



RELACION ENTRE ORIGEN FLORAL Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE EN MIELES ARTESANALES DE CATAMARCA

Kivatinitz S.C.¹, Vergara-Roig V.A.² y Costa M.C.³

1- Departamento de Química Biológica-CIQUIBIC, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende y Haya de La Torre, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.

Dirección de e-mail: skivatinitz@gmail.com

2- Dpto. Química, FACEN- Universidad Nacional de Catamarca, Av. Belgrano 300. Catamarca, Argentina

3- Área Proyectos Especiales. FCEfyN- Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. criscosta78@yahoo.com.ar

Palabras clave: Mielles Artesanales, origen floral y características antioxidantes

Resumen

El objetivo de la presente investigación fue contribuir al conocimiento científico de la calidad de las mieles artesanales como una manera eficiente de aumentar su valor comercial y como alimento nutracéutico natural. El concepto es que las mieles artesanales deberían revalorizarse, ya que son un producto renovable, no maderable, del monte nativo, dando sustento a productores que generalmente están agrupados en cooperativas y utilizan la producción de miel como una fuente de ingresos accesoria. El estudio se realizó con 39 mieles de Catamarca. Las mieles de Catamarca mostraron preponderancia de flora nativa sobre la flora exótica y con altos niveles de antioxidantes. Los resultados sugieren que hay especies botánicas que contribuyen beneficiosamente a la capacidad antioxidante como la Brea (*Cercidium praecox*) que mostró correlación positiva con el contenido de polifenoles y de capacidad antiradicalaria. El quebracho (*Schinopsis lorentzii*) fue un caso particular ya que contribuyó a una mayor capacidad antiradicalaria sin mostrar correlación con los contenidos de polifenoles y flavonoides. Estos hallazgos enfatizan la importancia de la flora nativa del bosque como recurso natural y de promover la reforestación con especies que incidieron en la producción de mieles con mejor capacidad antioxidante, como Brea y Quebracho.

Introducción

El objetivo de la presente investigación fue contribuir al conocimiento científico de la calidad de las mieles artesanales como una manera eficiente de aumentar su valor tanto como alimento nutracéutico natural y como un producto comercial. La idea detrás de este objetivo es que las mieles artesanales deberían revalorizarse, ya que son un producto renovable, no maderable, del monte nativo, dando sustento a productores que generalmente están agrupados en cooperativas y utilizan la producción de miel como una fuente de ingresos accesoria. Los productos alimentarios provenientes de regiones con poca actividad antrópica son cada vez más apreciados por los consumidores ya que se consideran "orgánicos" y menos expuestos a agroquímicos. Además cada vez se utiliza más la presencia de polifenoles y flavonoides para



promocionar cualidades especiales en alimentos. Un ejemplo muy conocido de esto son los vinos, pero más recientemente hay mieles de otros países, como Portugal (Feás, Pires et al. 2010) y Australia (D'Arcy 2005), que han realizado una fuerte apuesta a promover la presencia de estas moléculas antioxidantes en sus mieles.

El estudio se realizó con mieles de Catamarca ya que en esa provincia el impacto de la actividad agrícola es menor que otras provincias. Las características físico-químicas y el origen botánico de mieles de Catamarca se han estudiado parcialmente (Costa, Vergara-Roig et al. 2013), en la literatura se puede encontrar un reporte de las características físico químicas y origen floral de 7 muestras de mieles de apiarios situados en Huillapima, Sumalao, Nueva Coneta, San Antonio y Pomancillo (Quiroga, Luna et al. 2008).

Materiales y métodos

Reactivos: 2,4-Dinitrofenilhidrazina (DNPH), 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) Sigma (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany). Etanol A.C.S (Cicarelli). N-N'-Metilen-bis-acrilamida y acrilamida de Sigma (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO). Hidrocloruro de guanidina (ultrapuro) de Genbiotech (Buenos Aires, Argentina). Acido tricloroacético, ácido acético glacial, ácido gálico, acetato de etilo, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, alcohol metílico, alcohol etílico, acetato de etilo, cloruro de metileno, sulfato de sodio, hexano de Cicarelli (Buenos Aires), Argentina; Azul de bromofenol (Anedra), Azul brillante de Coomassie R250 (Anedra), agarosa (Anedra), agar (Anedra), ácido gálico monohidrato (Carlo Erba). Fosfato de sodio dibásico, anhidro (Baker). Reactivo de Bradford (Tetrahedron).

Muestras: se utilizaron 39 muestras recogidas en distintas localidades de la Provincia de Catamarca que correspondieron a dos de las seis ecoregiones presentes en Catamarca, el Chaco y las Yungas (Y). El Chaco puede subdividirse en tres ecotonos: Chaco árido (Ch) y Chaco semiárido y Chaco serrano que nosotros tomamos el criterio de identificar como Chaco de transición (ChT). En la Tabla 1 se muestra la localización de cada muestra y la ecoregión a la que pertenece.

Métodos

Se determinó humedad indirectamente midiendo el índice de refracción a 20°C. Se midió color directamente en mm de la escala Pfund, mediante un Analizador de color para miel (Colorímetro tipo Hanna, Mod. C221) y la intensidad de color fue calculada observando el criterio de G. Beretta y otros (Beretta, Granata et al. 2005). El contenido en cenizas totales se determinó por gravimetría, calcinando una masa conocida de miel a una temperatura de 550 °C. La acidez libre se practicó valorando soluciones acuosas de miel, con hidróxido de sodio hasta pH=8,5.

La determinación de proteínas totales se realizó según el método de Bradford (Bradford 1976), adaptado para miel (de Sá Otero, Díaz Losada et al. 2011).

El contenido de fenoles totales de las muestras de miel fue determinado por el método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu mediante lectura de la absorbancia a 765 nm, en un espectrofotómetro UV-Vis BioSpec-mini (Shimadzu, Kyoto, Japan), de soluciones filtradas de miel, siguiendo la metodología descrita (Kaškonienė, Maruška et al. 2009).



El contenido de flavonoides totales en las mieles estudiadas, fue realizado midiendo la absorbancia a 510 nm en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu Bio-Spec mini, de un complejo coloreado generado por la reacción de los flavonoides con el $AlCl_3$ en presencia $NaNO_2$ con un medio fuertemente alcalino, de acuerdo al ensayo colorimétrico desarrollado por Zhishen (Zhishen, Mengcheng et al. 1999).

La capacidad antiradicalaria se evaluó por espectrofotometría UV en términos de la capacidad de una solución de miel, para inhibir el radical estable DPPH, evidenciado por la decoloración de dicho radical. Se observó la metodología descrita G. Beretta (Beretta, Granata et al. 2005) y modificada por nosotros (Scheidegger, Radici et al. 2013).

El origen botánico de las muestras se realizó utilizando el análisis melisopalínológico analizando el polen presente en las muestras de miel se realizaron siguiendo la metodología reportada por Louveaux y Erdtman (Erdtman 1960; Louveaux, Maurizio et al. 1978). Los tipos polínicos fueron identificados por comparación con una colección de referencia (Palinoteca de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba) y con material recolectado de las plantas ubicadas en los alrededores de las colmenas visitadas en el muestreo. El Análisis estadístico multivariado, se realizó utilizando el software para análisis estadístico Info Stat, versión profesional 2013 (Di Rienzo, Casanoves et al. 2011).

Resultados

Se realizó el análisis polínico de las 39 muestras de miel (Materiales y métodos). La presencia de polen de las especies más abundantes en cada miel, se muestra en la Tabla 1, junto con la identificación de procedencia.

Muestras	Localidades	(%) Pólenes principales
01 Ch	Nueva Coneta-Capayán	24 <i>Mimosa ephedroides</i> ; 23 <i>Larrea divaricata</i> ; 16 <i>Prosopis</i> spp.; 6 <i>Cercidium praecox</i>
02 Ch	Nueva Coneta-Capayán	44 <i>Larrea divaricata</i> ; 20 <i>Prosopis</i> spp.; 14 <i>Mimosa ephedroides</i>
03 ChT	Trampasacha-Capayán	97 <i>Schinopsis</i> sp.
04 Y	Alijilán-Santa Rosa	28 <i>Myrcianthes mato</i> ; 20 <i>Tournefortia lilloi</i> ; 19 <i>Aloysia grattissima</i> ; 11 <i>Larrea divaricata</i> ; 10 <i>Schinus areira</i>
05 Y	Alijilán-Santa Rosa	63 <i>Tournefortia lilloi</i>
06 Y	Alijilán-Santa Rosa	53 <i>Tournefortia lilloi</i>
07 Y	Alijilán-Santa Rosa	90 <i>Tournefortia lilloi</i>



08 Ch	Nueva Coneta-Capayán	60 <i>Prosopis</i> spp.
09 Ch	Huillapima-Capayán	39 <i>Prosopis</i> spp.; 22 <i>Geoffroea decorticans</i> ; 17 <i>Larrea cuneifolia</i> ; 17 <i>Mimosa ephedroides</i>
10 Ch	Nueva Coneta	29 <i>Larrea divaricata</i> ; 28 <i>Citrus</i> spp.; 17 <i>Cercidium praecox</i>
11 Ch	Huillapima-Capayán	57 <i>Citrus</i> spp.; 12 <i>Larrea divaricata</i>
12 Ch	La Antena	26 <i>Larrea divaricata</i> ; 19 <i>Prosopis</i> spp.; 10 <i>Cercidium praecox</i>
13 Ch	Aeropuerto Capayán	58 <i>Larrea divaricata</i> ; 35 <i>Prosopis</i> spp.
14 ChT	La Bajada-Paclín	16 <i>Citrus</i> spp.; 15 <i>Prosopis</i> spp.; 13 <i>Cercidium praecox</i> ; 13 <i>Parkinsonia aculeata</i>
15 Ch	San Antonio-Fray M. Esquiú	13 <i>Prosopis</i> spp.; 10 <i>Glandularia dissecta</i> ; 9 <i>Parkinsonia aculeata</i>
16 ChT	Choya-Andalgalá	55 <i>Mimosa</i> spp.; 23 <i>Acacia</i> spp.
17 ChT	Choya-Andalgalá	47 <i>Adesmia</i> sp.; 19 <i>Mimosa ephedroides</i>
18 Ch	Medanitos-Tinogasta	48 <i>Prosopis</i> spp.; 12 <i>Larrea divaricata</i>
19 ChT	Chumbicha-Capayán	57 <i>Cercidium praecox</i> ; 13 <i>Schinus</i> sp.; 10 <i>Larrea</i> sp.
20 ChT	Chumbicha-Capayán	21 <i>Prosopis</i> spp.; 18 <i>Larrea divaricata</i> ; 15 <i>Lycium</i> sp.
21 ChT	Chumbicha-Capayán	17 <i>Prosopis</i> spp.; 15 <i>Larrea cuneifolia</i>
22 ChT	Chumbicha-Capayán	80 <i>Cercidium praecox</i>
23 ChT	Chumbicha-Capayán	25 <i>Prosopis</i> spp.; 15 <i>Larrea divaricata</i> ; 12 <i>Xinemia Americana</i> ; 11 <i>Adesmia</i> sp.; 10 <i>Cercidium praecox</i>
24 ChT	Chumbicha-Capayán	40 <i>Senna aphylla</i> ; 29 <i>Cercidium praecox</i>
25 Ch	La Costa-Capayán	82 <i>Prosopis</i> spp.



26 Ch	Recreo–La Paz	13 <i>Geoffroea decorticans</i> ; 12 <i>Larrea divaricata</i> ; 10 <i>Mimosa spp</i> ; 10 <i>Ziziphus mistol</i>
27 Ch	Recreo–La Paz	16 <i>Prosopis spp.</i> ; 13 <i>Ziziphus mistol</i> ; 12 <i>Mimoziganthus carinatus</i> ; 9 <i>Xinemia Americana</i>
28 Ch	Recreo–La Paz	18 <i>Ziziphus mistol</i> ; 16 <i>Prosopis spp.</i> ; 9 <i>Larrea spp.</i>
29 ChT	Balcozna- Paclín	48 <i>Parkinsonia aculeata</i> ; 15 <i>Ziziphus mistol</i> ; 13 <i>Baccharis sp.</i>
30 ChT	Palo Labrado- Paclín	57 <i>Zanthoxylum coco</i> ; 21 <i>Mimosa spp.</i>
31 ChT	Palo Labrado- Paclín	23 <i>Larrea divaricata</i> ; 20 <i>Parkinsonia aculeata</i> ; 19 <i>Mimosa ephedroides</i>
32 Y	La Higuera	36 <i>Ziziphus mistol</i> ; 12 <i>Baccharis sp</i> ; 10 <i>Tournefortia lilloi</i> ; 9 <i>Schinopsis spp.</i>
33 Ch	Choya- Andalgala	51 <i>Prosopis spp</i> ; 18 <i>Senna aphylla</i>
34 Y	Alijilán-Santa Rosa	27 <i>Tournefortia lilloi</i> ; 11 <i>Myrcianthes mato</i> ; 11 <i>Larrea spp.</i>
35 Ch	Nueva Coneta- Capayán	34 <i>Prosopis spp.</i> ; 26 <i>Larrea divaricata</i> ; 9 <i>Cercidium praecox</i> ; 8 <i>Mimosa spp.</i>
36 Ch	Nueva Coneta- Capayán	40 <i>Prosopis spp.</i> ; 10 <i>Larrea divaricata</i> ; 11 <i>Capparis atamisquea</i> ; 10 <i>Vicia spp.</i>
37 Ch	La Antena- Valle Viejo	28 <i>Prosopis spp.</i> ; 15 <i>Larrea divaricata</i>
38 Ch	Aeropuerto- Capayán	41 <i>Prosopis spp.</i> ; 15 <i>Larrea divaricata</i>
39 Ch	Coneta- Capayán	31 <i>Prosopis spp.</i> ; 27 <i>Mimosa ephedroides</i> ; 9 <i>Larrea divaricata</i> ; 9 <i>Schinus fasciculatus</i>

Tabla 1: Procedencia de las muestras de miel, origen floral y porcentaje de abundancia de los diferentes tipos polínicos en cada muestra. Se identifica la zona fitogeográfica: Chaco (Ch); Chaco de transición (ChT) y Yungas (Y)

En la Tabla 1, se puede observar la abundancia de los principales tipos polínicos en cada muestra y la frecuencia de aparición en el lote de mieles estudiadas y se identifica la región fitogeográfica. Se realizó el análisis de los espectros polínicos completos (identificación de más del 90% de los pólenes presentes). En el Gráfico 1 se resumen los datos en forma de histograma, ordenados según la frecuencia de aparición y el porcentaje de presencia en cada muestra de miel. Es importante destacar la fuerte presencia de *Prosopis* sp. (87%) y *Larrea divaricata* (82%) ya que en solo 4 mieles (3, 7, 29 y 30) no se encontró polen de ninguna de estas especies. También se observó que 27



especies estaban presentes en al menos 6 muestras (15%). Estas cuatro muestras corresponden a mieles monoflorales de *Schinopsis*, *Tournefortia*, *Parkinsonia aculeata* y *Zanthoxylum coco*. Los únicos tipos polínicos de plantas exóticas presentes fueron *Eucalyptus*, *Melilotus albus*, *Brassica* sp. y *Citrus*.

Prosop	Larrea	Mimo	Schin	Cercid	Bacc	Acca	Aloy	Cap	Euc	Park	Celt	Lyci	Zizi	Geo	Gom	Schino	Bras	Aste	Meli	Senn	Con	Citrus	Tour	Ammi	Chen	Hypt
82	58	56	13	80	13	23	19	11	8	48	6	15	36	22	5	97	4	7	7	40	9	57	90	5	3	3
60	44	27	10	57	12	8	8	5	4	21	5	5	18	15	5	11	3	5	3	18	8	28	63	3	2	1
51	28	24	10	29	8	4	7	5	4	13	4	5	15	13	4	9	3	2	2	10	7	16	53	3	2	1
48	26	21	9	17	5	3	7	5	4	9	3	4	13	9	2	5	2	2	2	8	6	2	27	2	1	1
41	26	19	8	13	3	3	7	4	4	5	2	2	10	8	2	4	2	1	1	7	3	2	20	2	1	1
40	23	19	7	12	3	2	7	4	3	5	2	2	6	7	1	4	1	1	1	5	1	1	10	1	1	1
38	18	17	7	10	2	2	7	4	2	4	2	2	5	6	1	3	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
35	17	14	7	10	2	2	5	4	2	2	2	2	3	5	1	3	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
34	15	10	7	9	2	2	3	4	2	2	1	2	2	5	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	15	8	6	9	2	2	3	3	1	2	1	1	1	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	15	8	5	8	1	2	3	2	1	1	1	1	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	15	6	5	6	1	1	3	2	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	14	6	5	5	1	1	3	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	12	6	4	5	1	1	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	12	6	4	4	1	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	12	5	4	4	1	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	11	5	4	4	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0	5	4	4	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	11	3	3	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	11	3	2	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	10	2	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	10	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	9	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	9	2	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	9	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	8	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	7	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	6	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Gráfico 1: Abundancia de tipos polínicos y frecuencia de aparición en las mieles. En columnas se muestran los principales tipos polínicos identificados (Pros = *Prosopis* sp.; Larrea = *Larrea* sp.; Mimo = *Mimosa* spp.; Schin = *Schinus* sp.; Cercid = *Cercidium praecox*; Bacc = *Baccharis* sp.; Acca = *Acacia* spp.; Aloy = *Aloysia grattissima*; Cap = *Capparis atamisquea*; Euc = *Eucalyptus* sp.; Park = *Parkinsonia aculeata*; Celt = *Celtis ehrenbergiana*; Lyci = *Lycium* sp.; Zizi = *Ziziphus mistol*; Geo = *Geoffroea decorticans*; Gom = *Gomphrena pulchella*; Schino = *Schinopsis* sp.; Bras = Tipo Brassica; Aste = *Asteraceae*; Meli = *Melilotus albus*; Senn = *Senna aphylla*; Con = *Condalia microphylla*; Citrus = *Citrus* spp.; Tour = *Tournefortia lilloi*; Ammi = *Ammi visnaga*; Chen = *Chenopodium* sp. e Hypt = *Hyptis mutabilis*). Los valores son los porcentajes de abundancia observados en las diferentes mieles. En sombra verde, se destacan las muestras con un porcentaje superior al 2%, para visualizar rápidamente la frecuencia.

Se realizó un análisis multivariado por componentes principales. Se eligieron como variables las 27 especies señaladas en el Gráfico 4. Este tipo de análisis transforma un conjunto de variables correlacionadas (variables originales) en otro conjunto de variables no correlacionadas, denominadas componentes principales (CP). Se evidenció que las muestras agrupadas de acuerdo a las 3 zonas fitogeográficas (Tabla 1) fueron claramente distintas entre sí por el tipo de pólenes que presentaban (Gráfico 1).

Cada CP es una combinación lineal de las variables originales y de los coeficientes que el programa asigna a cada una de estas variables. Mayor magnitud de coeficiente, significa una mayor importancia de la variable en la discriminación. Por lo tanto, se infiere que las especies botánicas con mayores coeficientes son aquellas que diferenciaron mejor los grupos.

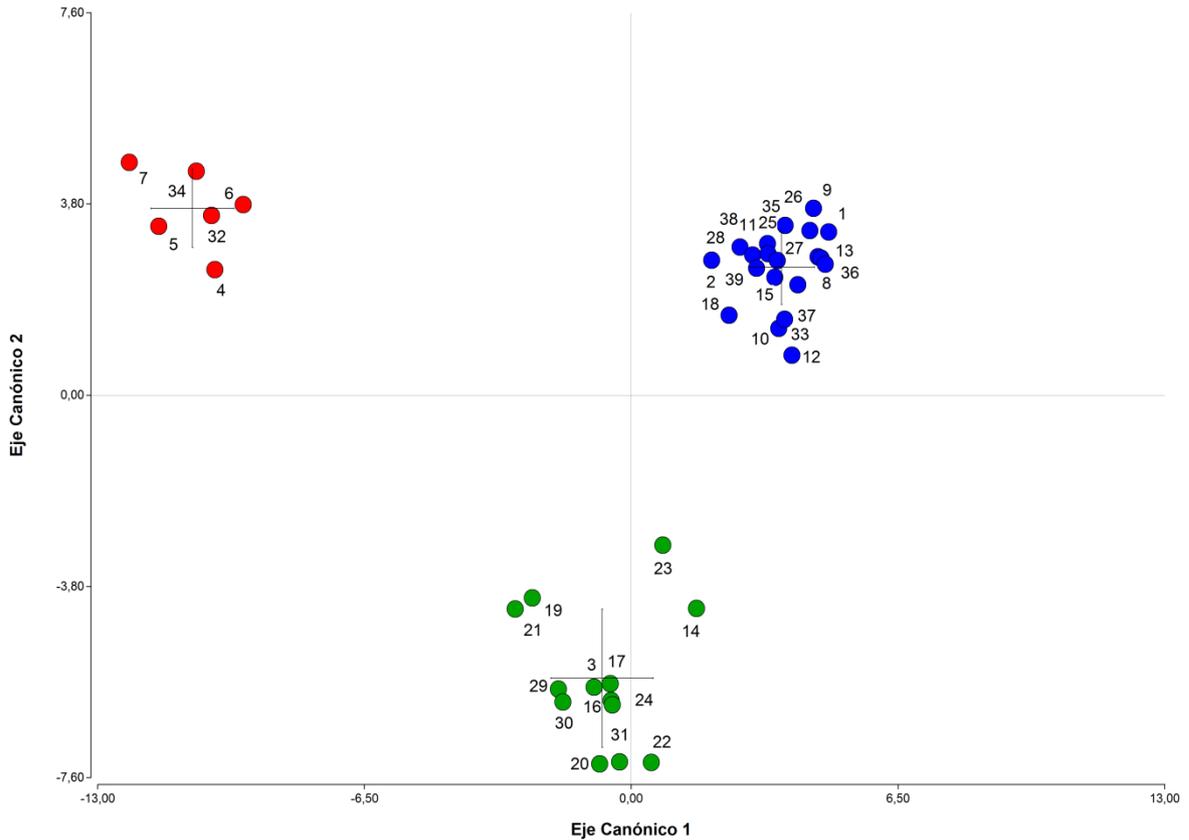


Gráfico 2: Agrupación de las mieles de acuerdo al análisis de componentes principales según su origen botánico. En el eje de las abscisas se muestra el eje canónico 1 y en el eje de las ordenadas el eje canónico 2, el centro de estas variables es el valor cero de modo tal que en el centro de la superficie del gráfico se encuentra la coordenada 0,0. Las imágenes son generadas por el programa InfoStat.

En este caso *Prosopis* sp., *Baccharis* sp., *Gomphrena pulchella*, *Ziziphus mistol*, *Tournefortia lilloi* y *Mimosa* sp. fueron importantes en al menos una de las componentes (Tabla 2). La tasa de error en la clasificación resultó inexistente, en total concordancia con la ubicación de puntos en los grupos (Gráfico 2).

	CP 1	CP 2
<i>Prosopis</i> sp.	2,25	2,58
<i>Larrea</i> sp.	1,18	1,51
<i>Schinus</i> sp.	0,80	1,34
<i>Mimosa</i> sp.	1,71	0,75
<i>Cercidium praecox</i>	0,67	0,14
<i>Baccharis</i> sp.	1,37	2,51



<i>Acacia</i> sp.	-0,67	-0,20
<i>Aloysia grattissima</i>	-1,00	0,94
<i>Celtis ehrebergiana</i>	0,09	-0,08
<i>Parkinsonia aculeata</i>	1,01	-1,82
<i>Lycium</i> sp.	-0,09	-1,22
<i>Geoffroea decorticans</i>	-0,02	0,93
<i>Ziziphus mistol</i>	-1,91	-0,12
<i>Schinopsis</i> sp.	0,90	0,88
<i>Senna aphylla</i>	0,22	0,06
<i>Condalia microphylla</i>	0,34	0,13
<i>Tournefortia lilloi</i>	-0,77	1,84
<i>Hyptis mutabilis</i>	0,71	1,53
<i>Capparis atamisquea</i>	0,06	0,003
<i>Gomphrena pulchella</i>	1,94	1,45
<i>Eucalyptus</i> sp.	0,40	0,17
<i>Melilotus albus</i>	0,51	0,62
Asteraceae	-0,23	1,76
Tipo Brassica	-0,54	-0,53
Tipo Chenopodium	-0,40	0,33
<i>Ammi visnaga</i>	0,13	0,68
<i>Citrus</i> spp.	1,19	0,91

Tabla 2: Coeficientes de las componentes principales por especie botánica

Relación entre la capacidad antioxidante y origen fitogeográfico de las mieles



Se analizaron los datos obtenidos de las variables: contenido de polifenoles, proteínas y flavonoides totales junto a la capacidad antiradicalaria (CAR), color (Beretta), cenizas totales y acidez, agrupando las muestras según las regiones fitogeográficas de procedencia. Se observaron diferencias significativas en el contenido de proteínas ya que el grupo Y, tuvo un valor mayor; el contenido de cenizas, acidez y CAR fueron menores en el grupo Ch (Ver Tabla 3).

Variables	Ch	ChT	Y	*p	**p	***p
Polifenoles	3,5 ± 1,2	5,4 ± 1,5	4,0 ± 1,1	0,001	NS	0,059
Proteínas	427 ± 168	384 ± 134	567±83	NS	0,062	0,007
Flavonoides	4,1 ± 1,6	5,1 ± 1,6	4,8 ± 2,0	0,101	NS	NS
CAR	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,014	NS	NS
Color (Beretta)	19 ± 8	25 ± 12	21 ± 10	NS	NS	NS
Cenizas totales	0,22 ± 0,07	0,32 ± 0,16	0,30 ± 0,12	0,013	0,039	NS
Acidez libre	22 ± 9	32 ± 9	26 ± 10	0,005	NS	NS

Tabla 3: Análisis comparativo de variables físico-químicas discriminadas por zona fitogeográfica

Relación entre el contenido de antioxidantes de la miel y la flora de origen

Se realizó un análisis discriminante utilizando las siete variables químicas: polifenoles, flavonoides, cenizas, CAR, color según Beretta, acidez y proteínas ya que en el punto 5 se vio que hay correlaciones entre ellas y la CAR.

En el Gráfico 3 se muestran los resultados obtenidos mediante un sistema de ejes ortogonales que expresan las variables canónicas 1 y 2 (ejes x e y respectivamente). El análisis fue capaz de discriminar tres grupos de muestras.

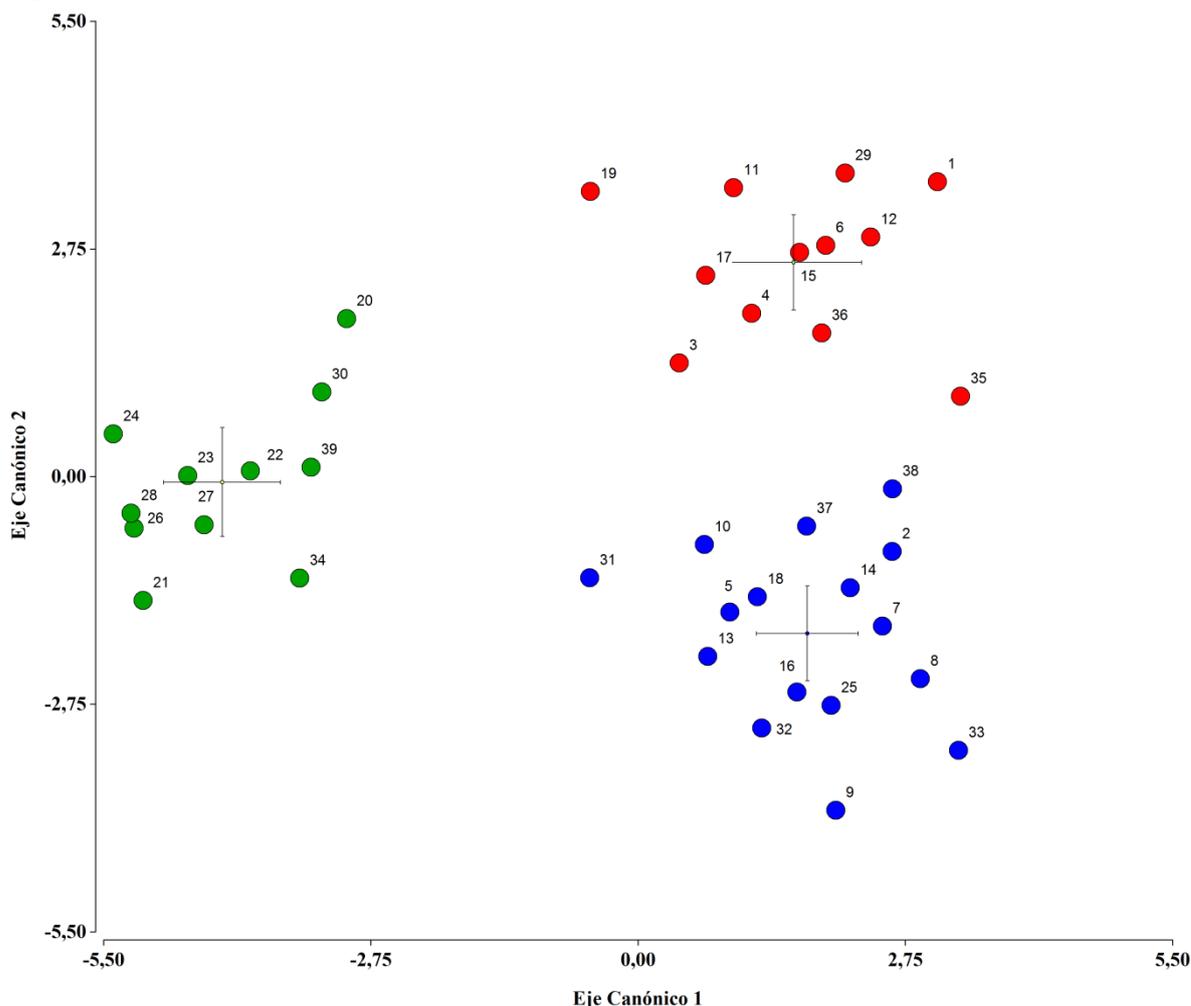


Gráfico 3: Componentes principales de las muestras según variables físico-químicas. Los tres grupos discriminados se señalan: 1-símbolos azules, 2- símbolos rojos y 3- símbolos verdes. Las cruces señalan la DE para ambas componentes principales.

El primer grupo (en azul) contuvo 16 muestras, el segundo grupo (en rojo en el gráfico) agrupó 12 muestras que se diferenciaron del grupo 1 por los valores de CP2. Por último el grupo 3 (en verde en el gráfico) agrupó 11 muestras en una zona menos reducida del espacio y con valores diferentes de CP1 y CP2 que el los otros dos grupos. La tasa de resultó inexistente, en total concordancia con el no solapamiento de los grupos (Gráfico 3). En la Tabla 4 se muestran los coeficientes que el programa asignó a cada una de las variables para las dos componentes principales (CP1 y CP2).

	1	2
Polifenoles	-2,04	-0,25
Proteínas	-0,18	-0,80
Flavonoides	0,04	1,47
CAR	0,50	0,10



Color	-0,12	0,49
Cenizas	0,45	-0,85
Acidez	1,32	0,15

Tabla 4: Funciones discriminantes.

Para identificar cuáles fueron las características propias de los tres grupos discriminados según sus propiedades físico-químicas se hizo un prueba t para cada par de grupo (2 vs 1, 3 vs 1 y 3 vs 2). Los resultados se muestran en la tabla siguiente y muestra que el grupo 1 está formado por las mieles más pobres en polifenoles y flavonoides. El grupo con mayor cantidad de polifenoles fue el grupo 2; el grupo 3 fue el que presentó mayores niveles de flavonoides y acidez y el 1 fue el de mieles más claras y con menor cantidad de polifenoles y flavonoides (Tabla 5).

Grupo	1	2	3	p<*	p<**	p<***
Polifenoles	3,06± 0,14	5,31 ± 1,32	4,29 ± 1,12	0,0001	0,02	0,05
Flavonoides	3,33± 1,59	4,52 ± 1,11	6,36 ± 1,92	0,049	0,0001	0,005
CAR	0,027 ± 0,006	0,034 ± 0,01	0,034 ± 0,01	0,049	0,041	
Proteínas	431 ± 146	398 ± 154	475 ± 170			
Color	16,2± 8,7	22,7±7,0	25,8± 12,3	0,049	0,032	
Cenizas	0,20 ± 0,11	0,28 ± 0,10	0,31 ± 0,13		0,033	
Acidez	19,6± 7,8	24,5± 8,4	33,7± 8,0		0,0001	0,009

Tabla 5: Variables químicas de los grupos discriminados (1, 2 y 3). Se muestran los promedios ± la DE y los valores de p obtenidos de la prueba t de Student.* Grupo 1 vs. 2, ** Grupo 1 vs. 3, ***Grupo 2 vs. 3; NS: no significativo.

Correlación entre variables químicas y botánicas

Una vez efectuado este análisis, surgió la hipótesis de que habría relación entre las variables relacionadas a la capacidad antioxidante y el origen botánico y se procedió a analizarla. Primero se analizó si había especies botánicas diferentes en los grupos 1, 2 y 3. La Tabla 6 muestra que en 5 especies botánicas se observaron diferencias significativas.

Grupo	1	2	3	p<*	p<**	p<***
<i>Prosopis</i> spp.	35 ± 21	8 ± 7	13 ± 14	0,0001	0,005	NS
<i>Larrea</i> spp.	18 ± 17	6 ± 6	11 ± 9	0,029	NS	NS



<i>Schinus</i> sp.	3 ± 3	2 ± 2	5 ± 4	NS	0,081	0,00 8
<i>Mimosa</i> spp.	8 ± 15	5 ± 7	7 ± 9	NS	NS	NS
<i>Cercidium praecox</i>	4 ± 5	11 ± 22	8 ± 15	NS	NS	NS
<i>Baccharis</i> sp.	0,3 ± 0,5	2,3 ± 3,3	1,9 ± 3,8	0,044	NS	NS
<i>Acacia</i> spp.	3 ± 6	1 ± 1	1 ± 1	NS	NS	NS
<i>Aloysia grattissima</i>	1 ± 1	2 ± 3	4 ± 5	NS	0,046	NS
<i>Capparis atamisquea</i>	1 ± 2	1 ± 2	2 ± 3	NS	NS	NS
<i>Eucalyptus</i> sp.	1,5 ± 2,4	0,3 ± 0,7	1,1 ± 1,6	NS	NS	NS
<i>Celtis erhembergiana</i>	0,4 ± 0,8	1,5 ± 1,9	0,3 ± 1,0	0,070	NS	NS
<i>Parkinsonia aculeata</i>	1 ± 2	3 ± 6	5 ± 14	NS	NS	NS
<i>Lycium ciliatum</i>	0,2 ± 0,6	2,6 ± 4,1	0,3 ± 0,7	0,048	NS	0,09 3
<i>Gomphrena pulchella</i>	0,2 ± 0,5	1,1 ± 2,0	0,3 ± 0,7	NS	NS	NS
<i>Geoffroea decorticans</i>	5 ± 7	2 ± 4	1 ± 2	NS	0,091	NS
<i>Ziziphus mistol</i>	0,4 ± 1,4	6,2 ± 10,7	1,8 ± 4,3	0,063	NS	NS
<i>Melilotus albus</i>	1 ± 1	0 ± 0	1 ± 2	NS	NS	NS
<i>Schinopsis</i> sp.	0,0 ± 0,0	10,3 ± 26,4	0,3 ± 0,9	NS	NS	NS
Asteraceae	0,1 ± 0,2	1,1 ± 1,8	0,4 ± 1,4	0,060	NS	NS
<i>Brassica</i> sp.	1 ± 1	0 ± 0	1 ± 1	NS	NS	NS
<i>Chenopodium</i> sp.	0,3 ± 0,8	0,3 ± 0,6	0,2 ± 0,7	NS	NS	NS
<i>Senna aphylla</i>	2 ± 5	4 ± 11	1 ± 3	NS	NS	NS
<i>Condalia microphylla</i>	1 ± 3	2 ± 3	0 ± 0	NS	NS	0,05 7
<i>Citrus</i> spp.	2,2 ± 7,6	0,2 ± 0,6	5,8 ± 15,8	NS	NS	NS



<i>Ammi visnaga</i>	0,4 ± 0,8	0,1 ± 0,4	0,6 ± 1,4	NS	NS	NS
<i>Tournefortia lilloi</i>	0 ± 0	8 ± 18	13 ± 28	NS	NS	NS
<i>Hyptis mutabilis</i>	0,3 ± 0,9	0,3 ± 0,4	0,0 ± 0,0	NS	NS	0,03 1

Tabla 6. Taxones en los tres grupos de muestras según variables químicas. Se indican el promedio ± DE y el resultado del test de Student (p). La significancia entre grupos se muestra como: * 1 vs. 2, ** 1 vs. 3, *** 2 vs. 3. NS: no significativo.

Habiendo detectado algunas diferencias botánicas entre los grupos se realizó un análisis de correlación entre las variables asociadas a la capacidad antioxidante (polifenoles, flavonoides y CAR) y el color, versus las 27 variables botánicas. Los resultados fueron muy interesantes: polifenoles mostró una fuerte correlación negativa con *Prosopis* ($p < 0,0001$), y positiva con *Cercidium* ($p < 0,01$); una relación más débil se observó para *Lycium ciliatum* ($p < 0,03$) y *Senna aphylla* ($p < 0,05$) (Tabla 2.15) y flavonoides correlacionó negativamente con *Prosopis* ($p < 0,02$) y *Acacia* ($p < 0,05$), y positivamente con *Schinus* sp. y *Aloysia grattissima* correlacionó ($p < 0,01$ y $0,03$, respectivamente) (Tabla 2.15).

Grupo	polifenoles	flavonoides	CAR	p<*	p<**	p<***
<i>Prosopis</i> spp.	-6,2 ± 1,7	-3,7 ± 1,5	-758 ± 313	0,0001	0,02	0,02
<i>Larrea</i> spp.	-2,1 ± 1,2			0,10		
<i>Schinus</i> sp.		0,7 ± 0,3	106 ± 58		0,01	0,08
<i>Cercidium praecox</i>	4 ± 1		696 ± 252	0,01		0,01
<i>Acacia</i> spp.	-0,7 ± 0,4	-0,6 ± 0,3		0,09	0,05	
<i>Aloysia grattissima</i>		0,6 ± 0,3			0,03	
<i>Lycium ciliatum</i>	0,6 ± 0,3			0,03		
<i>Geoffroea decorticans</i>			-214 ± 81			0,01
<i>Schinopsis</i> sp.			642 ± 254			0,02
Asteraceae			-40 ± 23			0,10
<i>Senna aphylla</i>	1,4 ± 0,7			0,05		
<i>Condalia microphylla</i>			-68 ± 39			0,09

Tabla 7. Contribución de especies botánicas a la capacidad antioxidante. Se indican el promedio ± DE de la pendiente obtenida de la correlación entre los niveles de polifenoles, flavonoides y CAR en función del porcentaje de la especie botánica en cada muestra. p de Student: * polifenoles, ** flavonoides, *** CAR.



CAR mostró una fuerte correlación negativa con *Prosopis* ($p < 0,02$) y *Geoffroea decorticans* ($p < 0,01$) y tuvo fuerte correlación positiva con *Cercidium praecox* ($p < 0,01$) y *Schinopsis* sp. ($p < 0,02$). También se observaron otras correlaciones menos importantes (Tabla 7). Por último se analizó la correlación entre el color y el origen botánico. Se encontró que las mieles tenían menor intensidad de color cuando aumentaba el contenido de *Prosopis* ($p < 0,03$). Estos resultados se resumen en el Gráfico 4, donde se eligió un ejemplo de especie botánica que contribuyó negativamente a la capacidad antioxidante con los tres parámetros estudiados (*Prosopis* spp.), otra que no contribuyó con CAR ni flavonoides (*Larrea* spp.), otra que contribuyó con flavonoides y CAR (*Cercidium praecox*) y una que contribuyó solamente con CAR (*Schinopsis* sp.).

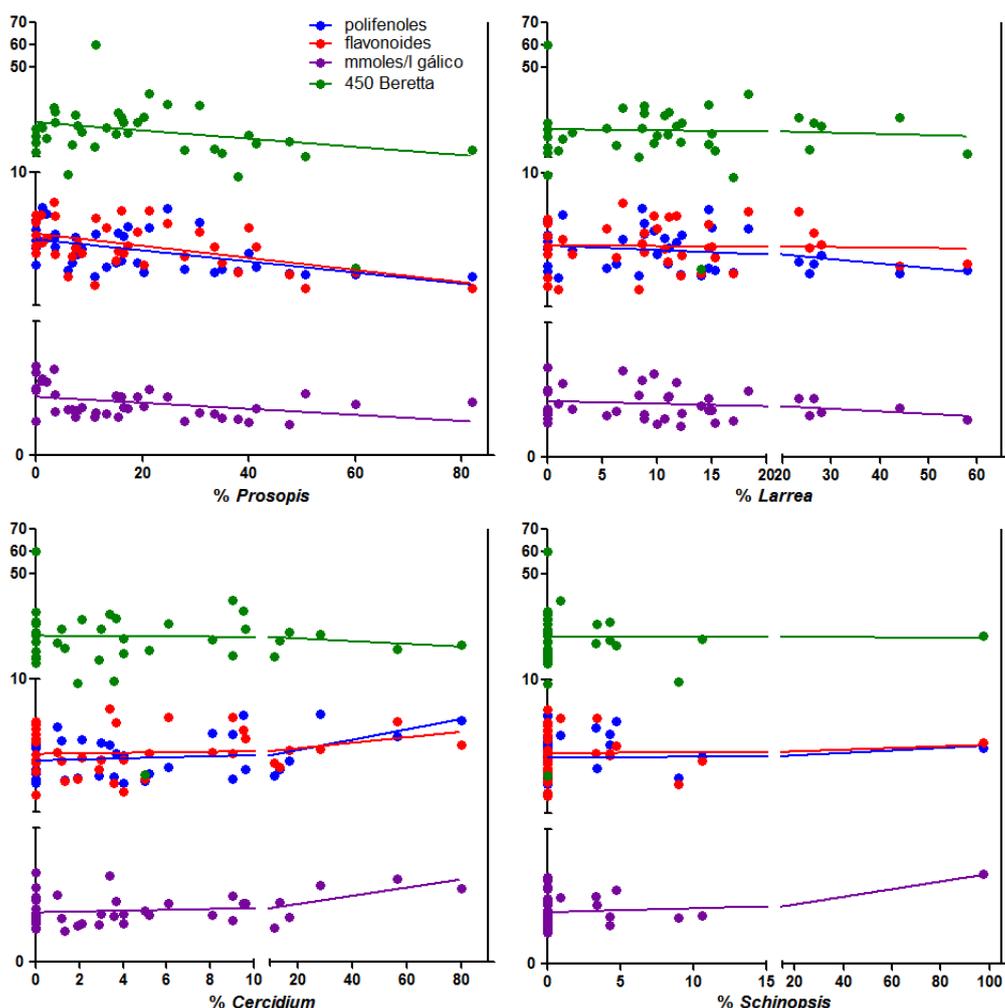


Gráfico 4. Correlaciones entre los niveles de polifenoles, flavonoides, capacidad antioxidante y color vs. porcentaje de abundancia de tipos polínicos de cuatro especies botánicas elegidas (*Prosopis*, *Larrea*, *Cercidium* y *Schinopsis*).

Conclusiones

Las mieles de Catamarca mostraron preponderancia de flora nativa sobre la flora exótica, casi con exclusividad. Las mieles analizadas se pudieron agrupar en tres conjuntos distintos según el análisis discriminante se haya realizado



teniendo en cuenta la zona fitogeográfica de procedencia o las variables químicas. El origen floral, como era de esperar, resultó totalmente coincidente con el geográfico, no así el análisis químico, ya que las muestras de los grupos discriminados por las variables químicas fueron coincidentes parcialmente con las de los grupos discriminados por zona de procedencia.

Las mieles del Chaco fueron las más ricas en *Prosopis*, *Larrea*, y *Geoffroea*. Estas mieles no presentaron pólenes de *Lycium* sp. Las mieles de la Yunga presentaron un mayor contenido polínico de las especies *Tournefortia*, *Aloysia grattissima* y varias especies representantes de la familia Asteraceae. Estas muestras no contuvieron *Mimosa* spp. Las mieles procedentes de lo que se denominó Chaco de Transición se caracterizaron por ser las de mayor contenido de *Cercidium praecox*, *Parkinsonia aculeata*, *Capparis atamisquea* y *Schinopsis* sp. Se observó una relación positiva entre las propiedades antioxidantes y la presencia de determinadas especies botánicas como *Lycium* y *Schinus* spp..

Cuando los grupos se formaron a partir de las variables físico-químicas, el grupo 1 mostró menor capacidad antioxidante y menos color que los grupos 2 y 3. Esto último sin duda está relacionado con el origen botánico ya que se encontró que este grupo se caracterizaba por tener el mayor aporte de polen de *Prosopis* spp. y *Larrea divaricata*. Además, un mayor contenido de *Prosopis* estuvo asociado con un menor contenido de polifenoles, flavonoides, menos color y una menor CAR.

Los resultados también sugieren que hay especies botánicas que contribuyen beneficiosamente a la capacidad antioxidante como el *Cercidium praecox* (brea) que mostró correlación positiva con el contenido de polifenoles y de CAR. *Schinopsis lorentzii* (quebracho) fue un caso particular ya que contribuyó a una mayor CAR sin mostrar correlación con los contenidos de polifenoles y flavonoides, sugiriendo que sería otra especie química la que contribuye a la CAR.

Estos hallazgos son importantes en dos sentidos, por una parte enfatizan la importancia de la flora nativa del bosque como recurso natural y sugieren ventajas de algunas especies para promover la reforestación con ellas ya que incidieron en la producción de mieles con mejor capacidad antioxidante, como *Cercidium* y *Schinopsis*. Por otra parte muestran que el concepto de calidad en mieles debería ser revisado. Los datos presentados en este trabajo son un comienzo para contribuir al valor agregado de las mieles de Catamarca, que suelen presentar características poco apreciadas por el consumidor: color oscuro, alto contenido de cenizas y alto índice de acidez. Interesantemente, estos parámetros resultaron estar fuertemente relacionados con una mayor capacidad antioxidante, poniendo de relieve que mieles con cierta desventaja en el mercado por estas características tienen una cualidad nutracéutica que puede ser puesta de relieve para mejorar el valor de mercado.

Tomando como referencia la experiencia adquirida con el estudio del origen botánico de la miel, resultaría interesante ampliar y profundizar el conocimiento de metabolitos secundarios con propiedades bioactivas generados por las plantas y que se encuentran presentes en otros productos alimenticios



artesanales de circulación regional en Argentina, ya que usan como materia prima para su elaboración, frutos de plantas nativas tales como el arrope, patay, dulces, jaleas, licores, añapa, chicha, etc.

La continuidad de este enfoque permitiría una revalorización de este tipo de alimentos y además contribuiría a dar sustento científico al conocimiento popular existente, acerca de los beneficios a la salud que puede reportar el consumo de los mismos.

Bibliografía

- Beretta, G., P. Granata, et al. 2005. Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric/fluorimetric assays and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 533(2): 185-191.
- Bradford, M. M. 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72(1-2): 248-254.
- Costa, M. C., V. A. Vergara-Roig, et al. 2013. A melissopalynological study of artisanal honey produced in Catamarca (Argentina). *Grana*, 52(3): 229-237.
- D'Arcy, B. R. 2005. Antioxidants in Australian floral honeys : Identification of health-enhancing nutrient components : a report for the Rural Industries Research and Development Corporation / by Bruce R. D'Arcy.
- de Sá Otero, M. P., E. Díaz Losada, et al. 2011. Caracterización de mieles de obtención artesanal y comerciales producidas en Galicia (NO de España) a partir de su espectro polínico y contenido proteico. pag. 35.
- Di Rienzo, J. A., F. Casanoves, et al. 2011. InfoStat.
- Erdtman, G. 1960. The acetolysis method, a revised description. *Svensk Botanisk Tidskrift* 54: 561-564.
- Feás, X., J. Pires, et al. 2010. Characterization of artisanal honey produced on the Northwest of Portugal by melissopalynological and physico-chemical data. *Food and Chemical Toxicology*, 48(12): 3462-3470.
- Kaškonienė, V., A. Maruška, et al. 2009. Quantitative and qualitative determination of phenolic compounds in honey. *Cheminė Technologija*, 52(3): 74-80.
- Louveaux, J., A. Maurizio, et al. 1978. Methods of Melissopalynology International Comisión for Bee Botany of IUBS. *Bee World* 59(4): 139-157.
- Quiroga, V., G. Luna, et al. (2008). Origen botánico y propiedades físicas y químicas de mieles primaverales de cinco localidades del Valle Central de Catamarca. *Ciencia*. Catamarca, Argentina. 3: 85-97.
- Scheidegger, D., P. M. Radici, et al. 2013. Evaluation of milk powder quality by protein oxidative modifications. *Journal of Dairy Science*, 96(6): 3414-3423.
- Zhishen, J., T. Mengcheng, et al. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64(4): 555-559.

Agradecimientos

Los fondos necesarios para realizar este proyecto provinieron de: MinCyt Córdoba Res. N^o 113-2011 y SeCyT UNC código 05/C593 "Procesos oxidativos en matrices alimentarias complejas" y MinCyT Nación a través de un Proyecto Federal de Innovación Productiva 2007-2009 "Desarrollo y fortalecimiento de laboratorio para la determinación del origen botánico, caracterización física, química y microbiológica de miel producida en Catamarca".