

EVALUACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y OTROS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS EN MIELES MONOFLORES DE LOTUS Y EUCALIPTO

COLOSIMO, Julieta; GALETTI, Valeria.

CIDTA – UTN FRRo – Zeballos 1341 – S2000BUN Rosario

Tel.: 54 341 4484909 – e-mail: juli_colosimo@hotmail.com

RESUMEN

La miel puede considerarse un conductor eléctrico secundario, ya que contiene sales minerales, ácidos orgánicos y aminoácidos, que le confieren esta propiedad. La conductividad es uno de los parámetros de calidad más útiles y ha sido recientemente incluido en los estándares internacionales de calidad de miel. El objetivo de este trabajo fue evaluar la conductividad eléctrica de la miel, en relación al color y al contenido de cenizas y de metales de transición, con el propósito de utilizar este parámetro para el control de calidad de las mieles en estudio, ya que puede determinarse con un método más rápido y confiable que los otros parámetros mencionados. En 19 muestras de miel se determinó la conductividad eléctrica de acuerdo a IRAM 15945; cenizas según AOAC 920.181; Fe, Zn y Cu por el método AOAC 969.32 y color, mediante un colorímetro Hanna. Los valores de conductividad eléctrica se encontraron entre 157.1 y 694.0 dS/m; las cenizas, entre 0.03 y 0.28 g/100g de miel; Zn = 5.6 ± 6.8 mg/kg de miel, Fe = 6.7 ± 4.0 mg/kg de miel y Cu = 0.3 ± 0.2 mg/kg de miel. El rango de colores varió entre 1 y 63 mm Pfund. Se observó correlación ($r^2=0.74$) entre la conductividad y el color. En cambio, no se encontraron correlaciones entre conductividad eléctrica, cenizas o los metales de transición analizados. Los resultados indicarían que la conductividad eléctrica de la miel es función de varios factores complementarios. Resulta necesario continuar con las determinaciones de cada parámetro y ampliar el número de muestras, para seguir estudiando estos comportamientos.

Palabras clave: miel, conductividad eléctrica, color, Cu, Fe, Zn

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el consumo de productos alimenticios ha experimentado una serie de cambios importantes. Uno de ellos es la información que el consumidor demanda sobre su calidad, valor nutritivo y características sensoriales, lo que aumenta las exigencias en los controles de los productos alimenticios, destinados al comercio (Nascel, 2011).

La miel, como todo alimento, no escapa a esta demanda. Es frecuente encontrar información nutricional sobre este producto, junto a descripciones sensoriales según su origen floral. Recientemente, se ha incluido la determinación de la conductividad eléctrica dentro de los estándares internacionales de control de calidad de la miel, por constituir un método rápido y sencillo. Durante mucho tiempo, el contenido de minerales se ha determinado mediante el ensayo de cenizas por calcinación. Sin embargo, este método es muy inexacto puesto que el peso del crisol que se utiliza, es mucho mayor que el de las cenizas resultantes de la calcinación de la muestra. Además este procedimiento requiere un considerable tiempo de manipulación de la muestra, hasta la determinación definitiva. Varios autores han propuesto la sustitución de este método por la medida de la conductividad eléctrica, de evaluación más rápida y sencilla, como parámetro indicador de la calidad de mieles (Persano Oddo y Piro, 2004).

La miel puede considerarse un conductor eléctrico secundario, ya que contiene sales minerales, ácidos orgánicos y aminoácidos, que le confieren esta propiedad. La conductividad eléctrica está relacionada con el contenido de minerales y también con el color, ya que algunas sales minerales pueden contribuir con este parámetro.

La variedad de composición de la miel se refleja en su contenido de minerales, que guarda relación con el tipo de miel, con la presencia de polen y de sólidos insolubles. El contenido total de minerales puede ser muy variable, con valores inferiores a 0,1g/100g para mieles de origen floral y mayores a 1g/100g para mieles de mielada (Díaz Hara y col., 1998). La composición final de elementos minerales en la miel está condicionada por el origen botánico, las condiciones del suelo, el clima y las distintas técnicas de extracción y conservación, que podrían incorporarlos como contaminantes. Los minerales presentes en la miel pueden entonces provenir de fuentes naturales (suelo, plantas) o antropogénicas (Hernández y col., 2005). Se les atribuye un alto valor biológico, al encontrarse en forma de sales fácilmente asimilables por el organismo (Bogdanov y col., 2007).

El objetivo de este trabajo fue determinar la conductividad eléctrica en mieles monoflorales y estudiar su correlación con el contenido de cenizas, metales de transición y color, con el propósito de utilizar el valor de conductividad eléctrica como parámetro para el control de calidad de la miel y como indicador de otras propiedades, que requieren técnicas más complejas para su determinación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ensayaron 19 muestras de miel de lotus (*Lotus corniculatus*) y eucalipto (*Eucalyptus* sp.), provenientes de la provincia fitogeográfica pampeana argentina, correspondientes a la cosecha 2009/2010. El origen floral se determinó según la técnica de Loveaux y col. (1978).

El contenido de humedad de cada una de las muestras de mieles se midió de acuerdo a AOAC Official Method 969.38b (1995), utilizando un Refractómetro Atago FG-106c, debidamente calibrado con aceite dióptrico de referencia. Esta medición se realizó con el objetivo de poder estipular la masa de miel a pesar, para llevar a cabo las posteriores determinaciones de conductividad eléctrica.

La determinación de la conductividad eléctrica se basa en la medición de la resistencia eléctrica, siendo la conductividad (γ) el valor recíproco de la resistividad (IRAM 15945, 1999). Se utilizó un conductímetro HORIBA Modelo D-24E con electrodo de inmersión de platino, que permite ajustar el valor de la constante de la celda de conductividad eléctrica para poder leer directamente la conductividad de la muestra en la determinación. La celda posee un termómetro incorporado, de modo que introduciendo el factor de corrección de temperatura, el equipo proporciona automáticamente el valor de la conductividad a 20°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 bidestilada. Se leyó la conductividad eléctrica en dS/m, sumergiendo el electrodo en 40 mL de la solución de miel.

El contenido de cenizas se determinó por calcinación según AOAC Official Method 920.181 (1995). La muestra se calcinaba a 550°C y posteriormente se pesaba el residuo, hasta valor constante.

Entre los metales de transición, se determinaron Fe, Zn y Cu aplicando el método de digestión húmeda AOAC Official Method 969.32 (1995), según el cual se digiere la materia orgánica con una mezcla de ácidos y luego de acondicionar la solución, se lee su absorbancia por espectrofotometría de absorción atómica, a la longitud de onda adecuada. Para esta determinación, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo 1475, provisto de lámparas de cátodo hueco de Fe, Cu y Zn. Se establecieron las condiciones óptimas de trabajo para el equipo: intensidad de la lámpara 3 mA (Cu) y 5 mA (Fe y Zn), slit 0,5 nm, modo de lectura "run mean" con "time" 0,2s y llama oxidante de aire-acetileno. Las longitudes de onda utilizadas fueron: 248,3 nm (Fe), 324,7 nm (Cu) y 213,9 nm (Zn). Se determinó la absorbancia de la solución muestra y de la solución estándar (estándar comercial de multielementos ICP VI, Merck). Las determinaciones se efectuaron por triplicado y se hicieron dos blancos, tratados de la misma manera que las muestras de miel. Las muestras y los reactivos se prepararon diariamente, para evitar pérdidas y contaminaciones.

El color se midió utilizando un colorímetro Hanna modelo C221 (Honey Color Instrument, Italia), siguiendo las instrucciones del manual del equipo.

Para el análisis estadístico correspondiente a la caracterización de las muestras se utilizó el paquete estadístico XLSTAT-Excel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros evaluados, para cada una de las muestras.

Las mieles de eucalipto mostraron colores comprendidos entre 7 y 60 mm Pfund, con una mediana de 38 mm Pfund; el color para las mieles de Lotus, en cambio estuvo comprendido entre 1 y 63 mm Pfund, con una mediana de 13 mm Pfund.

Tabla 1. Valores de las distintas variables fisicoquímicas ensayadas para mieles de Lotus y Eucalipto

| <i>Muestra</i> | <i>Origen floral</i> | <i>humedad g/100g</i> | <i>color mm Pfund</i> | <i>cenizas g/100g</i> | <i>Zn mg/kg</i> | <i>Fe mg/kg</i> | <i>Cu mg/kg</i> | <i>Conductividad dS/m</i> |
|----------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| 3 | Eucaliptus | 16,5 | 60 | 0,03 | 1,35 | 8,41 | 0,50 | 694 |
| 4 | Lotus | 20 | 14 | 0,04 | 3,27 | 14,69 | 0,33 | 292 |
| 5 | Lotus | 21 | 27 | 0,05 | 3,51 | 3,69 | 0,18 | 293 |
| 7 | Lotus | 20 | 12 | 0,05 | 2,28 | 10,35 | 0,21 | 229 |
| 8 | Lotus | 18 | 11 | 0,11 | 2,56 | 5,91 | 0,39 | 248 |
| 9 | Lotus | 19 | 36 | 0,07 | 3,21 | 7,41 | 0,25 | 347 |
| 10 | Lotus | 18 | 20 | 0,06 | 4,20 | 1,68 | 0,17 | 291 |
| 14 | Lotus | 20 | 21 | 0,15 | 1,36 | 5,44 | 0,27 | 335 |
| 15 | Eucaliptus | 21 | 31 | 0,27 | 18,13 | 16,61 | 0,42 | 376 |
| 16 | Lotus | 17 | 8 | 0,23 | 15,42 | 4,54 | 0,00 | 222 |
| 19 | Lotus | 17 | 4 | 0,28 | 24,40 | 7,39 | 0,37 | 172 |
| 21 | Lotus | 16 | 1 | 0,15 | 5,89 | 3,93 | 0,20 | 157 |
| 22 | Lotus | 19 | 3 | 0,19 | 1,19 | 2,38 | 0,00 | 191 |
| 24 | Eucaliptus | 20 | 7 | 0,11 | 8,60 | 3,51 | 0,18 | 222 |
| 25 | Eucaliptus | 16 | 14 | 0,15 | 1,29 | 3,68 | 0,00 | 235 |
| 27 | Lotus | 19 | 63 | 0,25 | 0,68 | 6,75 | 0,23 | 303 |
| 31 | Eucaliptus | 21 | 48 | 0,07 | 1,86 | 5,72 | 0,29 | 915 |
| 33 | Eucaliptus | 18 | 45 | 0,10 | 1,48 | 8,43 | 0,84 | 846 |
| | promedio | 18,69 | 23,61 | 0,13 | 5,59 | 6,70 | 0,27 | 353 |
| | desvío std | 1,71 | 19,53 | 0,08 | 6,79 | 3,99 | 0,20 | 225 |
| | mínimo | 16,00 | 1,00 | 0,03 | 0,68 | 1,68 | 0,00 | 157 |
| | máximo | 21,00 | 63,00 | 0,28 | 24,40 | 16,61 | 0,84 | 915 |
| | mediana | 19,00 | 17,00 | 0,11 | 2,89 | 5,82 | 0,24 | 291 |

Para todas las muestras, tanto la humedad como el contenido de cenizas se encontraban dentro de especificaciones.

El contenido de Fe estuvo comprendido entre 1.6 y 16,6 mg/kg de miel ($\bar{x} = 6.7 \text{ mg/kg} \pm 4.0$); el Cu, entre 0.0 y 0.8 mg/kg ($\bar{x} = 0.3 \text{ mg/kg} \pm 0.2$) y el Zn, entre 0.7 y 24.4 mg/kg ($\bar{x} = 5.6 \text{ mg/kg} \pm 6.8$). Los resultados obtenidos en el presente estudio mostraron niveles superiores a los informados para mieles cubanas (Sosa Martínez y col., 2009), para mieles de la región de Pomerania (Przybyjowski, 2001) y para mieles originarias de Brasil (Ito y col., 2011). En cambio, resultaron similares a los valores informados para Fe y Zn en mieles indias (Nanda y col., 2003) y árabes (Kaakeh y col., 2005). En muestras de miel provenientes de Turquía, el Fe fue el elemento traza más abundante (Tuzen y col., 2007). Otros autores informaron que los principales elementos traza presentes en mieles chilenas fueron Al, Fe, Mn y Zn (Fredes y Montenegro, 2006).

En un análisis de regresión multivariado, la probabilidad asociada al F, indicó que las variables explicativas (color, cenizas, Zn, Fe, Cu) originaban información significativa en relación a la conductividad eléctrica. Sin embargo, en los modelos de regresión lineal y logarítmica, solo el coeficiente de color fue significativo estadísticamente ($p \leq 0,05$), para predecir los valores de conductividad (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros del modelo de regresión múltiple para la conductividad en función de las variables ceniza, color, Zn, Fe y Cu

| | Coefficientes | Error típico | Estadístico t | Probabilidad |
|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Intercepción | 205,63 | 97,46 | 2,11 | 0,06 |
| Color | 6,48 | 2,34 | 2,77 | 0,02 |
| Cenizas | -664,94 | 590,13 | -1,13 | 0,28 |
| Zn | 3,28 | 8,01 | 0,41 | 0,69 |
| Fe | -9,16 | 10,78 | -0,85 | 0,41 |
| Cu | 466,71 | 233,91 | 2,00 | 0,09 |

Al correlacionar color y conductividad eléctrica, el coeficiente de correlación de Pearson resultó igual a $r^2=0.74$. En la Figura 1 se indica la curva de regresión entre estas variables ($R^2=0,65$). Se puede visualizar que las mieles claras (<35 mm Pfund) tienen conductividades entre 150 dS/m y 400 dS/m, mientras que las más oscuras presentan valores muy disímiles entre sí (300 dS/m a 950 dS/m). Precisamente, estas últimas son las que provocan la mayor desviación de los resultados, respecto a una relación entre las variables, como lo indica la curva de regresión ajustada.

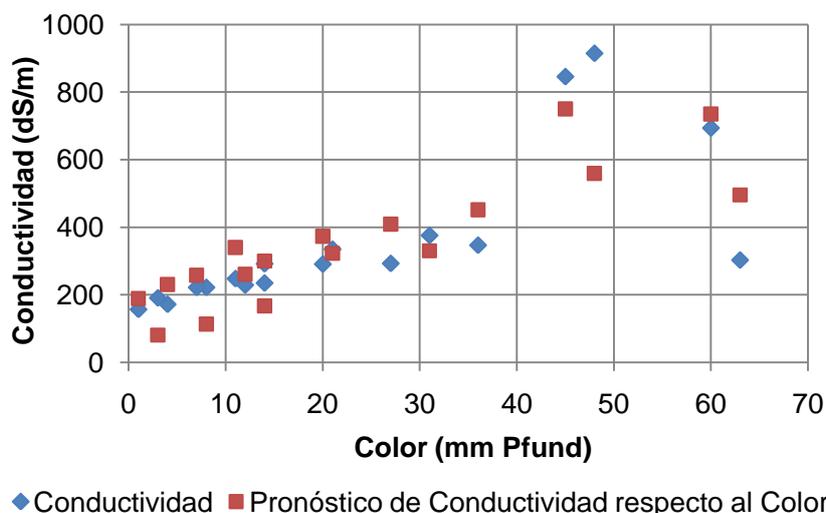


Figura 1. Curva de regresión ajustada para conductividad eléctrica y color en mieles

Por el contrario, no fue posible establecer algún tipo de correlación entre el contenido de cenizas y la conductividad eléctrica. Esto podría deberse a la baja exactitud del método de determinación de cenizas. También se observa que las muestras con valores mayores de conductividad, que se corresponden con las más oscuras, son las que se desvían con respecto a los resultados obtenidos para las demás muestras, como en el análisis anterior.

Los contenidos de Fe, Cu y Zn no contribuyeron a explicar los valores de conductividad, o su contribución fue muy escasa. Esto hace pensar que la conductividad de las mieles analizadas estaría influenciada, en mayor medida, por el contenido de otras sustancias, y que estos tres minerales, probablemente debido a su escasa concentración en la miel, no influyen en forma significativa.

Los resultados coinciden con lo informado en un estudio sobre mieles de la región del Caldén y del sur pampeano argentino (Balbarrey y col., 2010), donde se estudiaron mieles claras de *Eucalyptus* sp., *Diplotaxis tenuifolia* y *Centaurea solstitialis*. Al analizar las mieles claras de este conjunto (color < 50 mm Pfund), no se encontraron correlaciones entre el color, la conductividad eléctrica y el contenido de minerales. Esto indicaría que en las mieles claras, hay otros compuestos que afectan estas variables (Gallez y col., 2010).

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en las determinaciones de conductividad y cenizas, se puede concluir que existen diferencias en cuanto a lo que realmente se determina en cada uno de los métodos, por cuanto que la determinación de cenizas por calcinación sirve para estimar las materias solubles e insolubles en agua, tales como silicatos y carbonatos, mientras que, con las medidas de conductividad se detectan solamente las sustancias solubles en agua.

Los metales de transición ensayados no son suficientes para explicar los valores de conductividad encontrados. En relación al color, hay una correlación manifiesta en el rango ensayado, para las mieles de estos orígenes florales.

Para todos los parámetros resultaría necesario aumentar el número de muestras ensayadas, analizando especialmente mieles oscuras.

REFERENCIAS

- AOAC Official Methods of Analysis. 1995. 16 th Edition, AOAC International, Gaithersburg, MD, Ch. 44, 40.
- Apicultural Congress (243). Buenos Aires: Apimondia.
- Balbarrey, G.; Andrada, A.; Echazarreta, J.; Iaconis, D.; Gallez, L. 2010. Relationship between mineral content and color in honeys from two ecological regions in Argentina, AIC Color and Food, Proceedings of Interim Meeting of the International Color Association. 552-555.
- Bogdanov, S., Haldimann, M., Luginbul, W., Gallman, P. 2007. Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects. Journal of Apicultural Research and Bee World, 46(4), 269-275.
- Diaz Hara, R.C.; Fernández Romera, D. 1998. Determinación de algunos parámetros de calidad de la miel en la provincia de Huesca. *Lucas Mallada*, 10, 107-122.
- Fredes, C.; Montenegro, G. 2006. Contenido de metales pesados y otros elementos traza en mieles de abeja en Chile. *Cien. Inv. Agr.*, 33 (1), 57-66.
- Gallez, L.; Marconi, A.; Tourn, E.; Gonzalez Miret, M.L.; Heredia, F.J. 2010. Colour of honeys from the south western Pampas region: relationship between Pfund color scale and CIELAB tristimulus method, AIC Color and Food, Proceedings of Interim Meeting of the International Color Association, 433-436.

- Hernández, O.M., Fraga, J.M., Jimenez, A., Jimenez, F., Arias, J. 2005. Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chemistry*, 93(3) 449-458.
- IRAM 15945: 1999. Miel. Determinación de la conductividad eléctrica. Editado por Instituto Argentino de Normalización y Certificación, Buenos Aires, Argentina.
- Ito, É.H.; Modanesi, M. S.; Ikeda, N.Y.; Orsi, R.O.; Gomes, S.M.A. 2011. Evaluation of the essential microminerals concentration in honeys bee *Apis mellifera*. Proceedings 42nd International Apicultural Congress (248). Buenos Aires: Apimondia.
- Kaakeh, W.; Gadelhak, G. 2005. Sensory evaluation and chemical analysis of *Apis mellifera* honey from the Arab Gulf. *Journal of Food and Drug Analysis*, 13 (4) 331-337.
- Louveaux, J., Maurizio, A., Vorwohl, G. 1978. Methods of Melissopalynology, *Bee World*, 59, 139-157.
- Nanda, V.; Sarkar, B.C.; Sharma, H.K.; Bawa, A.S. 2003. Physico chemical properties and estimations of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16 (5), 613-611.
- Nascel, L. 2011. El mercado de la miel: una paradoja de complejidad y simpleza. Libro de Resúmenes Apimondia, 57.
- Persano Oddo, L., Piro, R. 2004. *European unifloral honeys: descriptive sheets*. Basilea: Technical Report from the International Honey Commission.
- Przybyjowski, P.; Wilczyjska, A. 2001. Honey as environment marker. *Food Chemistry*, 74 (3), 289-292.
- Sosa Martínez, R.; Tenori Borroto, E.; Marrero Chang, O.; Águila Gímenez, E.; Camacho Bordón, S.; Morales Montero, A. 2009. Determinación de compuestos fenólicos, metales y su efecto sobre el potencial antioxidante y tóxico en mieles procedentes de *Apis mellifera*. Proceedings III Congreso Cubano de Apicultura, La Habana, Cuba.
- Tuzen, M.; Silici, S.; Mendil, D.; Soylak, M. 2007. Trace element levels in honey from different regions of Turkey. *Food Chemistry*, 103, 325-330.