CENTRO UNIVERSITARIO SANTA ANA

ALMENDRALEJO

Del 7 al 10 de mayo de 2019

XLI JORNADAS DE VITICULTURA Y ENOLOGÍA TIERRA DE BARROS

I Congreso Agroalimentario de Extremadura

XLI Jornadas
de VITICULTURA Y ENOLOGÍA
de la Tierra de Barros

I Congreso Agroalimentario de Extremadura

Edita:
Centro Universitario Santa Ana
C/ IX Marqués de la Encomienda, nº 2
Almendralejo
Tel. 924 661 689
http//www.univsantana.com

Ilustración de portada:
© Vito Cano.
Detalle del mural del mercado de abastos "Las mercedes"
Almendarlejo (Badajoz)

Diseño original:

Tecnigraf S.A.

Maquetación: Virginia Pedrero

ISBN: 84-7930-109-0

D.L.:

Imprime: Impresal

Detección y cuantificación de adulterantes en mieles mediante Vis-NIRS e IMS

Aliaño-González, M.J.

Ferreiro-González, M.

Espada-Bellido, E.

Fernández-Barbero, G.

Palma-Lovillo, M.

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Instituto de Investigación Vitivinícola y Agroalimentaria – IVAGRO. Universidad de Cádiz, Campus de excelencia internacional agroalimentaria (ceiA3), IVAGRO, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

RESUMEN

La miel es un alimento habitual en nuestra dieta debido a sus múltiples beneficios para el ser humano, tales como alto valor nutritivo, capacidad anti-inflamatoria y antiséptica, e incluso potencial antioxidante. Por todas estas razones el consumo de la miel de alta calidad se ha visto incrementado notablemente durante los últimos años provocando un destacado aumento de su precio. Esto ha provocado que en algunas ocasiones la miel sea adulterada con edulcorantes comerciales de menor precio dando lugar a un fraude económico al consumidor. En el presente trabajo se presentan dos técnicas analíticas basadas en perfiles globales para la detección e identificación de mieles adulteradas hasta con cuatro adulterantes diferentes (azúcar invertida, sirope de arroz, azúcar morena y sirope de fructosa) a distintos porcentajes (10%-50%). Los resultados obtenidos

en este trabajo demuestran que tanto la espectroscopia visible y de infrarrojo cercano (Vis-NIRS) como la espectrometría de movilidad iónica (IMS) pueden ser utilizadas en análisis rutinarios de control de la miel con múltiples ventajas. Los métodos aplicados han mostrado un 100% de discriminación entre mieles adulteradas con los adulterantes habituales y se han obtenido calibraciones multivariantes con coeficientes de regresión mayores de 0.98 para la cuantificación del porcentaje de adulteración.

Palabras clave: miel, adulteración, IMS, Vis-NIRS, quimiometría.

ABSTRACT

Honey is one of the dairy products in the human diet due to its multiple benefits for human beings such as high nutritional value, anti-inflammatory and antiseptic capacity, and even antioxidant potential. For all these reasons, the consumption of high-quality honey has increased in recent years causing an important increase in its price. Honey is frequently adulterated with commercial sweeteners of lower price instead of an economic fraud to the consumer. This paper presents two analytical techniques based on general profiles for the detection and identification of adulterated honey using for that four common adulterants (invert sugar, rice syrup, brown sugar and fructose syrup) at different percentages (10% - 50%). Visible and near infrared spectroscopy (Vis-NIRS) and ion mobility spectrometry (IMS) based methods have excellent results for the discrimination among pure honeys and the adulterated ones. The new methods have shown 100% of the discrimination according to the adulterant used. Furthermore, multivariate calibrations have been developed for the quantification of the percentage of adulteration with regression coefficients higher than 0.98 in all cases.

INTRODUCCIÓN

La miel es un alimento natural fabricado por las abejas a partir del néctar de las flores. Está compuesta en su mayoría por hidratos de carbono (70%-80%), agua (10%-20%), y una serie de componentes minoritarios como vitaminas, ácido fólico, minerales, polen y compuestos polifenólicos [1]. Desde la antigüedad la miel ha sido muy consumida debido a su importante valor nutritivo y energizante, que hoy día es asociado a su alto contenido en hidratos de carbono. Además, recientes descubrimientos sobre las propiedades asociadas a la miel, entre las que destacan propiedades anti-inflamatorias, anti-sépticas y anti-oxidantes, han incrementado el interés de la sociedad por su implantación en nuevos campos [2]. Acrecentando a su vez la predilección de los consumidores por la miel de alta calidad. Con el fin de asegurar dicha calidad al consumidor, se han creado Denominaciones de Origen Protegidas (D.O.P.). Los D.O.P.s aseguran el origen geográfico y botánico de la miel, garantizando así el nivel de calidad de ésta. Las mieles provenientes de D.O.P.s son por tanto consideradas como miel de alta calidad, y presentan precios mayores que otro tipo de mieles. Este hecho las hace susceptibles de ser adulteradas con fines lucrativos. Sin embargo, la Regulación de la UE (Codex Alimentarius Comission and Council Directive 2001/110/EC del 20 de Diciembre de 2001) establece que la miel es un producto puro, al cuál es ilegal añadirle o sustraerle ningún tipo de sustancia [3]. A pesar de ello, la miel continúa siendo uno de los alimentos más adulterados del mercado. Por lo general, las adulteraciones son llevadas a cabo con edulcorantes comunes más baratos, y aunque sus composiciones suelen ser similares a la de la miel, se pueden encontrar algunas disimilitudes. Estas diferencias pueden provocar reacciones alérgicas en el consumidor que desconoce la presencia de otra sustancia diferente a la propia miel. Por tanto, la adulteración de miel no es solo un fraude económico al consumidor, sino que además podría suponer un riesgo para su salud [4].

Por todo ello, es de gran importancia contar con técnicas analíticas para la detección de mieles adulteradas y que, además, permitan la identificación del adulterante. La mayoría de los métodos utilizados con éxito hasta la actualidad para la identificación de adulteraciones en mieles están basados en cambios en el ADN [5] o en las propiedades físicas [6], espectros de resonancia plasmática [7], análisis reológico [8] o cromatografía de líquidos [9]. Todos ellos han sido aplicados con resultados satisfactorios y algunos incluso son utilizados en análisis de control de rutina. Sin embargo, la ma-

yoría de adulterantes empleados simulan el perfil de hidratos de carbono de la miel (su componente mayoritario), por lo que detectar cambios en su composición es de gran complejidad. Además, suelen ser métodos caros, largos, destructivos y que requieren de formación previa, limitando el perfil del usuario.

Durante los últimos años han surgido nuevas técnicas basadas en el estudio de perfiles globales que evitan la necesidad de identificación de compuestos individuales, y se centran en la obtención de señales globales propias de cada muestra y en las modificaciones sufridas por éstas. Estos métodos facilitan la obtención de huellas dactilares características de la miel permitiendo así diferenciarlas de las mieles adulteradas.

La espectroscopía visible e infrarrojo cercano (*Vis-NIRS*: Visible-Near-infrarred Spectroscopy) es una técnica analítica utilizada con anterioridad en análisis de control en la industria agroalimentaria debido a algunas de sus ventajas. Es una técnica fácil de utilizar, no destructiva, respetuosa con el medioambiente (ya que no utiliza disolventes ni gases), y puede ser aplicada en cualquier lugar debido a que cuenta con equipos portátiles. Si bien la técnica Vis-NIRS puede ser aplicada para la detección y análisis de compuestos individuales, cuando se combina con técnicas quimiométricas se pueden generar huellas dactilares propias de las muestras analizadas[10].

La espectrometría de movilidad iónica (*IMS*: Ion Mobility Spectrometry) es una técnica analítica que permite la determinación de compuestos volátiles o semi-volátiles. Durante los últimos años sus aplicaciones se han visto incrementadas debido a sus múltiples ventajas como bajo límite de detección, sin preparación de la muestra, sin uso de disolventes ni generación de residuos (green chemistry). Además, esta técnica trabaja a presión atmosférica y tiene la posibilidad de hacerlo a tiempo real, esto permite su instauración en equipos portátiles, lo que es de gran importancia en los análisis de control de rutina [11]. El IMS ha sido aplicado con éxito en la industria agroalimentaria [12]. El IMS se puede acoplar a la cromatografía de gases (GC) y usarlo como detector de la misma, con el fin de aumentar la selectividad. Si bien el análisis de las muestras por HS-GC-IMS permite tanto la detección como la cuantificación de compuestos individuales, la aplicación del IMS Sum Spectrum (IMSSS) en combinación con técnicas quimiométricas facilita la obtención de huellas dactilares características.

Las técnicas de Vis-NIRS y HS-GC-IMS presentan numerosas ventajas (Tabla 1) que las hace susceptibles de ser usadas en análisis de control de rutina como en la detección e identificación de miel adulterada. En el presente trabajo se ha realizado un estudio comparativo entre la aplicación de ambas técnicas en la detección y discriminación de mieles adulteradas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Un total de 33 muestras de miel tipo *multifloral* fueron adquiridas en 2016 del D.O.P de Granada (Lanjarón, Granada, España). Dichas muestras fueron mezcladas con el fin de asegurar la heterogeneidad de la matriz madre, de un peso final de 2 kg. Cuatro réplicas de esta matriz madre fueron tomadas como muestras de miel pura.

Cuatro edulcorantes comunes fueron escogidos como adulterantes: sirope de arroz (RS), azúcar morena (BS), azúcar invertida (IS) y sirope de fructosa (FS).

Las adulteraciones fueron realizadas en el intervalo de 10% al 50%, y se prepararon cuatro réplicas de cada nivel de adulteración. De esta forma se obtuvieron un total de 52 muestras (4 muestras de miel pura y 48 muestras adulteradas (4 adulterantes x 6 niveles x 2 réplicas).

Vis-NIRS

El equipo utilizado mediante Vis-NIRS fue el FOSS XDS Rapid Content™ Analyzer con un XDS infrarrojo cercano (FOSS Analytical, Hilleroed, Dinamarca). El análisis se llevó a cabo en el rango de 400 nm a 2500 nm con una resolución espectral de 0.5 nm. Se obtuvieron los espectros con un total de 382 valores de absorbancia para cada una de las muestras.

HS-GC-IMS

Para este análisis se utilizó un equipo HS-GC-IMS Flavour Spec (G.A.S., Dortmund, Alemania). La columna de cromatografía de gases es multicapilar MCC OV-5 de 20 centímetros (G.A.S., Dortmund, Alemania) y el gas utilizado fue nitrógeno con una pureza al 99.999% provisto por un genera-

dor de nitrógeno (G.A.S.). La ionización fue llevada a cabo por una fuente de radiación 3H Tritio. El método aplicado para este estudio había sido previamente optimizado para la discriminación mediante miel pura y los diferentes tipos de adulterantes, dichas condiciones pueden ser encontradas en la Tabla 2. Para cada muestra se obtuvo el IMSSS de la zona de interés, que es el espectro resultante de sumar todas las intensidades a cada tiempo de deriva, es decir, obviando la información propia de la separación cromatográfica. Para la obtención del IMSSS se utilizó el software LAV HS-GC-IMS (G.A.S), obteniendo un espectro resultante de 579 tiempos de deriva (desde 1.050 ms a 1.600 ms (relativo al RIP)). Cada espectro fue normalizado asignando uno a la máxima intensidad de cada muestra.

Tratamiento de datos

Las técnicas quimiométricas aplicadas fueron el análisis de cluster (HCA), el análisis discriminante lineal (LDA) y la regresión de mínimos cuadrados (PLS). HCA y LDA fueron llevados a cabo mediante el software estadístico IBM SPSS Statistic 22 (Armonk, NY, USA) mientras que el PLS fue aplicado usando el software Unscrambler (versión 10.1, Camo Software AS, Oslo, Noruega).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tanto el método de análisis con Vis-NIRS como el método con HS-GC-IMS fueron aplicados para el análisis del total de 52 muestras por duplicado. A continuación, se proceden a exponer los resultados obtenidos para cada una de las técnicas.

Vis-NIRS

Analizando los espectros obtenidos en el sistema de Vis-NIRS se pudieron observar diferencias en las muestras en función del adulterante utilizado, e incluso entre las muestras adulteradas con el mismo adulterante, pero a distinto porcentaje. Por esta razón el primer paso escogido fue la aplicación de una técnica no supervisada, el HCA, para observar la tendencia de estas muestras a formar diferentes agrupaciones. Se aplicó el método de Ward empleando la distancia Euclídea al cuadrado. Par facilitar la representación visual se empleó el promedio de los duplicados de análisis. Los resultados se presentan en el dendrograma de la figura 1. Tal y como puede

observarse, las cuatro réplicas de miel pura son posicionadas en un grupo distinto del resto de muestras adulteradas, lo que sugeriría el potencial de la técnica para detectar muestras adulteradas. Por otro lado, cierta tendencia de las muestras a ser agrupadas en función del tipo de adulterante fue detectada. Además, cierta tendencia de las muestras con bajos porcentajes de adulteración (10%-25%) a agruparse juntas y separadas de aquellas de alto porcentaje (30%-50%) fue observada en la mayoría de los adulterantes. A pesar de ello, en ningún caso se obtuvo una discriminación perfecta, por lo que se decidió utilizar una técnica de tipo supervisado.

Un LDA fue llevado a cabo con el total de 104 análisis, cinco grupos fueron establecidos a priori: miel pura, miel adulterada con IS, RS, BS y FS. El 70% de las muestras fueron utilizadas para la creación del modelo mientras que el 30% restante fue empleado para la validación del mismo.

Se obtuvo un 100% de clasificación entre los grupos. Demostrando así la capacidad de la técnica para detectar miel adulterada e incluso para discriminar según el tipo de adulterante utilizado. Con el fin de proponer huellas dactilares características de las muestras estudiadas que permitan la detección y discriminación de forma rápida y sencilla, las relaciones entre las longitudes de onda seleccionadas por las funciones discriminantes de Fisher fueron estudiadas. Tal y como puede observarse en la figura 2 utilizando las relaciones entre tres de las longitudes de onda seleccionadas es posible formar dos perfiles característicos de las muestras analizadas que permitan detectar la presencia de un adulterante e incluso caracterizarlo.

Una vez demostrada la capacidad de la técnica para la detección del adulterante utilizado, el siguiente paso a seguir fue determinar el potencial de la misma para cuantificar el porcentaje de adulteración alcanzado. Se realizó un PLS mediante validación cruzada con el propósito de desarrollar un modelo de calibración multivariada que permitiese correlacionar el espectro de Vis-NIRS con el nivel de adulteración. El tipo de adulterante había sido identificado mediante el LDA por lo que se desarrollaron modelos de calibración individuales para cada uno de los adulterantes. Para establecer la capacidad de los modelos de calibración desarrollados se utilizaron el error cuadrático medio de calibración (RMSEC) y el error cuadrático medio de predicción (RMSEP). Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 3.

Tal y como puede observarse los coeficientes de determinación fueron mayores del 0.98 en todos los casos. Los errores calculados fueron muy pequeños en todos los modelos (menores del 3%). Además, los errores de predicción para la validación externa con las muestras del 25% alcanzaron porcentajes menores del 4%. Los resultados demostraron la robustez y exactitud de cada uno de los métodos.

De esta forma puede concluirse que el método basado Vis-NIRS es útil tanto para la detección de mieles adulteradas como para la discriminación entre el tipo de adulterante utilizado e incluso el porcentaje en que éste se encuentra.

HS-GC-IMS

En este caso, se obtuvo el IMSSS para cada una de las muestras acorde a lo explicado en materiales y métodos. Con el fin de ver la tendencia de las muestras a agruparse en base a las diferencias observadas en los distintos IMSSS se llevó a cabo un HCA. El método seleccionado fue el método de Ward con una distancia Euclídea cuadrada. Para facilitar la visualización de los resultados se calculó el promedio de las réplicas y fueron representadas en un dendrograma (Figura 3). Tal y como puede observarse, se alcanzó una perfecta discriminación entre las muestras de miel pura y las muestras adulteradas, demostrando así la capacidad de la técnica para detectar mieles adulteradas. Además, se observó cierta tendencia de las muestras a agruparse acorde al tipo de adulterante presente en distintos grupos, e incluso, a ordenarse en función del porcentaje de adulteración preparado. Por esta razón, se decidió aplicar una técnica supervisada, un LDA. Al igual que en el apartado anterior, se establecieron cinco grupos a priori: muestras de miel pura y muestras adulteradas con cada tipo de adulterante. El método seleccionado fue el de validación cruzada por pasos.

Se obtuvo una discriminación perfecta, demostrando el potencial de la técnica para discriminar acorde al tipo de adulterante utilizado. Con el fin de desarrollar una huella dactilar característica de cada uno de los grupos se obtuvieron un total de 22 tiempos de deriva importantes para la discriminación utilizando para ello las funciones discriminantes de Fisher. La relación entre los 22 tiempos de deriva fue estudiada siendo reducidos a seis tiempos de deriva (1.085 ms, 1.146 ms, 1.346 ms, y 1.358 ms (relativos al RIP)). De forma que se obtuvo la intensidad promedio para cada uno de los grupos para dichos tiempos y normalizada al máximo de cada rango (Figura 4).

La miel pura mostró un valor máximo de intensidad al tiempo de deriva 1.146 ms (relativo al RIP) mientras que el resto de las intensidades se encontraron por debajo del 40% del máximo, una huella dactilar totalmente distinta a la del resto de muestra. Las muestras de miel adulterada con RS mostraron también su intensidad máxima a 1.146 ms (relativo al RIP) pero el resto de las señales (1.346 ms y 1.358 ms (relativos al RIP)) expusieron intensidades por encima del 75%. Las mieles adulteradas con IS y BS presentaron sus máximas intensidades a 1.346 ms (relativo al RIP) pero el resto de intensidades fueron menores que el 50% cuando la adulteración fue con BS y mayores que el 50% cuando lo fueron con IS. Por último, la miel adulterada con FS mostró su intensidad máxima a 1.358 ms (relativo al RIP) y valores menores del 50% para los tiempos de deriva de 1.146 ms y 1.346 ms (relativos al RIP). De esta forma, y tal y como puede observarse en la figura, podría utilizarse dicha huella dactilar si existe o no adulterante en la muestra y además que tipo de adulterante de una forma sencilla y rápida.

Para finalizar se llevó a cabo un PLS mediante validación cruzada con el fin de desarrollar un modelo de calibración multivariada que relacionase el IMSSS con los niveles de adulteración alcanzados. Si bien el tipo de adulterante fue previamente identificado mediante la aplicación de las huellas dactilares elaboradas un modelo de calibración individual fue desarrollado para cada uno de los adulterantes. Para la creación del modelo se emplearon las muestras de niveles de adulteración: 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, y 50%. Para la validación del modelo desarrollado se usaron las muestras del 25% de adulteración. Al igual que en el caso anterior, el potencial del modelo desarrollado fue medido mediante el RMSEC y el RMSEP. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 4.

En todos los casos el coeficiente de determinación fue mayor al 0.97, alcanzando el 0.99 en algunos casos. Además, los errores calculados fueron menores o igual al 3%. Por último, los errores de predicción externa mediante la validación con las muestras del 25% fueron menores del 5% para todas las muestras. De esta forma se demostró tanto la robustez como la exactitud de la calibración multivariante desarrollada.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha demostrado el potencial de las técnicas de Vis-NIRS y HS-GC-IMS para ser utilizadas en la detección y discriminación de mieles adulteradas con IS, RS, BS y FS en porcentajes de adulteración entre el 10% y el 50%.

En el caso del Vis-NIRS se desarrollaron huellas dactilares características de cada tipo de muestra utilizando para ello los relaciones entre las diferencias longitudes de onda. Además, se desarrolló un modelo de calibración para la predicción del porcentaje de adulteración para cada uno de los adulterantes estudiados, obteniendo en todos los casos errores por debajo del 3% y errores de predicción por debajo del 4%.

Para el análisis por HS-GC-IMS se aplicó un método optimizado previamente para la discriminación entre miel pura y los distintos adulterantes estudiados. Dicho método demostró su aplicabilidad para la detección de miel adulterada y la identificación del adulterante utilizado en los rangos entre el 10% y el 50%. Además, se desarrolló un modelo de calibración multivariante que permitió la predicción del porcentaje de adulteración preparado para cada uno de los adulterantes con errores por debajo del 3% y errores de predicción por debajo del 5%.

Ambas técnicas han demostrado ser técnicas analíticas de gran utilidad como técnicas de control de calidad. Los métodos basados en ambas técnicas son rápidos y sencillos de utilizar.

BIBLIOGRAFÍA

[1] PASCUAL-MATÉ, A.; OSÉS, S.M.; MARCAZZAN, G.L.; GARDINI, S.; FERNÁNDEZ MUIÑO, M. A.; TERESA SANCHO, M. (2018). “Sugar composition and sugar-related parameters of honeys from the northern Iberian Plateau,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 74, pp. 34–43.

[2] H.G. PARK *et al.*, (2018). “Honeybee (Apis cerana) vitellogenin acts as an antimicrobial and antioxidant agent in the body and venom”, *Dev. Comp. Immunol.*, vol. 85, pp. 51–60.

[3] FOOD, C.A.S. (2001). “Standard for Honey . Codex Stan 12-1981,”.

[4] M. ARLORIO *et al.*, (2009). "Olive oil adulterated with hazelnut oils: Simulation to identify possible risks to allergic consumers", *Food Addit. Contam. Part A-Chem.* , vol. 27. pp. 11-18.

[5] SOBRINO-GREGORIO, L.; VILANOVA, S.; PROHENS, J.; ESCRICHE, I. (2019). "Detection of honey adulteration by conventional and real-time PCR", *Food Control*, vol. 95, pp. 57–62.

[6] CORDELLA, C.B.Y.; FAUCON, J.-P.; CABROL-BASS, D.; SBIRRAZZUOLI, N. (2003). "Application of DSC as a tool for honey floral species characterization and adulteration detection", *J. Therm. Anal.*, vol. 71, pp. 275-286.

[7] N.H. ZAINUDDIN *et al.*, (2018). "Detection of adulterated honey by surface plasmon resonance optical sensor", *Optik*, vol. 168, pp. 134–139.

[8] OROIAN, M.; ROPCIUC, S.; PADURET,S. ; TODOSI, E. (2018). "Rheological analysis of honeydew honey adulterated with glucose, fructose, inverted sugar, hydrolysed inulin syrup and malt wort", *LWT*, vol. 95, pp. 1–8.

[9] S. WANG *et al.*, (2015). "Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography", *Food Chem.*, vol. 172, pp. 669–674.

[10] ANDUEZA, D.; AGABRIEL, C.; CONSTANT, I.; LUCAS, A.; MARTIN, B. (2013). "Using visible or near infrared spectroscopy (NIRS) on cheese to authenticate cow feeding regimes", *Food Chem.*, vol. 141, pp. 209–214.

[11 VAUTZ,] W.; FRANZKE, J.;. ZAMPOLLI, S; ELMI, I.; LIEDTKE, S. (2018). "On the potential of ion mobility spectrometry coupled to GC pre-separation – A tutorial", *Anal. Chim. Acta*, vol. 1024, pp. 52–64.

[12 KARPAS,] Z. (2013). "Applications of ion mobility spectrometry (IMS) in the field of foodomics", *Food Res. Int.*, vol. 54, pp. 1146–1151.

Tabla 1. Ventajas de las técnicas Vis-NIRS y HS-GC-IMS.

VENTAJAS	VIS-NIRS	HS-GC-IMS
Bajo coste	X	X
Fácil de usar	X	X
Tiempos cortos de análisis	X	X
Sin preparación de la muestra	X	X
No destructiva	X	X
Métodos verdes	X	X
Equipos portátiles	X	X
Monitorización en tiempo real		X
Alta sensibilidad		X
Robusticidad		X

Tabla 2. Condiciones de análisis por HS-GC-IMS.

	VARIABLE	VALORES
	Cantidad de muestra	0.45 gramos
	Tiempo de pre-calentamiento	25 min
HS	T. Incubación (Temperatura de creación HS)	50 °C
	t. Incubación (tiempo de creación HS)	15 min
	Volumen HS	0.83 mL
GC-IMS	EPC1 (Control electrónico de presión del gas de deriva)	250 mL/min
	EPC2 (Control electrónico de presión del gas portador)	5 mL/min (t : 0 min), 10 mL/min (t : 5 min), 25 mL/min (t : 10 min)
	Tiempo total de análisis	15 min
	T1 (Temperatura del equipo)	45 °C
	T2 (Temperatura de columna)	55 °C
	T3 = T4 (Temperaturas del sistema)	80 °C

Tabla 3. Modelos de calibración desarrollados para cada uno de los adulterantes.

MODELO	R^2	RMSE	ERROR PROMEDIO
IS	0.98	0.98	0.17
RS	0.99	0.98	2.97
BS	0.99	0.99	0.19
FS	0.99	0.99	3.58

Tabla 4. Modelos de calibración desarrollados para cada uno de los adulterantes.

MODELO	R2	RMSE	ERROR EXTERNO
IS	0.98	2.24	4.58
RS	0.99	0.94	0.97
BS	0.97	3.00	2.01
FS	0.99	1.58	3.24

Figura 1. Dendrograma del análisis por HCA de las muestras de miel adulteradas y sin adulterar empleando como variables los espectros Vis-NIRS (D_{52x382}).

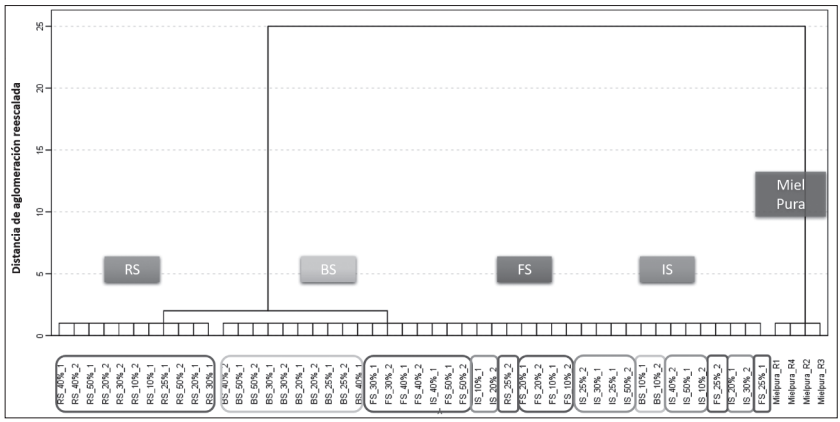

Figura 2. Huella dactilar característica de las muestras de miel pura y adulterada mediante el uso de las relaciones existentes entre longitudes específicas del espectro obtenido por Vis-NIRS.

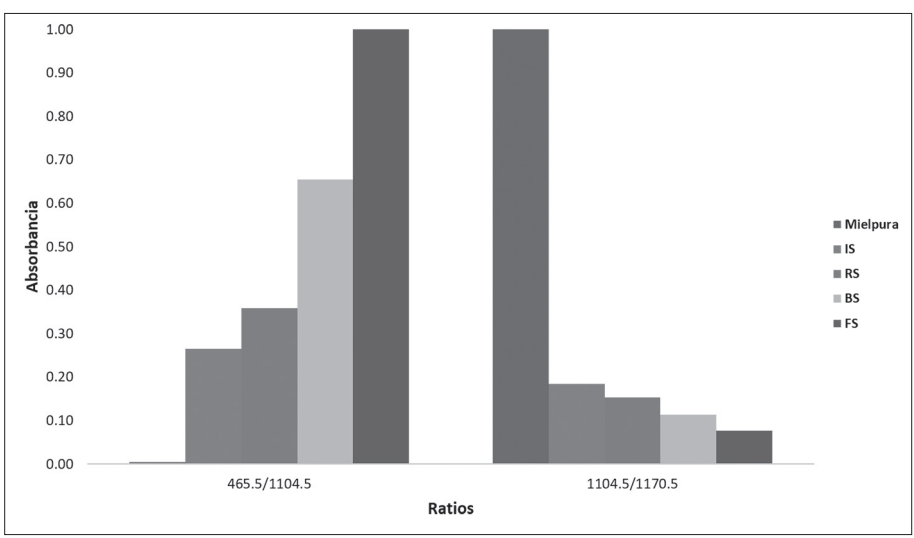

Figura 3. Dendrograma del análisis por HCA de las muestras de miel adulteradas y sin adulterar analizadas por HS-GC-IMS (D_{52x579}).

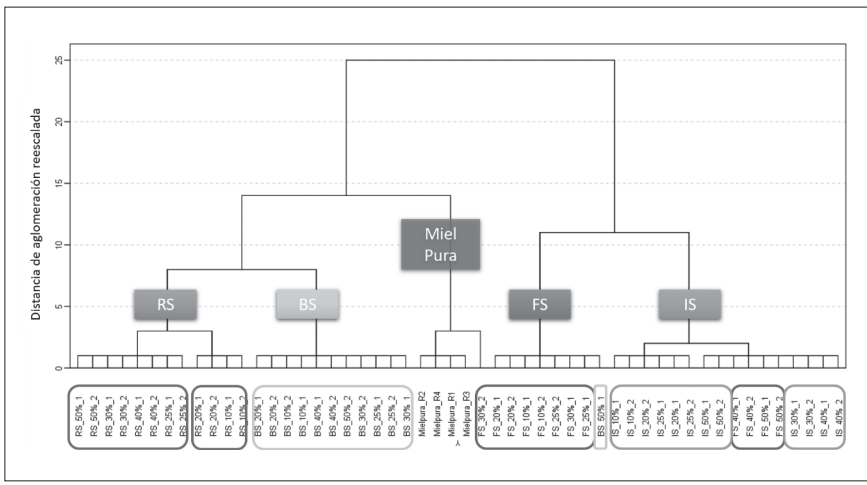
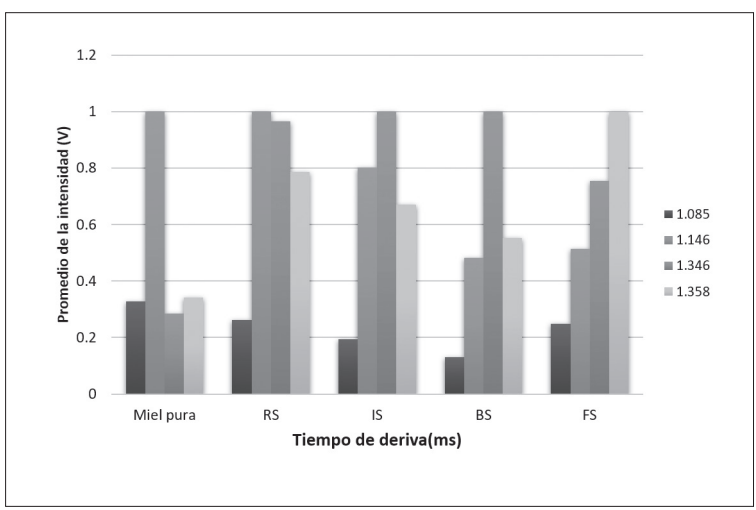
Figura 4. Huella dactilar característica de las muestras de miel pura y adulterada mediante el uso de tiempos de derivas del IMS obtenidos como significativos en el LDA.