

# **Análisis de calidad en mieles de abeja ofertadas en Guadalajara (México) utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo y el análisis por componentes principales**

**Pedro Mondragón Cortez<sup>1,\*</sup>, Norma Morales Hernández<sup>2</sup>, Julisa López Ramírez<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup> Unidad de Tecnología de Alimentos, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A. C. (CIATEJ). Av. Normalistas 800, Col. Colinas de la Normal C. P. 44270, Guadalajara Jalisco, México. E-mail: pmondragon@ciatej.net.mx, nmorales@ciatej.net.mx, jelopez@ciatej.net.mx

\*Pedro Mondragón Cortez, Tel.: +52-3345-5200; Fax.: +52-3345-5200.

Área del conocimiento: *Química Alimentos*

---

## **Resumen**

El propósito de este trabajo fue investigar la calidad en mieles de abeja encontradas en el mercado de Guadalajara (México) utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y el análisis por componentes principales (PCA). Tres tipos de miel de abeja fueron utilizadas y clasificadas, para este estudio, como sigue: a) miel de abeja etiquetada (100% pura), b) miel de abeja artesanal y c) miel de abeja potencialmente adulterada, considerada de este modo debido a su bajo precio de venta. Los gráficos del PCA, con la máxima variabilidad, mostraron claramente la separación entre las mieles de abeja consideradas como adulteradas y las mieles de abeja clasificadas como artesanales y etiquetadas. Las mieles de abeja artesanales formaron un agrupamiento compacto. Las mieles de abeja etiquetadas mostraron una gran dispersión. Algunas mieles de abeja etiquetadas fueron localizadas en la zona de las mieles de abeja adulteradas. Por lo tanto, estas mieles de abeja pueden ser catalogadas como potencialmente adulteradas. Los resultados obtenidos en este estudio son discutidos.

**Palabras clave:** análisis por componentes principales (PCA), calidad, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), miel de abeja.

---

**Abstract**

The aim of this work was to investigate the quality of honey found in the Guadalajara market (México) using infrared spectroscopy (FTIR) and principal component analysis (PCA). Three types of honey were used and classified as follows: a) labeled honey (100% pure) b) artisanal honey and c) adulterated honeys, called this way due to its low retail price. PCA plot clearly showed the separation between honey considered as adulterated and honey classified as artisanal and labeled. The artisanal honeys formed a compact cluster. Labeled honeys showed a great dispersion of data. Some labeled honeys were located in the zone of the adulterated honeys. Therefore, these types of honeys could be cataloged as potentially adulterated. The results obtained in this study are discussed.

**Key word:** honey, infrared spectroscopy (FTIR), quality, principal component analysis (PCA)

---

**1. Introducción**

La miel de abeja es un producto que tiene gran demanda a nivel mundial debido a sus propiedades nutrimentales y sensoriales. Los principales constituyentes de la miel de abeja son azúcares (fructosa y glucosa) y agua. Pero también la miel de abeja contiene sustancias que le confieren propiedades nutrimentales, tales como, minerales, vitaminas, granos de polen o proteínas [1]. Actualmente, la miel de abeja presenta un problema a nivel mundial, ésta puede ser fácilmente adulterada, principalmente con la adición de jarabes preparados a base de fructosa de maíz o de sacarosa, los cuales son mucho más baratos con relación al precio de una miel de abeja [2]. Actualmente, existen normas internacionales y nacionales para verificar la autenticidad de la miel de abeja, en donde básicamente se establecen límites de propiedades físicas y químicas que deben de cumplirse, tales como: contenido de agua, composición de azúcares, conductividad eléctrica, contenido de hidroximetilfurfural, entre otras [3]. Sin embargo, la adulteración hoy en día de la miel de abeja ha alcanzado gran sofisticación, que a menudo hay que realizar varios tipos de análisis para asegurar su detección con seguridad [2]. Por tal motivo, se ha buscado el establecimiento de métodos rápidos y precisos de posibles adulteraciones en la miel de abeja. Una de estas técnicas utilizada en la detección de autenticidad de miel de abeja ha sido la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) [4]. Básicamente, la técnica de FTIR provee información molecular de una muestra por efecto de su interacción con un haz de luz, en la longitud de onda de infrarrojo. Esta información es obtenida en un espectro de absorbancia (o transmitancia), en donde se puede observar, a determinada longitud de onda, bandas o picos, los cuales están asociados con las vibraciones moleculares de ciertos enlaces

atómicos en una muestra analizada [5]. La técnica de FTIR ha sido utilizada en combinación con distintos métodos de análisis de datos multivariados, entre los que destaca el análisis por componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) [6]. Esta combinación utilizada se debe al hecho de que los espectros de infrarrojo de muestras alimenticias (auténticas y adulteradas) son muy similares entre ellos, por tal motivo se busca una diferenciación estadística por medio del método de PCA, el cual tiene la virtud de que a través de un gráfico poder observar diferencias estadísticas entre grupos de muestras [7].

El objetivo de este trabajo fue investigar la calidad de mieles de abeja que se ofertan en el mercado de Guadalajara (México) a través de la utilización de la combinación de FTIR y el PCA. Las muestras de miel de abeja investigadas fueron clasificadas, a priori, en tres grupos: artesanales (no etiquetadas), potencialmente adulteradas (clasificación otorgada debido a su bajo precio) y etiquetadas con la leyenda de 100% puras.

## 2. Materiales y Métodos

Las muestras de miel de abeja utilizadas en esta investigación fueron compradas (Marzo-2011) en distintos establecimientos comerciales en el área del municipio de Guadalajara, las cuales fueron clasificadas, en función de su precio o presentación, como sigue: mieles de abejas artesanales o auténticas (A) (13 muestras), mieles de abeja potencialmente adulteradas (D) (13 muestras) y mieles de abeja etiquetadas (E) con la leyenda de 100% puras (13 muestras). Todas las muestras de miel de abeja fueron caracterizadas por FTIR sin ningún tipo de tratamiento, a excepción de las muestras con señales de cristalización, las cuales fueron calentadas para disolver los cristales a 50°C durante 2 horas.

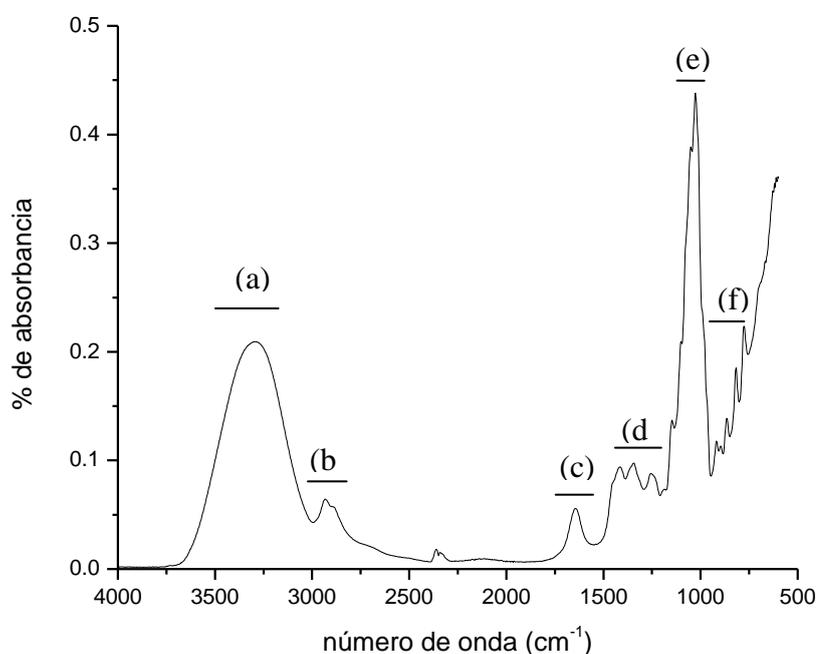
Los espectros de infrarrojo de las distintas mieles de abeja fueron obtenidos a través de un espectrómetro de infrarrojo marca VARIAN modelo FTS-1000, equipado con un accesorio de una simple reflexión total atenuada (ATR), con cristal de ZnSe recubierto con diamante a 45°. El equipo fue manejado a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 20 barridos por cada espectro. La presentación de los espectros obtenidos fueron en absorbancia versus número de onda en cm<sup>-1</sup>, en el intervalo de infrarrojo medio (4000-700 cm<sup>-1</sup>).

Los espectros de infrarrojo fueron almacenados en archivo de datos numéricos y transportados al programa SIMCA-P7, en donde fue realizado el análisis por componentes principales (PCA). La región del espectro de infrarrojo utilizada fue de 1200-800 cm<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados

La Figura 1 muestra el espectro de infrarrojo de una miel de abeja artesanal, clasificada como auténtica. En la Tabla 1 se muestran los principales enlaces atómicos asignados a los picos de absorción (identificados en la Figura 1). Los enlaces atómicos asignados provienen principalmente de las moléculas de fructosa y glucosa, azúcares que son los mayoritarios en una miel de abeja con alrededor del 70-80% en peso [3]. En la Figura 1, los picos identificados como (a) y (c) están asociados con el agua de la miel de abeja (enlace O-H).

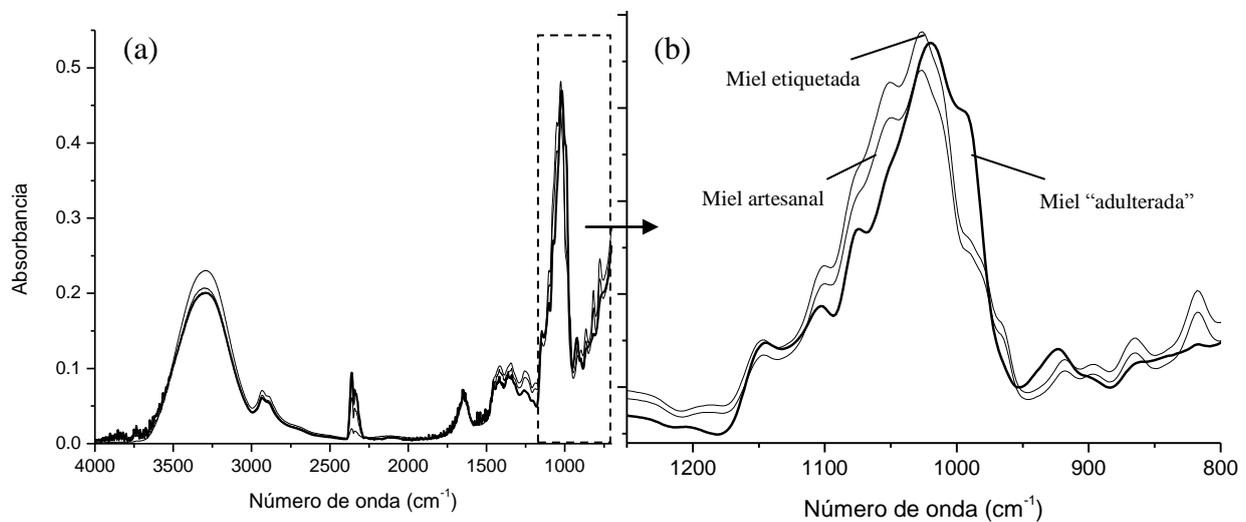
La Figura 2a muestra la superposición de tres espectros de infrarrojo, los cuales correspondieron a cada uno de los grupos de miel de abeja establecidos. En la región ampliada (1200-800  $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros (Figura 2b) se pueden observar diferencias en la posición de los picos, principalmente en los correspondientes a la miel de abeja considerada como adulterada. La Figura 3 muestra la representación de los dos primeros componentes principales (PC1 y PC2). Estos dos componentes explicaron el 85.1% de la variabilidad, PC1 (65.7%) + PC2 (19.4%). La Figura 4 muestra la representación de los componentes uno y tres, los cuales representaron el 79.1% de variabilidad, PC1 (65.7%) + PC3 (13.4%). En la Figura 5 se pueden observar los componentes principales dos y tres, los cuales representaron el 32.8% de la variabilidad de los datos, PC2 (19.4%) + PC3 (13.4%).



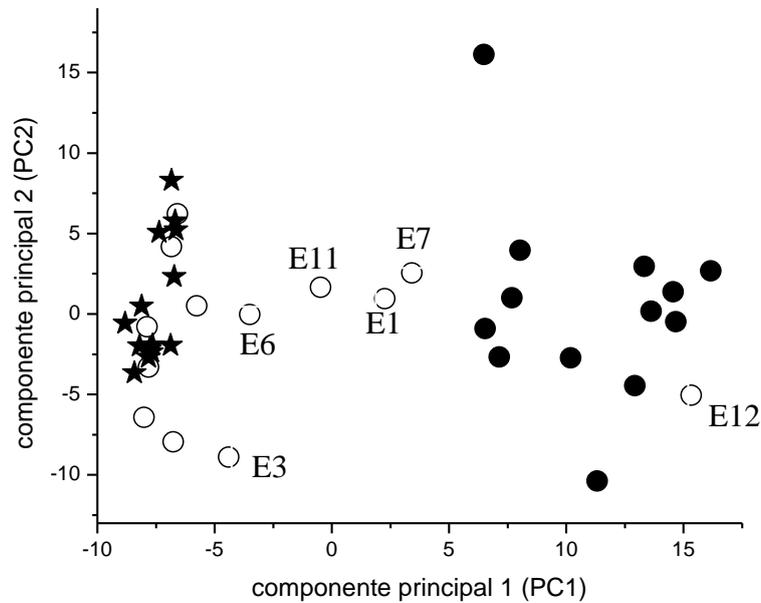
**Figura 1. Espectro de infrarrojo de una miel de abeja clasificada como auténtica (artesanal)**

**Tabla 1. Bandas de absorción identificadas en el espectro de infrarrojo de miel de abeja mostrado en la Figura 1[1].**

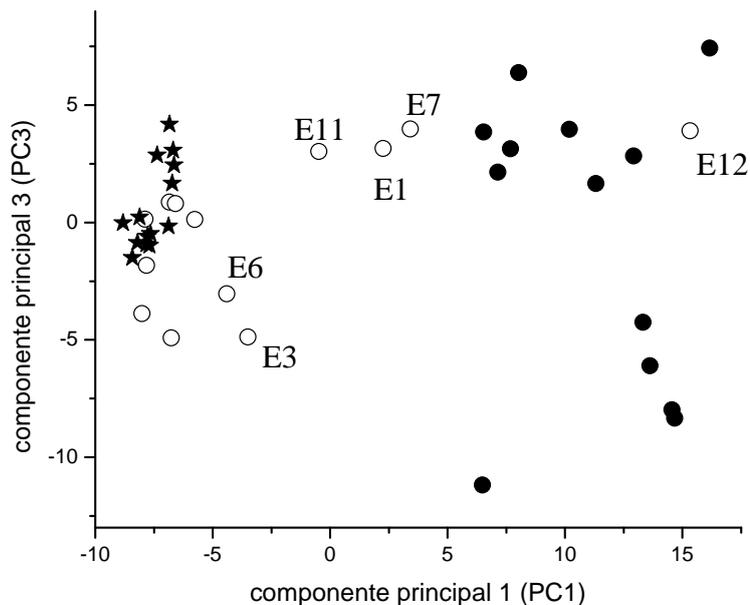
| Identificación en la Figura 1 | Intervalo (cm <sup>-1</sup> ) | Tipos de enlace | Tipo de vibración |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|
| (a)                           | 3500-3000                     | O-H             | Estiramiento      |
| (b)                           | 3000-2820                     | C-H             | Estiramiento      |
|                               |                               | O-H             |                   |
| (c)                           | 1750-1550                     | O-H             | Bandeo            |
| (d)                           | 1470-1150                     | C-C-H           | Bandeo            |
|                               |                               | C-O-H           |                   |
|                               |                               | O-C-H           |                   |
| (e)                           | 1100-950                      | C-O             | Estiramiento      |
|                               |                               | C-C             |                   |
| (f)                           | 950-750                       | C-O             | Estiramiento      |
|                               |                               | C-C             |                   |
|                               |                               | O-H             |                   |



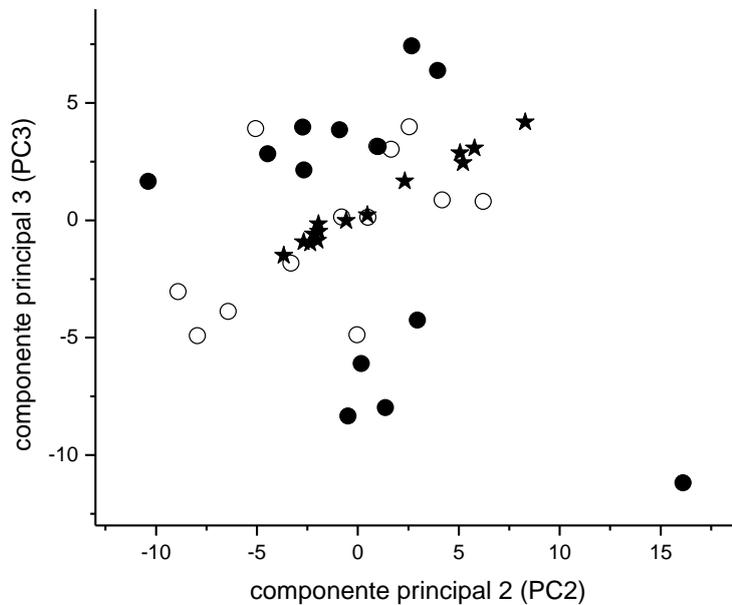
**Figura 2 Espectros de infrarrojo superpuestos de mieles de abeja de cada uno de los tipos estudiados (a) y región ampliada del intervalo 1200-800 cm<sup>-1</sup> (b).**



**Figura 3** Clasificación de las mieles de abeja usando el PCA (PC1 y PC3) en los espectros de infrarrojo obtenidos (datos numéricos) en el intervalo 1200-800  $\text{cm}^{-1}$ . (★, miel de abeja considerada auténtica), (○, miel de abeja etiquetada), (●, miel de abeja considerada adulterada).



**Figura 4** Clasificación de las mieles de abeja usando el PCA (PC1 y PC3) en los espectros de infrarrojo obtenidos (datos numéricos) en el intervalo 1200-800  $\text{cm}^{-1}$ . (★, miel de abeja considerada auténtica), (○, miel de abeja etiquetada), (●, miel de abeja considerada adulterada).



**Figura 5** Clasificación de las mieles de abeja usando el PCA (PC2 y PC3) en los espectros de infrarrojo obtenidos (datos numéricos) en el intervalo  $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ . (★, miel de abeja considerada auténtica), (○, miel de abeja etiquetada), (●, miel de abeja considerada adulterada).

#### 4. Discusión

Los espectros de infrarrojo de todas las mieles de abeja fueron similares a los encontrados en otras investigaciones de mieles de abeja de distintas partes del mundo [3, 4]. Sin embargo, fue posible observar variaciones en los picos de absorción. Los espectros de infrarrojo correspondientes a las mieles de abeja identificadas como artesanales y etiquetadas son similares entre sí, tal y como se pueden observar en la Figura 2a. Sin embargo, el espectro de infrarrojo de una miel de abeja clasificada como adulterada fue notoriamente diferente a los de una miel identificada como artesanal y etiquetada, tal y como puede ser observado en la Figura 2b. Estas diferencias se notaron con mayor claridad en los espectros en el intervalo comprendido entre  $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , cuyas bandas de absorción están asociadas a enlaces del tipo C-C y C-O, pertenecientes a los principales azúcares de la miel de abeja: fructosa y glucosa [3]. En la Figura 2b, el pico principal de la miel de abeja adulterada, localizado  $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ , apareció recorrido a la derecha en comparación a los picos de las otras dos mieles de abejas (artesanal y etiquetada), los cuales aparecen alrededor de  $1025\text{ cm}^{-1}$ . Estos  $5\text{ cm}^{-1}$  de diferencia podrían ser debido a la adulteración de la miel de abeja con otro tipo de azúcar, presumiblemente con un jarabe de sacarosa o fructosa. La mayoría de los espectros de infrarrojo de las mieles de abeja consideradas como adulteradas siguen el mismo patrón antes explicado, al igual que

los espectros de las mieles de abeja catalogadas como artesanales y etiquetadas. Sin embargo, las diferencias observadas en forma visual en los espectros de infrarrojo pueden llevar a conclusiones erróneas al ser relativamente poca la diferencia de posición entre los principales picos de absorción en los espectros.

En la Figura 3 se muestra el PCA (PC1 y PC2) de los espectros de infrarrojo de todas las mieles investigadas. En esta figura es posible observar que las mieles de abeja consideradas con adulteradas se separaron gráficamente a la derecha, tanto de las mieles de abeja artesanales como de las mieles de abeja etiquetadas. Las mieles de abeja artesanales formaron, a la izquierda de la Figura 3, un conglomerado compacto, lo cual podría indicar una gran similitud en su composición química, principalmente de fructosa y glucosa. Las muestras de miel de abeja envasadas tuvieron un comportamiento disperso, incluso la muestra identificada como E12 presentó un singular comportamiento, ya que se encontró situada en la zona donde se localizan la mayoría de las mieles de abeja adulteradas, por lo tanto se puede inferir que esta muestra de miel de abeja etiquetada (E12) presumiblemente fue adulterada. Tomando en cuenta la explicación anterior, las muestras de miel de abeja etiquetadas, identificadas como E1, E7 y E11, podrían ser catalogadas como sospechosas de estar adulteradas, al encontrarse alejadas de la zona del conglomerado de las muestras de miel de abeja artesanales, pero cerca de las mieles de abeja identificadas como adulteradas (Figura 3). Hay que hacer notar que la adulteración de algunas de las mieles de abeja envasada, en este caso identificada por el PCA, ha sido un hecho demostrado. En un reciente estudio realizado a mieles de abeja etiquetadas de México (100% puras) se encontró que algunas de ellas fueron adulteradas con jarabes de fructosa o sacarosa [8].

Ahora, utilizando los componentes principales PC1 y PC3 con una variabilidad total de 79.1%, en la Figura 4 se puede observar una similar distribución de los grupos de mieles de abeja utilizados en comparación a la distribución observada utilizando los componentes PC1 y PC2. Esta similitud observada fue debido a que el componente PC1, el cual representó la mayor variabilidad (65.7%) de los datos obtenidos, formó parte de la construcción de ambos gráficos (Figuras 3 y 4). Cuando fueron utilizados los componentes con menor variabilidad PC2 y PC3 con 19.4 y 13.4%, respectivamente, la separación de los grupos de miel de abeja clasificados no fue lo suficientemente clara, tal y como lo podemos observar en la Figura 5. Esta dispersión confusa de los datos es consecuencia de la poca variabilidad combinada de ambos componentes principales, la cual fue de 32.8% (PC2, 19.4 + PC3, 13.4).

Dado que los componentes principales son representaciones vectoriales como consecuencia de una transformación matemática de los datos multivariados originales (espectros de infrarrojo) [3],

existieron regiones de los espectros que influyeron en mayor medida en la obtención de los PC's (PC1, PC2 y PC3). En las clasificaciones obtenidas (Figuras 3, 4 y 5), la región del espectro de 1110-950  $\text{cm}^{-1}$  fue la que mayor influencia estadística presentó en su construcción. En esta región, como ya mencionamos, se encuentran las bandas de absorción más importantes de una miel de abeja y que provienen del contenido de fructosa y glucosa, por tal motivo, cualquier variación en las proporciones de estos azúcares influyeron de manera sensible en el comportamiento de los espectros, principalmente en los de las mieles de abeja consideradas como adulteradas.

## Conclusiones

En este trabajo fue posible clasificar, mieles de abeja consideradas como artesanales (auténticas), adulteradas, así como mieles de abeja etiquetadas utilizando la técnica de FTIR y el análisis por componentes principales. Los espectros de infrarrojo de las mieles de abeja artesanales y etiquetadas fueron similares, pero son diferentes a los espectros de infrarrojo de las mieles de abeja consideradas como adulteradas. La representación de los componentes principales (PC1 y PC2) y (PC1 y PC3) mostraron una clara diferenciación entre los tipos de mieles de abeja investigadas. Incluso, puede inferirse que algunas mieles de abeja etiquetadas (100% puras) fueron adulteradas. La combinación PC2 y PC3 no logró una clara diferenciación estadística entre las muestras de miel de abeja debido a su baja variabilidad.

## Referencias

- [1] Anupama, D.; Bhat, K. K.; Sapna, V. K. (2003). Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Research International* 36 (2), 183-191.
- [2] Cordella, C.; Moussa, I.; Martel, A.C.; Sbirrazzuoli, N.; Lizzani-Cuvelier, L. (2002). Recent developments in food characterizations and adulteration detection: Technique-oriented perspective. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 50 (7), 1751-1764.
- [3] Kelly, J. F.; Downey, G.; Fouratier V. (2004). Initial study honey adulteration by sugar solutions using midinfrared (MIR) spectroscopy and chemometrics. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 52 (1), 33-39.
- [4] Sivakesava, S.; Irudayaraj, J. (2001). A Rapid Spectroscopic Technique for Determining Honey Adulteration with Corn Syrup. *Journal of Food Science* 66 (6), 787-792.
- [5] Stuart, B. (2005). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. Segunda edición; Wiley and Sons, Chichester, England; 5-44.

---

[6] AOAC 2006, Official method 977.20, Separation of sugars in honey, liquid chromatography method.

[7] Codex Alimentarius Committee on Sugars Codex Standard 12, Revised Codex Standard for Honey. Stand. Methods 2001, 11, 1-7.

[8] Revista del Consumidor (PROFECO). Junio de 2011, México, número 412, 30-42.