

-RESEÑA-

**DETERMINACIÓN DEL ORIGEN FLORAL DE LA MIEL DE ABEJA
MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LOS COMPONENTES VOLÁTILES**

*Jorge A. Pino**

*Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia, Carretera al Guatao, km 3 1/2,
La Habana, C.P. 19 200, Cuba.*

E-mail: jpino@iiaa.edu.cu

RESUMEN

El origen floral de la miel de abejas es una importante característica de calidad de este producto. Para su determinación son empleados métodos tales como el análisis melisopalinológico, determinación de parámetros físico-químicos y análisis sensorial. El análisis de los componentes volátiles de la miel parece ser una herramienta muy útil para este fin. La presente reseña recoge información sobre las técnicas más empleadas en el análisis de los componentes volátiles de la miel de abeja, así como los resultados más relevantes obtenidos en este sentido.

Palabras clave: mieles uniflorales, componentes volátiles, origen floral, microextracción en fase sólida.

ABSTRACT

Determination of floral origin of honey based on the analysis of volatile compounds

The floral origin of honey is a very important characteristic of its quality. It is usually determined by pollen analysis, physical-chemical parameters and sensory properties. The analysis of volatile compounds could be an alternative for characterizing honey. This review resumes some techniques that have also been used for the analysis of honey volatile components and the main information about their application.

Key words: honey, volatile compounds, botanical origin, solid-phase microextraction.

INTRODUCCIÓN

La miel es un producto alimenticio que se obtiene de las abejas melíferas (*Apis mellifera*) partiendo del néctar de las flores o de secreciones provenientes de las partes vivas de las plantas, que las abejas mismas recogen, transforman y combinan con sustancias específicas propias, almacenando y dejando madurar en los panales de la colmena (1). La miel se compone esencialmente de diferentes azúcares, predominantemente fructosa y glucosa. Contiene además proteínas, aminoácidos, enzimas, ácidos orgánicos, minerales, polen y otras sustancias. Puede contener sacarosa, turanosa, maltosa, isomaltosa y algunos oligosacáridos, así como vestigios de hongos, algas, levaduras y otras partículas sólidas que resultan del proceso de obtención de la miel.

**Jorge A. Pino Alea: Licenciado en Química (UH, 1975). Investigador Titular. Doctor en Ciencias Técnicas (CENIC, 1980) y Doctor en Ciencias (IFAL, 2011). Desarrolla su quehacer investigativo en el campo de la Química Analítica de Aromas de Alimentos y Aceites Esenciales.*

Existen decenas de variedades de miel de abejas que se pueden distinguir atendiendo a una serie de rasgos, entre los cuales figuran: la flora, las regiones de recolección y los métodos de recolección. La miel en dependencia de las fuentes de las cuales proviene el néctar, puede ser de origen floral (néctar de flores) o de origen animal (secreciones dulces de insectos). En lo concerniente a las mieles de origen floral, estas pueden provenir del néctar de la flor de una sola especie (miel monofloral), o de varias (miel plurifloral). Sin duda, raras veces se pueden encontrar mieles completamente monoflorales. No obstante, la presencia de una insignificante cantidad de néctar de otras plantas melíferas no ejerce influencia sensible sobre el aroma, sabor y color de la miel en que predomina el néctar de un solo tipo de flor (2).

El origen floral de la miel es usualmente determinado por el análisis de su contenido de polen, parámetros físicos-químicos y propiedades sensoriales. La caracterización por los métodos palinológicos está basada en la identificación microscópica del polen (3). Por otra parte, se ha pretendido establecer marcadores de origen floral en la miel basados en el análisis estadístico de parámetros físico-químicos (4), en la determinación de los patrones de azúcares (5) y de aminoácidos (6), pero estos métodos utilizados para caracterizarla no son muy fiables (7).

Una importante característica de un producto alimentario es el perfil aromático, tanto para identificar su calidad sensorial como su autenticidad, por lo que el análisis de los compuestos volátiles en la miel, puede ser una herramienta muy útil para la caracterización de su origen floral (8-11).

El presente trabajo recoge información sobre los métodos más comúnmente empleados en la determinación del origen floral de la miel de abeja, así como la importancia del análisis de los componentes volátiles, las técnicas de extracción y su aplicación para determinar origen floral.

Métodos empleados para determinar el origen floral de la miel de abejas

El origen floral de la miel es una característica muy importante a tener en cuenta pues existen sectores del mercado que prefieren mieles con características que

las diferencian unas de otras, tales como: color, olor y sabor, lo cual es de gran interés para la industria apícola por los beneficios económicos que esto puede reportarles.

Tradicionalmente la determinación del origen floral de las mieles ha sido llevada a cabo por el análisis del polen presente en estas. Este método se basa en la identificación microscópica del polen (11). La caracterización por los métodos palinológicos presenta algunos inconvenientes como pueden ser: que las plantas producen diferentes cantidades de polen y este puede variar según la época del año, las abejas pueden coleccionar polen sin tomar el néctar de una planta y el polen puede ser añadido intencionalmente a la miel. Además requiere de un analista experimentado para su realización, la inversión de tiempo considerable y depende del juicio y habilidad de dicho experto (12).

El perfil sensorial y el análisis de los componentes volátiles han sido métodos empleados en los últimos años para determinar el origen floral de la miel de abejas (11). El análisis de los componentes volátiles es una herramienta muy útil para este fin pues detecta la presencia de compuestos característicos de cada una de las mieles que pudieran distinguirlas del resto y además produce matrices de datos que pueden ser procesadas por las distintas técnicas del análisis multivariante (13). Varias han sido las técnicas de aislamiento utilizadas en mieles, entre ellas pueden mencionarse: la extracción directa con disolvente, columnas de adsorción, destilación-extracción simultáneas, análisis del espacio de cabeza y la microextracción en fase sólida (SPME) (8-11).

Extracción directa con disolvente

La técnica de extracción directa con disolvente ha sido empleada para los estudios de caracterización de miel (14-19), por su simplicidad de operación y porque los compuestos termolábiles no sufren cambios debido al calentamiento. Mediante esta técnica, se ha encontrado que los componentes volátiles principales de fuentes específicas de mieles, pertenecen en general a tres categorías principales: terpenos, norisoprenoides y derivados del benceno; sin embargo, también han sido hallados compuestos alifáticos y subproductos de la reacción de Maillard (17, 20).

Columnas de adsorción

El empleo de un adsorbente inerte al agua, como el polímero *Porapak Q*, resulta una solución interesante para el aislamiento de los compuestos volátiles de la miel (21, 22). En el primer trabajo citado se utilizó éter etílico como eluyente y en el segundo, a una escala más reducida, se empleó acetona, debido a que su extracto mantenía mejor el olor original de la miel. La principal desventaja de la técnica es que requiere de volúmenes significativos de disolvente y de su evaporación con las consiguientes pérdidas de los compuestos más volátiles de la miel.

Destilación-extracción simultáneas

La técnica de destilación-extracción simultáneas (DES) se fundamenta en el aislamiento de los compuestos mediante una destilación con vapor combinada con una extracción simultánea en un aparato apropiado (23). La misma ha sido reportada en la extracción de componentes volátiles en miel de abejas (15, 24). El empleo de una pre-extracción con diclorometano para los compuestos volátiles de la miel y eliminar los posibles "artefactos" causados por el pardeamiento no enzimático que puedan formarse, en una atmósfera inerte seguida de destilación extracción, fueron reportados como posibles marcadores químicos en miel de castaña: 1-feniletanol y 2-aminoacefenona y en mieles de lima: etil-metil-fenol, estragol y carvacol (25). Esta misma técnica se aplicó en mieles de brezo y se detectaron el ácido fenilacético, dehidroiomifoliol y 4-(3-oxo-1-butinil)-3,5,5-trimetilciclohex-2-en-1-ona en *Calluna vulgaris* y ácido benzoico, ácido decanoico, presencia de derivados metabólicos como: 4-metoxibenzaldehído, ácido 4-metoxibenzoico y vainillato de metilo en *Erica arborea* (26).

En el análisis de mieles francesas y portuguesas de lavanda (*Lavandula stoechas*, *L. angustigolia* y *L. angustigolia x latifolia*) fueron aislados e identificados 20 compuestos aromáticos. Los autores plantearon que la posible autenticidad de estas mieles puede estar basada en la ausencia simultánea de hexanol y nonanal y la presencia de piridina. El fenilacetaldéhído pudiera ser un marcador cuantitativo de mieles de *L. angustigolia x latifolia* mientras que el ácido heptanoico predomina en mieles de *L. angustigolia*. La cumarina aparece como un posible derivado de

glicósidos durante el almacenamiento y puede ser utilizado como un indicador de la frescura de las mieles de lavanda francesas (27). La DES se ha empleado para caracterizar perfiles de volátiles de mieles de romero y cítricas españolas. No se reportó la formación de "artefactos" debido a la alta temperatura empleada para aislar los compuestos volátiles (28, 29).

Análisis del espacio de cabeza

La técnica de análisis del espacio de cabeza en su variante dinámica (*dynamic headspace analysis*) o de purga y trampa (*purge & trap*) consiste en el arrastre con un gas inerte y retención en una trampa con adsorbente. Esta técnica ha sido muy empleada para el análisis de compuestos volátiles en mieles uniflorales (30, 31). Con su utilización se han reportado compuestos en mieles de eucalipto tales como: dicetonas (diacetilo), compuestos azufrados (sulfuro de dimetilo, trisulfuro de dimetilo) y alcanos (24).

La variante dinámica se ha reportado en mieles monoflorales con trampas de Tenax TA (3), mientras que la variante de purga y trampa se ha empleado para analizar los perfiles de volátiles de mieles de pino con el uso de trampas de Tenax TA y posterior desorción térmica (32). La variante dinámica con adsorción en trampas de *Porapak Q* y elución con acetona, se ha usado para mieles de naranja y eucalipto de Brasil (33). Con esta técnica, al estudiar mieles de Cerdeña, provenientes del árbol de la especie *Arbutus unedo* L., se identificaron 28 compuestos aromáticos y como marcadores específicos de este tipo de miel a la á-isoforona, â-isoforona y 4-oxoisoforona (34).

En resumen, las técnicas que requieren el uso de disolventes, como la extracción líquido-líquido y la destilación-extracción simultáneas, son en ocasiones complicadas, consumidoras de disolventes de alta pureza y de tiempo. El empleo de la técnica del análisis del espacio de cabeza dinámico puede eliminar el uso de los disolventes; sin embargo, requiere para la desorción térmica de los volátiles retenidos en la fase sólida que los inyectores de los cromatógrafos de gases sufran modificaciones extensas o la adición de costosos módulos de desorción.

Microextracción en fase sólida (SPME)

La microextracción en fase sólida, desarrollada a principios de la década del 90 (35), es una técnica de preparación de la muestra que utiliza una fibra de cuarzo cubierta con una fase estacionaria apropiada. El analito en la muestra es directamente extraído y concentrado en el recubrimiento de la fibra. La Fig. 1 muestra este proceso. Este método trae consigo un ahorro de tiempo de preparación y costos porque no requiere disolventes, así como mejora los límites de detección (36). Esta técnica ha sido utilizada en combinación con la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y exitosamente aplicada a una amplia variedad de compuestos, particularmente para la extracción de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles del medio ambiente, biológicos y de los alimentos.

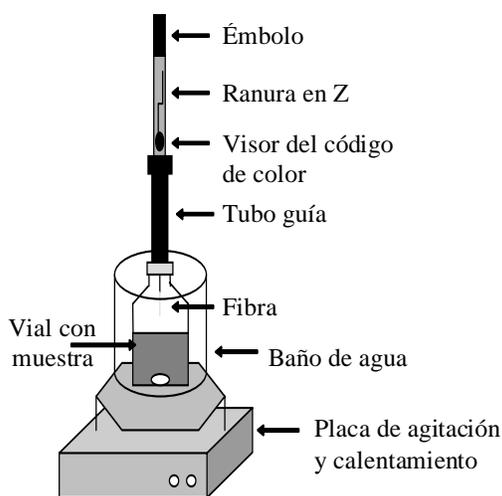


Fig. 1. Equipamiento para la extracción por HS-SPME.

La efectividad en la preconcentración del analito depende de varios parámetros entre ellos tipo de fibra, volumen de muestra, tiempo y temperatura de extracción, presencia de sales, pH del medio, modo de extracción y desorción de los analitos en la fibra, los cuales es necesario establecer previamente. Esta técnica ha sido empleada en los últimos años con gran éxito en el análisis de los componentes volátiles en miel y la posterior determinación de su origen floral (11). En el estudio del aroma de la miel de abeja, mediante SPME, se han realizado trabajos en años recientes, los cuales han tenido el objetivo común de mejorar las condicio-

nes de operación de la técnica. Los parámetros estudiados han sido: tipo de fibra a utilizar, tamaño del vial, cantidad de muestra, adición de sales, agitación, temperatura, tiempo de equilibrio, tiempo de extracción y el tiempo de desorción de la fibra. La Tabla 1 resume las condiciones de trabajo empleadas por varios autores para la extracción de compuestos volátiles en miel de abejas con la utilización de la SPME.

Para comparar el poder de adsorción de algunas fibras comerciales es necesario tener en cuenta el número y concentración de compuestos volátiles que se obtienen. En este sentido los resultados son muy variables en dependencia de las mieles estudiadas y el tipo de fibra comparada en cada caso.

En el análisis de mieles de eucalipto, naranja, flores silvestres y castaña se determinó que utilizando fibra de PDMS/DVB se obtuvieron mejores resultados en la extracción de compuestos volátiles que con PA, que es una fibra más polar (37). Algunos autores han utilizado fibras de PDMS para el aislamiento de los compuestos terpénicos en mieles monoflorales con el argumento de que estos compuestos son los típicos de las flores (38). Sin embargo, otros autores hallaron un mayor número y concentración de volátiles de la miel utilizando fibra de CAR/PDMS en comparación con PDMS/DVB (39). Por el contrario, se obtuvieron mejores resultados con fibra de PA al realizar comparaciones con la fibra de CAR/PDMS (40). También existen sugerencias sobre la utilización de las fibras de PA y CAR/PDMS de manera complementaria, ya que la primera muestra una alta precisión, lo cual es un requerimiento importante para distinguir entre mieles de diferentes tipos cuando se está realizando una caracterización de la miel y la segunda tiene una alta sensibilidad, muy necesaria al analizar mieles pobres en componentes volátiles (41). En el análisis de mieles de tahonal, tzitzilché y habín, colectadas en la península de Yucatán, se encontró que con la fibra de PDMS/DVB se obtuvo un mejor perfil que con las fibras de PDMS, CAR/DVB y Carboxen/PDMS (42). La fibra de DVB/Carboxen/PDMS fue seleccionada para determinar los perfiles de volátiles de mieles de cítricos y tomillo de Grecia (43, 44). Esta misma fibra fue seleccionada para determinar antranilato de metilo en mieles de cítricos (45) y para evaluar perfiles de cuatro tipos de mieles monoflorales de la isla de Madera (46).

Tabla 1. Condiciones empleadas en el análisis del aroma en miel de abejas mediante SPME-CG

Fibra	Miel (g)	VIAL (mL)	Equilibrio		Extracción		Desorción (GC)		Referencia
			Temp. (°C)	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Tiempo (min)	Temp. (°C)	
DVB/CAR/PDMS	1	22	60	10	60	5	4	260	18
PDMS/DVB	16	40	30	30	30	25	3	220	37
CAR/PDMS								CAR/PD	
PDMS/DVB	1	4	70	60	70	30	5	MS, 270 PDMS/D VB, 250	39
PDMS 100 µm									
PA	3	10	70	30	70	20	3	250	40
CAR/PDMS									
CAR/PDMS									
PA	1,5-2,0	5	60	15	60	30	2	250	41
PDMS/DVB	6	15	70	30	70	40	4	250	42
DVB/CAR/PDMS	4,5	15	60	30	60	60	-	220	43
DVB/CAR/PDMS	15	60	60	40	60	40	6	260	46
PDMS/DVB	6	15	60	20	60	30	4	250	47
PDMS 100 µm	3	10	70	30	70	20	3	240	48
DVB/CAR/PDMS	7	10	90	2	90	30	-	190	49
CW/DVB	5	27	-	-	70	50	5	220	50
CAR/PDMS	6	20	60	-	60	10	-	-	51
DVB/CAR/PDMS	2,5	15	60	10	60	40	5	260	52

CAR: Carboxen, PDMS: polidimetilsiloxano, DVB: divinilbenceno, PA: poliacrilato, CW: Carbowax.

En el análisis de mieles de campanilla blanca, campanilla morada y leñatero, colectadas en Cuba, se obtuvo un mejor perfil con PDMS/DVB que con las fibras de PDMS y Carboxen/PDMS (47).

Esta variedad en los resultados en conjunto con las diferentes condiciones de trabajo empleadas, que influyen de manera importante en el equilibrio del espacio de cabeza y en la capacidad de adsorción de las fibras, no permiten concluir cual es la fibra más adecuada a utilizar para la extracción de volátiles en cada tipo de miel de abejas. Por otra parte, la adición de sales a las mieles mejora el recobrado de los volátiles, debido a que se disminuye la solubilidad de los compuestos hidrofílicos en la fase acuosa (37, 41, 47).

Las condiciones de extracción con las cuales se obtienen mejores resultados han sido temperaturas entre 60 y 70 °C y tiempos de equilibrio de 15 a 30 min. Con estas condiciones de extracción no ocurren reacciones que puedan formar compuestos volátiles no presentes originalmente en la miel, tales como los productos de la reacción de Maillard y otros (37, 41, 42, 43, 47).

En las investigaciones realizadas se han utilizado diversos tamaños de viales en función de la cantidad de miel empleada. De manera general no se reportan criterios de selección empleados. Las cantidades varían desde 1 hasta 16 g de miel con dilución, con el objetivo de exponer la fibra a un espacio de cabeza mínimo, manteniendo una razón constante de volúmenes de líquido a espacio de cabeza alrededor de 1:1, para una extracción adecuada (37). En el análisis de la miel se ha utilizado la dilución con agua como un factor importante para incrementar la concentración de los analitos en el espacio de cabeza (42, 43, 46, 52).

Al utilizar la agitación en las muestras de miel, se ha observado que esta influye favorablemente (37, 39, 41), pues beneficia la concentración de volátiles en el espacio de cabeza; sin embargo, no se han establecido valores específicos para este parámetro. Se ha reportado que la agitación dio mejores resultados que la sonicación (43).

En cuanto al tiempo y temperaturas de desorción utilizadas, de forma general, puede decirse que los tiempos de desorción de las fibras en el modo *splitless* durante la inyección varían de 2 a 6 min, mientras que las temperaturas empleadas fueron las que sugiere el fabricante. Algunos investigadores al estudiar el tiempo de desorción encontraron los mejores recobrados a los 2 min (41), mientras que otros seleccionaron 4 min (42, 47), 5 min (39, 52) y hasta 6 min (46).

Puede resumirse que las condiciones de operación de la microextracción en fase sólida no están pre-establecidas pues dependen del tipo de miel y de las particularidades de cada caso.

Identificación de compuestos volátiles como marcadores químicos

Parece ser que es difícil hallar marcadores químicos fidedignos para la discriminación de las mieles colectadas de diferentes fuentes florales debido a que la composición química de las mieles también depende de otros muchos factores, como son el origen geográfico, estación de colección, modo de almacenamiento, especie de abeja e interacciones entre los compuestos químicos y enzimas de la miel. Por consiguiente, algunas publicaciones han reportado diferentes marcadores florales para mieles con un mismo origen floral. Además, los resultados del análisis químico de los componentes de la miel dependen también de la preparación de la muestra y la técnica analítica utilizada. En consecuencia, una caracterización más fidedigna de la miel requiere la determinación de más de una simple clase de compuestos, preferentemente en combinación con algún manejo de datos multivariante, como el análisis de componentes principales o el análisis de agrupamiento (2).

En la miel de cítricos, por ejemplo, fue identificado como compuesto característico el antranilato de metilo (37, 41, 40). En la miel de eucalipto se destacaron entre otros, los compuestos: nonanol, nonanal, ácido nonanoico (37, 40, 48) y acetoína (37, 39, 40), el cual ha sido igualmente considerado como marcador de miel de eucalipto utilizando otra técnica de extracción (14, 24).

Al analizar la miel de castaña fueron identificados como principales compuestos volátiles: acetofenona, 1-feniletanol y 2-aminoacetofenona (37, 40). Estos fue-

ron mencionados en trabajos anteriores (25, 26). Además por su abundancia también fueron reportados en este tipo de miel: 2-metilciclopentanol y dietilfenol (48).

En la miel de brezo se han encontrado altos niveles de isoforona (41). Este compuesto químico ha sido referido anteriormente como característico en miel de brezo neozelandesa (53) y europea (26), aunque su presencia no es exclusiva de estas mieles pues se ha reportado en otros tipos de mieles como las de tomillo (54) y romero (41).

También han sido estudiadas otros tipos de mieles como: la miel de tomillo (39, 40, 48), romero, lavanda (39, 41), acacia (48) y flores silvestres sicilianas (37), entre otras.

Al analizar 43 muestras de mieles uniflorales de diferentes orígenes botánicos y geográficos, fueron encontrados aldehídos lineales y ramificados, cetonas y alcoholes de cadena corta (3). Además se reportaron posibles marcadores químicos hallados en mieles de acacia (óxido de linalol y heptanal), en mieles de eucalipto (octano, 2,3-pentanodiona y éter cíclico), en mieles de girasol (ápineno y 3-metilbutanol), así como en mieles de lavanda (heptanal), esta última en concordancia con otras investigaciones que informaron la presencia de hexanal, heptanal y propanoato de etilo en esta miel (24).

El estudio de los componentes volátiles de mieles españolas poco comunes, también fue realizado por SPME con fibras de CAR/PDMS (55). Alrededor de 100 volátiles fueron identificados, algunos de los cuales parecen ser característicos de ciertas mieles, tales como el salicilato de metilo en la miel de sauce (*Salix spp.*), la eucarvona en la miel de almendra (*Prunus dulcis*) y la isoforona en la miel de *Arbutus unedo*.

En mieles de pino de Grecia y Turquía se identificaron 77 compuestos volátiles. Dos de ellos (δ -3-careno y un compuesto no identificado) fueron específicos de la miel procedente de Turquía. Con ayuda de redes neuronales se logró una clara diferenciación del origen geográfico de las mieles (32).

Estudios de la miel de *Thymus capitatus* demostraron que posee seis marcadores químicos: 1,3-difenil-2-propanona, (3-metilbutil)benceno; 3,4,5-trimetoxibenzaldehído; 3,4-dimetoxibenzaldehído, vainillina y timol. La miel de *Thymelaea hirsuta* se

caracteriza por un grupo de alcoholes y fenoles (bencenopropanol, alcohol bencílico, nonanol, hexanol y 4-metoxifenol); mientras que la miel de *Tolpis virgata* tiene solo dos marcadores: 3,5-dihidroxitolueno y tridecano (50).

CONCLUSIONES

La determinación del perfil de los compuestos volátiles es un procedimiento adecuado para definir el origen floral de la miel de abejas. La microextracción en fase sólida (SPME) es un método rápido, de fácil procedimiento, económico y con una alta sensibilidad en la determinación de los compuestos volátiles en miel de

abeja. Sus condiciones de operación no están pre-establecidas pues dependen del tipo de miel y de las particularidades de cada caso.

Resulta difícil hallar marcadores químicos fidedignos para la discriminación de las mieles colectadas de diferentes fuentes florales debido a que la composición química de las mieles también depende de otros muchos factores, como son el origen geográfico, estación de colección, modo de almacenamiento, especie de abeja e interacciones entre los compuestos químicos y enzimas de la miel.

REFERENCIAS

1. Official Journal of the European Communities. L 10/47-L 10/52.12.1.2002. Council Directive 2001/110/EC of December 2001 relating to honey.
2. Kaškonienė, V. y Venskutonis, P.R. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9 (6): 620-634, 2010.
3. Radovic, B.S.; Careri, M.; Mangia, A.; Musci, M.; Gerboles, M. y Anklam, E. *Food Chem.* 72: 511-520, 2001.
4. Sanz, S.; Pérez, C.; Herrera, A.; Sanz, M. y Juan, T. *J. Sci. Food Agric.* 2: 135-140, 1995.
5. Barez, J.A.G.; García-Villanova, R.J.; García, S.E.; Pala, T.R.; Paramas, A.M.G y Sánchez, J.S. *European Food Res. Tech.* 210: 437-444, 2000.
6. Hermosín, I.; Chicón, R. y Cabezudo, M. *Food Chem.* 83: 263-268, 2003.
7. Iglesias, M.T.; De Lorenzo, C.; Polo, M.; Martín-Alvarez, P.J. y Pueyo, E. *J. Agric. Food Chem.* 52: 84-89, 2004.
8. Overton, S.V. y Manura, J.J. *American Laboratory* 26: 45-53, 1994.
9. De Maria, C.A.B. y Moreira, R.F.A. *Quim. Nova* 26 (1): 90-96, 2003.
10. Cuevas-Glory, L.F.; Pino, J.; Santiago, L.S. y Sauri-Duch, E. *Food Chem.* 103: 1032-1043, 2007.
11. Wang, J. y Li, Q.X. *Chemical Composition, Characterization, and Differentiation of Honey Botanical and Geographical Origins*. En: *Advances in Food and Nutrition Research*. S.L. Taylor (Ed.), Vol. 62, Academic Press, Burlington, pp. 89-137, 2011.
12. Molan, P.D. *Food Authentication*. P.R. Asmhurst y M.J. Dennis (Eds.), Chapman and Hall, London, 1996.
13. Aliferis, K.A.; Tarantilis, P.A.; Harizanis, P.C. y Alissandrakis, E. *Food Chem.* 121: 856-862, 2010.
14. Graddon, A.D.; Morrison, J.D. y Smith, J.S. *J. Agric. Food Chem.* 27: 832-837, 1979.
15. Bicchì, C.; Belliardo, F. y Fratinni, C. *J. Apic. Res.* 22: 130-136, 1983.
16. Wilkins, A.L.; Lu, Y. y Tan, S.T. *J. Agric. Food Chem.* 41: 873-878, 1993.
17. D'Arcy, B.R.; Rintoul, G.B.; Rowland, C.Y. y Blackman, A.J. *J. Agric. Food Chem.* 45: 1834-1843, 1997.
18. Zhou, Q.; Wintersteen, C.L. y Cadwallader, K.R. *J. Agric. Food Chem.* 50: 2016-2021, 2002.
19. Bonvehí, J. S. y Coll, F. V. *J. Sci. Food Agric.* 83: 275-282, 2003.
20. Guyot-Declerck, C.; Chevance, F.; Lermusieau, G. y Collin, S. *J. Agric. Food Chem.* 48: 5850-5855, 2000.
21. Shimoda, M.; Wu, Y. y Osajima, Y. *J. Agric. Food Chem.* 44: 3913-3918, 1996.
22. Moreira, R.F.A.; Trugo, L.C.; Pietrolungo, M. y De Maria, C.A.B. *J. Agric. Food Chem.* 50: 7616-7621, 2002.
23. Chaintreau, A. *Flav. Fragr. J.* 14: 126-148, 2001.
24. Bouseta, A.; Collin, S. y Doufour J. *J. Apic. Res.* 32 (2): 96-109, 1992.
25. Guyot, C.; Bouseta, A.; Scheirman, V. y Collin, S. *J. Agric. Food Chem.* 46: 625-633, 1998.
26. Guyot, C.; Scheirman, V. y Collin, S. *Food Chem.* 64: 3-11, 1999.
27. Guyot-Declerck, C.; Renson, S.; Bouseta, A. y Collin, S. *Food Chem.* 79: 453-459, 2002.
28. Castro-Vázquez, L.; Pérez-Coello, M.S. y Cabezudo, M.D. *Chromatographia* 57: 227-233, 2003.
29. Castro-Vázquez L., Díaz-Maroto M.C. y Pérez-Coello M.S. *Food Chem.* 103: 601-606, 2007.

30. Radovic, B. S., Careri, M., Manglia, A., Musci, M., Gerboles, M. y Anklaam, E. *Food Chem.* 72: 511-520, 2001.
31. Radovic, B. S., Goodacre, R. y Anklaam, E. *J. Anal. Pyrolysis* 60: 79-87, 2001.
32. Tananaki, Ch.; Thrasyvoulou, A.; Giraudel, J.L. y Montury, M. *Food Chem.* 101: 1687-1693, 2007.
33. Bastos, D.H.M.; Franco, M.R.B.; Da Silva, M.A.A.P.; Janzanti, N.S. y Marques, M.O.M. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 22 (2): 122-129, 2002.
34. Bianchi, F.; Careri, M. y Musci, M. *Food Chem.* 89: 527-532, 2005.
35. Arthur, C.L. y Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* 62: 2145-2149, 1990.
36. Harmon, A.D. Solid-phase microextraction for the analysis of aromas and flavors. En: *Fragrance and Odor analysis*. Marsili R. (Ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 75-106.
37. Verzera, A.; Campisi, S.; Zappala, M. y Bonaccorsi, I. *American Laboratory* 33: 18-21, 2001.
38. Peña, R.M.; Barciela, J.; Herrero, C. y García-Martín, S. *J. Sep. Sci.* 27: 1540-1544, 2004.
39. Pérez, R.A.; Sánchez-Brunete, C.; Calvo, R.M. y Tadeo, J.L. *J. Agric. Food Chem.* 50: 2633-2637, 2002.
40. Piasenzotto, L.; Gracco, L. y Conte, L. *J. Sci. Food Agric.* 83: 1037-1044, 2003.
41. Soria, A.C.; Martínez-Castro, I. y Sanz, J. *J. Separation Sci.* 26: 793-801, 2003.
42. Cuevas-Glory, L.F.; Ortiz-Vázquez, E.; Centurión-Yah, A.; Pino, J. y Sauri-Duch, E. *Téc. Pecu. Méx.* 46 (4): 387-395, 2008.
43. Alissandrakis, E.; Tarantilis, P.A.; Harizanis, P.C. y Polissiou, M. *Food Chem.* 100: 396-404, 2007.
44. Alissandrakis, E.; Tarantilis, P.A.; Harizanis, P.C. y Polissiou, M. *J. Agric. Food Chem.* 55: 8152-8157, 2007.
45. Bertelli, D.; Papotti, G.; Lolli, M.; Sabatini, A.G. y Plessi, M. *Food Chem.* 108: 297-303, 2008.
46. Pontes, M.; Marques, J.C. y Câmara, J.S. *Talanta* 74: 91-103, 2007.
47. Ceballos, L.; Pino, J., Quijano-Celis, C. y Dago, A. *J. Food Qual.* 33: 507-528, 2010.
48. Guidotti, M. y Vitali, M. *Industria Alimentari* 37: 351-356, 1998.
49. Ampuero, S.; Bodganov, S. y Bosset, J.O. *European Food Res. Tech.* 218: 198-207, 2004.
50. Odeh, I.; Abu-Lafi, S.; Dewik, H.; Al-Najjar, I.; Imam, A.; Dembitsky, V.M. y Hanuš, L.O. *Food Chem.* 101: 1393-1397, 2007.
51. Senyuva, H.Z.; Gilbert, J.; Silici, S.; Charlton, A.; Dal, C.; Gürel, N. y Cimen, D. *J. Agric. Food Chem.* 57: 3911-3919, 2009.
52. Plutowska, B.; Chmiel, T.; Dymerski, T. y Wardencki, W. *Food Chem.* 126: 1288-1298, 2011.
53. Tan, S. T.; Wilkins, A. L.; Holland, P. T. y McGhie, T. K. *J. Agric. Food Chem.* 37: 1217-1221, 1989.
54. Tan, S. T.; Wilkins, A. L.; Holland, P. T. y McGhie, T. K. *J. Agric. Food Chem.* 38: 1833-1838, 1990.
55. De la Fuente, E.; Valencia-Barrera, R.; Martínez-Castro, I. y Sanz, J. *Food Chem.* 103: 1176-1180, 2007.