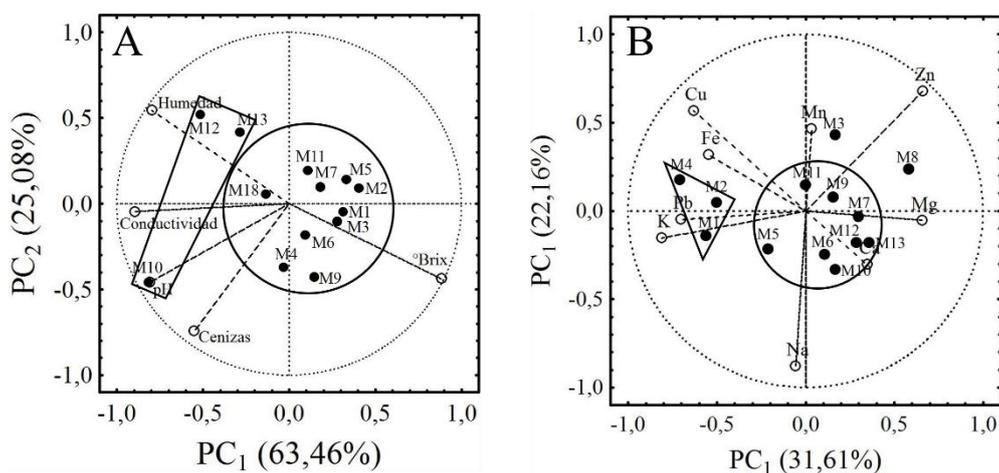
máximo de información de las variables originales cuando posible (MUTIHAC & MUTIHAC, 2008).

En la representación gráfica del ACP de la Figura 1A, cada eje explica un porcentaje de la variación total que existe entre las muestras. El primer eje explica la mayor parte de la variabilidad entre las muestras ($CP_1 = 63.46\%$), seguido por el segundo eje ($CP_2 = 25.08\%$), que juntos representan 88.54% de la variación de los resultados. El restante de la variación (11.46%) fue debido a otros componentes principales, que no fueron presentados por el hecho que los primeros componentes principales explicaron más 80% de la variación de los resultados (YASUMURA et al., 2012).

El gráfico de los scores de la Figura 1A muestra los dos primeros componentes principales. Los scores son las proyecciones de los objetos originales en el espacio de los componentes principales (puntos negros), o sea, son las nuevas coordenadas de los objetos en las nuevas variables que son los CPs. Cuando los scores están próximos entre sí, significa que son similares en relación a los atributos juzgados, pero cuando estos están distantes uno de los otros, presentan grandes diferencias. Considerando esos aspectos, se nota que hay dos grupos con estándares de propiedades físico-químicos distintos, marcados por las localizaciones definidas por figuras geométricas en el gráfico. En esta figura se observa que las muestras M10, M12 y M13 están aisladas de las muestras agrupadas en círculo, corroborando con los datos obtenidos por Galhardo (2018) que observó comportamiento similar.

Las mieles de estas muestras se caracterizan, en promedio, por contener mayor cantidad de agua y cenizas, por ser menos ácidos (mayor pH) y, consecuentemente, por presentar mayor conductividad eléctrica y menor grado Brix, con valores de $18.06 \pm 1.09\%$, $0.19 \pm 0.13\%$, 3.95 ± 1.03 , $298.59 \pm 30.86 \text{ dS m}^{-1}$ y $80.02 \pm 1.03^\circ \text{ Brix}$, respectivamente. En cuanto que las demás muestras presentaron mieles con las siguientes características: $14.41 \pm 0.96\%$ de humedad, $0.15 \pm 0.06\%$ de cenizas, pH igual a 3.48 ± 0.21 , $182.42 \pm 59.63 \text{ dS m}^{-1}$ de conductividad eléctrica y $84.21 \pm 0.73^\circ \text{ Brix}$.

FIGURA 1 - Análisis de Componentes Principales de los resultados: A) análisis físico-química e B) metales pesados y elementos traza de las mieles colectadas en 13 diferentes regiones de la provincia de Leoncio Prado (Huánuco-Perú).



Organización: Los autores, 2019.

La presencia de los metales en la miel puede poner en peligro la salud de los consumidores humanos. Estos metales pueden provenir de fuentes externas, como industrias de fundición, emisiones de las fábricas, procesos de metalurgia no ferrosa, emisiones de gasolina con plomo en las carreteras, entre otros; procedimientos incorrectos durante las etapas de producción y de conservación de la miel, así como productos agroquímicos tales como abonos que contienen cadmio (Cd) y/o mercurio (Hg) (PISANI et al., 2008). En la Tabla 3 se muestra los metales pesados y elementos traza de las 13 muestras de miel colectadas en diferentes localidades de la provincia de Leoncio Prado.

Como se puede ver en la Tabla 4 los valores promedios encontrados variaron entre las muestras de 0,846-1,876 mg kg⁻¹ para Ca, 0,169-0,459 mg kg⁻¹ para Mg, 1,031-6,831 mg kg⁻¹ para Fe, 0,661-5,636 mg kg⁻¹ para Zn, 0,996-2,508 mg kg⁻¹ para Cu, 0,067-0,663 mg kg⁻¹ para Mn, 0,447-1,129 mg kg⁻¹ para Na, 0,065-0,898 mg kg⁻¹ para K y 0,247-0,524 mg kg⁻¹ para Pb. También se puede observar que muestras de miel de una misma localidad como M1 y M5 de Supte, M3 y M4 de Cayumba, M7, M10 y M11 de Naranjillo y M12 y M13 de la UNAS presentan diferencias en su contenido de minerales, principalmente en hierro, zinc, cobre y potasio, este hecho puede ser

explicado debido a la rápida absorción de los minerales presentes en el suelo por las plantas que florecen en esas regiones.

TABLA 4 - Metales pesados y elementos traza (en mg kg⁻¹) de las mieles colectadas en 13 diferentes localidades de la provincia de Leoncio Prado (Huánuco-Perú).

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13
Ca	1.57 7	1.59 9	1.31 9	0.84 6	1.27 5	1.87 6	1.02 8	1.81 6	1.45 5	1.34 8	0.89 6	1.49 1	1.80 5
Mg	0.30 0	0.22 6	0.34	0.16 9	0.24 0	0.27 3	0.24 8	0.45 9	0.25 8	0.38 6	0.18 3	0.31 3	0.34 5
Fe	6.79 1	6.83 1	6.15	3.46 5	2.22 8	1.03 1	1.45 0	1.58 2	3.17 9	1.93 9	2.80 6	3.71 7	3.13 7
Zn	0.66 1	0.88 2	5.63 6	0.88 7	1.12 8	1.15 0	2.62 4	4.35 4	2.58 7	1.58 5	2.27 3	2.10 2	2.19 9
Cu	1.53 6	2.25 6	1.68 9	2.50 8	1.31 8	1.39 5	1.45 0	1.58 7	1.64 9	1.14 6	1.59 5	0.99 6	1.52 1
Mn	0.22 4	0.26 4	0.23 2	0.44 9	0.38 8	0.17 0	0.21 6	0.66 3	0.56 7	0.15 3	0.20 2	0.06 7	0.23 7
Na	0.85 1	0.86 4	0.44 7	0.78 9	1.04 4	0.88 9	0.89 1	0.64 7	0.92 6	1.12 9	0.60 5	0.86 9	1.04 6
K	0.89 8	0.39 8	0.22 8	0.50 4	0.47 3	0.40 3	0.08 3	0.07 9	0.06 5	0.13 8	0.11 3	0.09 8	0.09 3
Pb	0.50 1	0.45 9	0.41 1	0.52 4	0.47 6	0.36 5	0.24 7	0.38 6	0.36 1	0.50 4	0.33 2	0.35 3	0.30 2

M1 = Supte (Vista Alegre), M2 = Castillo Grande, M3 = Cayumba (Mendoza), M4 = Cayumba, M5 = Supte, M6 = Hermilio Valdizan, M7 = Naranjillo1, M8 = Bella Alta, M9 = Rupa Rupa, M10 = Naranjillo2, M11 = Naranjillo3, M12 = UNAS, M13 = UNAS.

Organización: Los autores, 2019.

En el gráfico de análisis de componentes principales de la Figura 1B muestra los escores de los primeros componentes principales determinados de conjunto de datos de los contenidos de metales pesados y trazas de las mieles colectadas en las diferentes regiones de la provincia de Leoncio Prado. El gráfico muestra cuatro grupos con estándares de elementos químicos distintos, marcados por las localizaciones definidas por figuras geométricas.

Las muestras M3 y M8 aisladas de las muestras agrupadas se caracterizan por tener mayor cantidad de zinc (5.636 mg kg⁻¹) y magnesio (0.459 mg kg⁻¹), respectivamente. Las muestras agrupadas en la figura triangular (M1, M2 y M4) se caracterizan por contener los mayores promedios de fierro, cobre, potasio y plomo (para Fe, Cu, K y Pb entre 3.465 y 6.831 mg kg⁻¹, 1.536 y 2.508 mg kg⁻¹, 0.398 y 0.898 mg kg⁻¹ y 0.459 y 0.524 mg kg⁻¹, respectivamente). Las muestras dentro del círculo de

agrupan por contener valores intermediarios de los metales pesados e traza determinados.

De acuerdo con los resultados del análisis físico-químico y de minerales y elementos traza se puede concluir que las diferentes mieles colectadas en las regiones de la provincia de Leoncio Prado es un producto muy complejo, presentando grande variación en su composición química dependiendo de la flora de la región, condiciones climáticas y composición química de los suelos donde la miel fue producida. En la literatura nacional y extranjera también se encuentra diferentes composiciones química de las mieles producidas y con valores diferentes a los encontrados en el presente estudio. Tal hecho puede haber ocurrido principalmente por la diferencia en el suelo en que las mieles fueron producidas (TORREZAN, 2008), tal como lo muestran los autores citados a seguir.

Bhalchandra & Baviskar (2015) en mieles de *Apis dorsata* de diferentes localizaciones de Paithan Taluka (India) determinaron las concentraciones de minerales esenciales (Ca, Cu, Cr, Co, Fe, Mn, Ag y Zn con valores de 4.629, 0.008, 0.056, 0.042, 1.011, 0.078, 0.175 y 0.373 mg kg⁻¹, respectivamente) y tóxicos (As, Cd, Pb, Hg and Ni con valores de 0.319, 0.009, 0.002, 0.491 y 0.011 mg kg⁻¹, respectivamente) obteniendo resultados que mostraron que esas miles presentaron altos contenidos de calcio y hierro y menores valores de cobre. Los autores aún refieren que los valores de los minerales investigados estaban dentro de los rangos de valores recomendado para el consumo humano por el Codex Alimentarius (2005).

Aghamirlou et al. (2015) determinaron las concentraciones de algunos metales en la miel iraní y observaron que en estas mieles se concentra más zinc (1.482 mg kg⁻¹). Observaron también que algunos metales tenían concentraciones más altas en una región debido a la existencia de más industrias que las demás regiones estudiadas. La concentración más alta de plomo fue de 0.935 mg kg⁻¹ en el este de Irán y la más baja fue de 0.205 mg kg⁻¹ en la región sur. Así mismo, las mieles estudiadas presentaron concentraciones de metales comparables con los límites recomendados para la alimentación humana.

Altun et al. (2017) detectaron los niveles de 13 elementos en muestras de miel unifloral y multifloral de las regiones sur y este de Turquía. Los minerales más abundantes detectados fueron K, Na y Ca con un rango de 1.18-268 ppm, 0.57-13.1 ppm y 0.77-4.5 ppm, respectivamente. Zn y Cu fueron los oligoelementos más abundantes, mientras que Pb, Cd, Ni y Cr fueron los metales pesados más bajos en las muestras de miel examinadas.

Díaz et al. (2018) determinar el contenido de macroelementos (Na, K, Ca, Mg), elementos traza esenciales y no esenciales (Fe, Cu, Zn, Cr, Mn, Mo, Co, B, Ba, Ni, Sr, V, Li) y metales tóxicos (Al, Cd, Pb) en mieles comerciales adquiridas en grandes superficies de la isla de Tenerife (Islas Canarias, España) para evaluar el aporte nutricional y el riesgo toxicológico teniendo en cuenta los valores de ingesta recomendada y máxima, respectivamente. Estos autores concluyeron que el K (879 mg kg⁻¹ peso húmedo) es el macroelemento que más destaca. Mientras que, de los elementos traza, es notable el nivel de B (3.56 mg kg⁻¹) y Mn (3.00 mg kg⁻¹). El Al (2.96 mg kg⁻¹) es el metal tóxico que destaca, seguido de Pb (0.04 mg kg⁻¹) y Cd (0.003 mg kg⁻¹).

Ezeh et al. (2018) determinaron la concentración de ocho metales y traza en muestras de miel producidas dentro das ciudades de Nsukka y Enugu. El contenido de estos metales y traza estuvieron dentro de los límites permisibles por la OMS. Las concentraciones promedias encontradas en la miel dentro de la ciudad de Nsukka fueron 163.47, 90.74, 58.11, 40.06, 6.67, 0.175, 0.088 y 0.046 µg g⁻¹ para K, Na, Cu, Zn, Cr, Pb, Cd y Hg, respectivamente. Las muestras de miel encontrada dentro de la ciudad de Enugu presentaron Cu, Zn, Cr, Pb, Hg y Cd con valores de 136.05, 72.82, 45.57, 37.11, 5.40, 0.35, 0.163 y 0.130 µg g⁻¹, respectivamente.

CONCLUSION

De acuerdo con los resultados de los análisis físico-químicas y de minerales y elementos traza de las 13 muestras de miel colectadas en las ocho localidades de la provincia de Leoncio Prado se puede concluir que la miel producida en estas regiones es

un producto muy complejo, presentando grande variación en sus características físico-químicas. Estas características se encuadran en los valores máximos recomendados por la legislación nacional e internacional vigentes. Sin embargo, un número representativo de muestras individuales presenta resultados divergentes como el caso de la correlación entre la conductividad eléctrica y el contenido de cenizas, demuestra la necesidad de transferencia de tecnología, la asistencia de los órganos gubernamentales para mejorar la calidad de la miel, pues la misma tiene el rango de los parámetros en el mundo todo.

Con el análisis de componentes principales fue posible agrupar las muestras de miel con características semejantes, donde fue posible agrupar en cinco grupos, pH (3.95 ± 1.03), azúcares (80.02 ± 1.03 °Brix) humedad ($18.06 \pm 1.09\%$), cenizas ($0.19 \pm 0.13\%$) y conductividad eléctrica (298.59 ± 30.86 dS m⁻¹), y otro agrupamiento considerando los minerales, donde el grupo uno contiene muestras de miel con mayor cantidad de Zn, Mg y muestras de miel que contienen mayores cantidades de Fe, Cu, K y Pb.

Os baixos níveis dos metais pesados indicam também que as regiões de coleta dos méis apresentam baixos níveis desses elementos químicos que podem prejudicar a qualidade do mel produzido na província de Leoncio Prado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional Agraria de la Selva (UNAS) de Tingo María (Huánuco-Perú) y al Programa de Concesión de Bolsa de Incentivo al Investigador (BIP) de la Universidad Estatal de Goiás (UEG).

REFERENCIAS

ABADIO FINCO, F.D.B.; MOURA, L.L.; SILVA, I.G. Propriedades físicas e químicas do mel de *Apis mellifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 3, p. 706-712, 2010.

AGHAMIRLOU, A.M.; KHADEM, M.; RAHMANI, A.; SADEGHIAN, M.; MAHVI, A.H.; AKBARZADEH, A.; NAZMARA, S. Heavy metals determination in honey

samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, Cham, v. 13, n. 39, p. 1-8, 2015.

ALTUN, S.K.; DINÇ, H.; PAKSOY, N.; TEMAMOĞULLARI, F.K.; SAVRUNLU, M. Analyses of mineral content and heavy metal of honey samples from South and East Region of Turkey by using ICP-MS. **International Journal of Analytical Chemistry**, London, v. 2017, n. ID 6391454, p. 1-6, 2017.

ANTHONY, C.R.M.; BALASURIYA, D.N. Electronic honey quality analyser. **Engineer**, Colombo, v. 49, n. 3, p. 41-47, 2016.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 17th ed., Gaithersburg, Gaithersburg, MD, USA: AOAC, 2000.

BHALCHANDRA, W.; BAVISKAR, R.K. Essential and toxic trace metals in raw honey of *Apis dorsata* harvested from different locations of Paithan Taluka of Aurangabad district. **The Ecoscan. An International Quarterly Journal of Environmental Sciences**, Morabadi, v. 4, p. 1-6, 2015.

BIANCHI, E.M. **Control de calidad de la miel y cera. Boletín de servicios agrícolas de la FAO. 68/3**. Roma: FAO, 1990. 69p.

BOGO, S.; SANTIN, N.C.; FRIGHETTO, M. Avaliação das características físico-químicas do mel comercializado nos municípios de Fraiburgo e Videira, SC. **Unoesc & Ciência-ACBS**, Joaçaba, v. 8, n. 2, p. 109-116, 2017.

CANADIAN FOOD INSPECTION AGENCY. **Honey product inspection manual: Grade verification**. Cap. 5, Ottawa: Minister of Health, 2012. 14 p. Disponível em: <http://www.inspection.gc.ca/DAM/DAM-food-aliments/STAGING/text-texte/honey_manual_chapter5_-1385736657998_eng.pdf>. Acesso em: 02 jan. 2019.

CRANE, E. **O livro do mel**. 2. ed. São Paulo: Nobel, 1985. 226p.

DÍAZ, S.; PAZ, S.; RUBIO, C.; GUTIÉRREZ, A.J.; GONZÁLEZ-WELLER, D.; REVERT, C.; HARDISSON, A. Contenido de macroelementos, elementos traza y metales tóxicos en mieles comerciales. **Journal of Negative & No Positive Results**, Madrid, v. 3, n. 10, p. 753-767, 2018.

ESCUREDO, O.; DOBRE, I.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M.; SEIJO, M.C. Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon. **Food Chemistry**, London, v. 149, p. 84-90, 2014.

EZEH, E.; OKEKE, O.; OZUAH, A.C.; NWOYE, B. Comparative assessment of the heavy and trace metal levels in honey produced within Nsukka and Enugu metropolis. **Food and Public Health**, Rosemead, v. 8, n. 2, p. 42-46, 2018.

FAO/OMS. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación/Organización Mundial de la Salud. **Codex Alimentarius. Alimentos producidos orgánicamente**. 2ª ed., Roma: FAO/OMS, 2005. 74 p.

FREDES, C.; MONTENEGRO, G. Contenido de metales pesados y otros elementos traza en mieles de abeja en Chile. **Ciencia e Investigación Agraria**, Santiago de Chile, v. 33, n. 1, p. 57-66, 2006.

GALHARDO, D. **Caracterização físico-química, microbiológica, compostos bioativos de mel de *Apis mellifera* L. do oeste do Paraná, Sul do Brasil**. 2018. 71f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon.

GUTIÉRREZ P, L.V.; BONIVE, F.T.; PAZ P, L.A.; VIELMA, J.R.; CARRERO, P.E.; DELGADO C, Y.J.; CERINZA, J.P.; VIT, P. Uso del polen apícola como bioindicador ambiental en la determinación de plomo en el municipio Antonio Pinto Salinas, del estado Mérida-Venezuela. **Revista del Instituto Nacional de Higiene Rafael Rangel**, Caracas, v. 45, n. 1, p. 191-210, 2014.

LUNET, N.; SEVERO, M.; BARROS, H. Desvio padrão ou erro padrão. **Arquivos de medicina**, Curitiba, v. 20, n. 1 e 2, p. 55-59, 2006.

MERCADO COMUM DO SUL, MERCOSUL. (1999). Dispõe o Regulamento Técnico MERCOSUL de Identidade e Qualidade do Mel. Resolução n. 089/99. Montevideo: Grupo de Mercado Comum – GMC, 1999.

MORAES, F.J.; GARCIA, R.C.; VASCONCELOS, E.; CAMARGO, S.C.; PIRES, B.G.; HARTLEBEN, A.M.; LIESENFELD, F.; PEREIRA, D.J.; MITTANCK, E.S.; GIASSON, J.; GREMASCHI, J.R. Caracterização físico-química de amostras de mel de abelha africanizada dos municípios de Santa Helena e Terra Roxa (PR). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 66, n. 4, p. 1269-1275, 2014.

MUTIHAC, L.; MUTIHAC, R. Mining in chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 612, n. 1, p. 1–18, 2008.

ORDÓÑEZ-PEREDA, J.A.; RODRÍGUEZ, M.I.C.; ÁLVAREZ, L.F.; SANZ, M.L.G.; MINGUILLÓN, G.D.G.F.; PERALES, L.H.; CORTECERO, M.D.S. **Tecnología de Alimentos - Alimentos de Origen Animal**. Porto Alegre: Artmed, 2005. v. 2, 279 p.

PERÚ, Ministerio de Salud. (2016). Disponen la publicación del Proyecto de Reglamento del Decreto Legislativo N° 1222, que optimiza los procedimientos administrativos y fortalece el control sanitario y la inocuidad de los alimentos industrializados y productos pesqueros y acuícolas, en el portal institucional del Ministerio de Salud (Resolución ministerial N° 491-2016/MINSA, de 13 de julio de 2016). Diario Oficial El Peruano.

PISANI, A.; PROTANO, G.; RICCOBONO, F. Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). **Food Chemistry**, London, v. 107, n. 4, p. 1553-1560, 2008.

SCHNEITER, E.; HAAG, M.; YURKIV, G. **Miel: Beneficios, propiedades y usos**. San Martín: INTI, 2015. 14 p.

SILVA, R.A.; MAIA, G.A.; SOUSA, P.H.M.; COSTA, J.M.C. Composição e propriedades terapêuticas do mel de abelha. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 17, n. 1, p. 113-120, 2006.

STATSOFT. **Electronic Statistics Program**. Tulsa: StatSoft, 2007.

TORNUK, F.; KARAMAN, S.; OZTURK, I.; TOKER, O.S.; TASTEMUR, B.; SAGDIC, O.; DOGAN, M.; KAYACIER, A. Quality characterization of artisanal and retail Turkish blossom honeys: Determination of physicochemical, microbiological, bioactive properties and aroma profile. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 46, p. 124–131, 2013.

TORREZAN, M.A. **Minerais essenciais em méis**. 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

YASUMURA, P.K.; D'ALMEIDA, M.L.O.; PARK, S.W. Multivariate statistical evaluation of physical properties of pulps refined in a PFI mill. **Revista o Papel**, São Paulo, v. 73, n. 3, p. 59–65, 2012.