



Universitat
de les Illes Balears

Departament de Química

Justificación de la elevada conductividad de la miel de Algarrobo

Grupo de Ingeniería Alimentaria. UIB

Noviembre 2023



ÍNDICE

- 1. Grupo de investigadores e investigadora responsable**
- 2. Antecedentes**
- 3. El algarrobo en Europa**
- 4. Objetivo**
- 5. Materiales y métodos**
 - 5.1. Muestras
 - 5.2. Métodos analíticos
 - 5.3. Espectro polínico
 - 5.4. Métodos estadísticos
- 6. Resultados**
 - 6.1. Resultados previos y bibliografía
 - 6.2. Miel de algarrobo
 - 6.2.1. Contenido en minerales mayoritarios de la miel de algarrobo de Mallorca
 - 6.2.2. Estudios bibliográficos sobre la conductividad eléctrica de la miel de algarrobo
 - 6.2.3. Conductividad eléctrica de la miel de Algarrobo de Mallorca y su relación con el contenido en minerales mayoritarios
- 7. Conclusiones**
- 8. Agradecimientos**
- 9. Bibliografía**
- 10. Anexo. Contenido en minerales mayoritarios de las muestras del proyecto BIA04/20**

1. Grupo de investigadores e investigadora responsable

Investigadoras responsables:

Dra. Carmen Rosselló Matas, Catedrática de Ingeniería Química

Dra Valeria Eim Iznardo. Profesora Titular de Ingeniería Química

Investigadores:

Dra. Susana Simal Florindo, Catedrática de Ingeniería Química

Dr A. Femenia Marroig. Catedrático de Ingeniería Química

Sra C. Reche Landínez. Becaria predoctoral CAIB

2. Antecedentes

Como consecuencia de la realización del proyecto *Caracterització de la mel de Mallorca i vincle amb el medi* (BIA04/20), en el marco de la convocatoria *AJUDES PER A LA INVESTIGACIÓ APLICADA EN MATÈRIA D'AGRICULTURA, RAMADERIA I PESCA EN L'ÀMBIT DE LES ILLES BALEARS* del año 2020, se han identificado los diferentes tipos de miel producida en Mallorca en el año 2021 en función de sus características, temporada de recolección y condiciones y métodos de producción. Se han identificado dos tipos de mieles mayoritarias en Mallorca según su perfil polínico, dependiendo de la estación de recolección: miel de algarrobo en otoño y multifloral en primavera. Asimismo, se ha profundizado en la caracterización del producto y en la selección de parámetros que puedan dar lugar a una diferenciación en relación con los de su misma naturaleza.

3. El algarrobo en Europa

Ceratonia siliqua L. conocido en castellano como algarrobo, es un cultivo leñoso típico de la cuenca mediterránea, desarrollado tradicionalmente en áreas de suelos pobres y de clima templado y seco. Autores como Batlle y Tous (1997) y Salazar et al. (2002) afirman que es un cultivo adecuado para las regiones semiáridas mediterráneas o subtropicales.

La ecología donde se desarrolla *Ceratonia siliqua* L. es un ambiente de aridez moderada y con baja incidencia al frío, por ello, es un cultivo típico de secano (mínimo 350 mm) y próximo a la zona circumediterránea, a menos de 500 m de altura (Salazar et al., 2002).

Según Malagón (2020), el algarrobo muestra mejor rendimiento de cosecha con Riego Deficitario Controlado (RDC) de 1.500-2.000 m³/ha.

El algarrobo prefiere suelos profundos, drenados y fértiles, aunque por su sistema radicular puede desarrollarse en suelos calizos, pobres y pedregosos; es un cultivo muy tolerante a la salinidad (hasta 4 dS/m de CE) y por su rusticidad no se suele abonar (Malagón, 2020).

Como puede observarse en la Tabla 1, entre 2012 y 2021, el promedio de producción a nivel mundial de algarroba fue de 183915 t en una superficie de 74229 ha, siendo España el principal productor con 44.114 t, seguido de Portugal, Italia y Marruecos (Mahdad y Gaouar, 2023)

Tabla 1. Superficie media cosechada, producción y rendimiento de los principales países productores de algarroba en el período 2012-2021. Fuente: Mahdad & Gaouar (2023)

País	Área cosechada (ha)	Producción (t)	Rendimiento (t/ha)
España	37330	44114	1,18
Portugal*	13599	42367	3,12
Italia	5599	31297	5,59
Marruecos	10415	22031	2,12
Turquía	1911	15489	8,11
Grecia*	2580	12753	4,94
Chipre*	1254	7932	6,33
Líbano	348	3624	10,41
Argelia	781	3467	4,44
Túnez	412	841	2,04
Total	74229	183915	2,48

Fuente: FAO, MAPA, ISTAT.

* Corresponde a valores medios de 2012 a 2017

En 2022, la zona de mayor producción de algarroba de España ha sido la Comunidad de las Illes Balears, donde se ha concentrado un 32 % de toda la algarroba española. El resto se reparte sobre todo entre las Comunidades de Valencia (28%) y Cataluña (25 %). Otras zonas recogen cantidades menores, como Andalucía y Murcia (MAPA, 2022).

4. Objetivo

El objetivo de este contrato es determinar el contenido de minerales de la miel de algarrobo de Mallorca para poder avalar los resultados de alta conductividad obtenidos

en las muestras del proyecto *Caracterització de la mel de Mallorca i vincle amb el medi* (BIA04/20) y comparar dichos resultados con la bibliografía existente.

5. Materiales y métodos

5.1. Muestras

Como consecuencia del estudio realizado en el marco del proyecto *Caracterització de la mel de Mallorca i vincle amb el medi* (BIA04/20) se ha dispuesto de 61 muestras de miel de Mallorca que habían sido suministradas por los apicultores de la isla, quienes las clasificaron como muestras de otoño o muestras de primavera. Las muestras fueron caracterizadas físicoquímica y polínicamente en el transcurso del mencionado proyecto.

Tabla 2. Muestras de miel de Mallorca según el tipo de polen.

	Tipo	Nº de muestras
Otoño	Algarrobo	20
	Milflores	4
	Otras Monoflorales	4
Primavera	Algarrobo	1
	Milflores	31
	Otras Monoflorales	1
Total		61

En el marco del *EXPEDIENT DE CONTRACTACIÓ DE SEMILLA NÚM: CM 5-2022. Efecte de l'entorn en la composició de la mel de Mallorca: Justificació de l'elevada conductivitat* se analizó el contenido en minerales mayoritarios de las muestras del proyecto BIA04/20.

En el presente informe se presentan los resultados obtenidos en el marco de dicho proyecto y que se han considerado relevantes para justificar la elevada conductividad de la miel de algarrobo.

5.2. Métodos analíticos

En este apartado se presentan los métodos analíticos utilizados para la determinación de los minerales mayoritarios y la conductividad.

Contenido en minerales mayoritarios

Se ha determinado el contenido en minerales mayoritarios de cada una de las muestras seleccionadas, utilizando las siguientes técnicas:

- Digestión asistida con microondas de las mieles.
- Determinación de los minerales mediante espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Para la determinación de los minerales mayoritarios en la miel: calcio (Ca), potasio (K), magnesio (Mg) y sodio (Na), se siguió la metodología descrita por Liu et al. (2021) con pequeñas modificaciones. La digestión de las muestras se llevó a cabo en un digestor de microondas (Anton-Par, MultiwaveGO), con un rampa de calentamiento de 20 min hasta 170°C , y posterior mantenimiento de la temperatura 10 min y su cuantificación por ICP-OES (PERKIN ELMER Optima 5300 DV). Todas las determinaciones se realizaron, al menos, por triplicado.

Conductividad eléctrica

Se determinó la conductividad eléctrica de la miel según la metodología descrita por la International Honey Commission (2009).

5.3. Espectro polínico

El análisis de las características melisopalinológicas de las muestras de miel se realizó según la metodología recogida en el BOE núm. 145 de 18 de junio de 1986 (BOE núm. 145, 1986). El método consiste en el conteo del polen presente en la muestra observado por microscopía óptica, previa tinción de la muestra con fucsina básica. Este análisis se realizó en el laboratorio externo “Pajuelo Consultores Apícolas” (Castellón, España). El resultado se expresa como porcentaje de las diferentes variedades polínicas presentes en la muestra.

5.4. Métodos estadísticos

Para llevar a cabo el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos para cada muestra respecto a las variables físicas y químicas, se ha usado el software R (R Core Team, 2019).

5.4.1. Análisis univariable

Para cada parámetro determinado, se calculó la media y la desviación estándar, la mediana, el intervalo de tolerancia y los valores mínimo y máximo.

Para visualizar las diferencias entre grupos de muestras, los resultados se han representado en forma de diagramas de caja. Para ello, se ha empleado la función *boxplot* del paquete *ggplot2* del programa estadístico R. Un diagrama de caja es un gráfico, basado en cuartiles, mediante el cual se visualiza un conjunto de datos. Está compuesto por un rectángulo, la "caja", y dos brazos, los "bigotes". Para ilustrar este tipo de representación se presenta la Figura 1. Los extremos superior e inferior de la caja representan los percentiles 25 (Q_1) y 75 (Q_3) respectivamente; la línea roja es la mediana y las líneas por encima y por debajo de las cajas representan la amplitud intercuartil (IQR), variable que indica la dispersión de las medidas. El intervalo intercuartil (IQR) corresponde al valor ($Q_3 - Q_1$). Para dibujar las líneas que se extienden desde la caja (bigotes), hay que calcular los límites mínimo ($Q_1 - 1.5 \text{ IQR}$) y máximo ($Q_3 + 1.5 \text{ IQR}$), a partir de los cuales se identifican los valores atípicos (*outliers*) (marcados con un círculo rojo) que corresponden a los valores inferiores al mínimo o superiores al máximo.

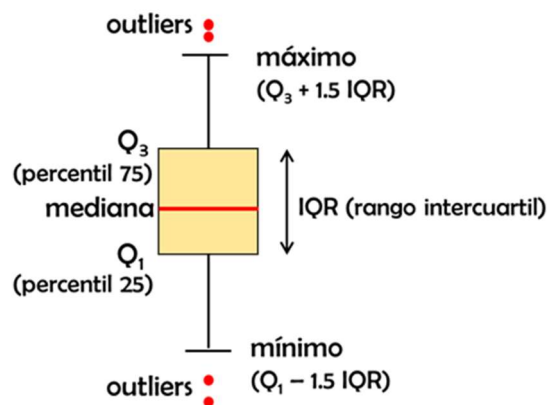


Figura 1. Ilustración de los diagramas de caja (box plots).

Para evaluar la existencia de diferencias significativas entre muestras respecto a una variable, se utilizaron métodos paramétricos; se empleó el test de la *t* de Student (función *t.test* de R) para comparar entre dos muestras, o un ANOVA (función *aov* de R) seguido de un test de Tuckey (función *TukeyHSD* de R) basado en la distribución de Student, con un nivel de significación del 95%, en caso de comparar más de dos muestras. El resultado de estos test se ha incorporado a los diagramas de cajas.

5.4.2. Análisis multivariable

Se empleó la matriz de correlaciones de Pearson como técnica de análisis multivariable. La matriz de correlaciones es una tabla de doble entrada, que muestra el coeficiente de correlación entre cada pareja de variables (valor comprendido entre -1 y 1). Cuanto más

cercano a la unidad (en valor absoluto) sea el coeficiente de correlación, mayor es la correlación existente entre ambas variables.

Para visualizar los resultados de la matriz de correlaciones, se utilizó la función *corrplot* del paquete *corrplot* de R, indicando el valor del coeficiente de correlación. Las correlaciones positivas se muestran en rojo y las negativas en verde. La intensidad del color es proporcional al valor del coeficiente de correlación.

En un conjunto de datos, determinadas variables pueden estar relacionadas entre ellas puesto que más de una variable puede estar midiendo el mismo efecto o comportamiento del sistema. Esta redundancia de información se puede simplificar mediante el análisis de componentes principales (ACP). El ACP es una técnica utilizada para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. Sirve para hallar las causas de la variabilidad de un conjunto de datos y ordenarlas por importancia. Se genera un nuevo grupo de variables (componentes principales) cada una de las cuales es combinación lineal de las variables originales y que en conjunto forman una base ortogonal (evitar información redundante). El ACP no requiere la suposición de normalidad multivariante de los datos.

Del conjunto de variables analizadas, se seleccionaron para el ACP, aquellas que mostraron ser significativamente diferentes entre muestras. Cuando todas las variables están en la misma zona de la escala, se puede realizar el ACP directamente sobre ellas. Si están en diferentes órdenes de magnitud o sus varianzas son muy diferentes, se estandarizan previamente los datos utilizando por ejemplo la inversa de la varianza. El ACP se llevó a cabo utilizando la función PCA del paquete FactoMineR de R, escalando las variables a varianza igual a 1 para normalizar el rango de las variables. De esta manera, todas las variables tienen un peso equivalente en el análisis.

6. Resultados

6.1. Resultados previos y bibliografía

Como consecuencia de la revisión bibliográfica realizada y de los resultados obtenidos en el proyecto *Caracterització de la mel de Mallorca i vincle amb el medi* (BIA04/20), se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- La normativa de la Unión Europea, Directiva del Consejo 2001/110/EC del 20 de diciembre de 2001 establece que la miel de néctar no puede contener más del 0.6 % de sustancias minerales, mientras que la melaza, sola o mezclada con miel de néctar, puede contener hasta un 1 %.

- La miel contiene una amplia variedad de minerales y oligoelementos, que dependen de los orígenes botánicos y geográficos (Liu et al., 2021). La principal fuente endógena de elementos minerales en la miel son las plantas melíferas.
- El contenido de minerales es uno de los parámetros más utilizados para la evaluación de los valores nutricionales de la miel. La determinación del contenido mineral es importante para asegurar la autenticidad de la miel y la calidad del producto (El-Haskoury et al., 2018).
- La conductividad eléctrica de la miel está relacionada con el contenido de cenizas (contenido mineral) y la acidez, revelando la presencia de iones, ácidos orgánicos y proteínas (Yücel & Sultanoglu, 2012); valores superiores del contenido en estos componentes, dan lugar a valores elevados de conductividad. Éste es un indicador de uso frecuente en el control de calidad de la miel, que puede utilizarse para distinguir las mieles florales de las mieles de mielada (Karabagias et al., 2014), ya que estas últimas presentan valores más elevados.
- La conductividad eléctrica se relaciona con el origen botánico. En el estudio realizado por Terrab et al. (2003) se analizaron muestras de mieles marroquíes uniflorales, y se observó que la conductividad eléctrica de muestras de la misma región variaba en función del tipo de miel: *Helianthus annuus* L. (0.43–0.52 mS/cm), *Helianthus annuus* L. (0.27–0.31 mS/cm), *Ceratonia siliqua* L. (0.63–0.72 mS/cm), *Erica* s (0.71–0.85 mS/cm), *Loeflingia* sp. (0.38–0.57 mS/cm), *Mentha* sp. (0.35–0.50 mS/cm); *Teucrium scorodonia* L. (0.27–0.30 mS/cm).
- Acquarone et al. (2007) constataron el efecto de la zona geográfica sobre los valores de conductividad eléctrica de muestras de miel de Argentina.
- Los resultados del proyecto BIA04/20 indican que la media de conductividad eléctrica de las mieles de algarrobo de Mallroca (1.13 ± 0.4 mS/cm) se situó considerablemente por encima del valor máximo permitido de acuerdo con la normativa de la UE (<0.8 mS/cm para la mayoría de las mieles).
- Algunas mieles monoflorales como las de castañas, fresas, mieles de brezo, eucalipto, tilo, manuka, árbol del té o jalea, pueden presentar valores superiores a 0.8 mS/cm y estos casos se contemplan como excepciones a la normativa.
- Dada la elevada conductividad del 95% de las muestras de algarrobo (BIA04/20), superando el límite establecido por la normativa, se evaluó la posibilidad de que estos resultados estuvieran relacionados con la salinidad del medio por la cercanía al mar. A partir de la determinación de cloruros mediante el método de Mohr se comprobó que no existía relación entre la salinidad (contenido en cloruros) y la conductividad eléctrica.

- Boi et al. (2013), en su trabajo sobre mieles mallorquinas, obtuvieron para la miel de algarrobo valores de conductividad eléctrica similares a los obtenidos en el estudio BIA04/20. En dicho trabajo se menciona que, si bien la alta conductividad se relaciona habitualmente con mieles de melaza de “*Ceratonia Siliqua*”, las muestras que analizaron no contenían cantidades significativas de HDE (típico de mieles de mielatos). Estos resultados coinciden con los obtenidos en el análisis polínico realizado en el estudio BIA04/20, ya que se verificó que las muestras tenían una baja presencia de HDE (típico de mieles de mielatos).

6.2. Miel de algarrobo

6.2.1. Contenido en minerales mayoritarios de la miel de algarrobo de Mallorca

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en relación con el contenido en minerales mayoritarios de las muestras de miel de Algarrobo analizadas.

En las Tablas 3 y 4 se presentan los resultados obtenidos para las muestras individuales (Tabla 3) y el valor medio y desviación estándar, mediana, intervalo de tolerancia, y valores mínimo y máximo del conjunto, relativos al contenido en minerales mayoritarios (**Na, Ca, K y Mg**) y la suma de todos ellos (Contenido en **Minerales mayoritarios totales**) de las muestras de mieles de Mallorca de Algarrobo (Tabla 4).

Destaca el contenido en **K** como mineral mayoritario, que presentó valores medios de 2156 ± 569 mg/kg. Asimismo, la miel de algarrobo presentó valores elevados en **Ca** (547 ± 167).

Yücel & Sultanoğlu (2013) analizaron el contenido mineral de 48 mieles de Turquía con diferentes orígenes botánicos. Estos autores demostraron que los elementos más abundantes fueron, por orden, **K, Ca, Mg y Na**, con contenidos medios de 447, 219, 96 y 49 mg /kg, respectivamente. Al igual que en el presente estudio, el **K** fue el mineral más abundante, seguido por el Ca. Sin embargo, en las mieles de Mallorca, el **Na** estuvo presente en cantidades superiores al **Mg**. La suma de los cuatro elementos en las mieles turcas, 811 mg/kg, fue inferior a la media en las mieles de algarrobo de Mallorca.

En el estudio realizado por El-Haskoury et al. (2018) se analizaron muestras comerciales de miel de algarrobo de Turquía. En dicho trabajo se observó que el **K** era el mineral mayoritario presentando valores, dependiendo de la zona geográfica, comprendidos entre 644 y 1883 mg/kg. Además, en la miel de algarrobo turca, el **Na** fue el segundo mineral presente en mayor concentración, variando dentro el intervalo entre 368 y 855 mg/kg. La conductividad de las muestras se situó entre 0.36 y 1.35 mS/cm. Estos autores

observaron que las muestras con elevada conductividad presentaron valores superiores de contenido total en minerales mayoritarios.

Wu et al., (2021) analizaron el contenido en minerales de muestras de miel de una zona montañosa de China. Los resultados obtenidos para los contenidos en **Ca**, **K**, **Mg** y **Na** fueron, respectivamente, 33-154,335-3181, 8-87 y 4-25 mg/kg respectivamente. La conductividad de las muestras se situó entre 0.23 y 1.35 mS/cm.

Tabla 3. Conductividad y contenido en minerales mayoritarios de las mieles de Mallorca de Algarrobo. Zonas: Tramuntana Sud (TS), Llevant (LI), Migjorn (Mj), Pla de Palma (PP), Raiguer (R), Tramuntana Nord (TN) y Pla de Mallorca (PM). Valor medio $\pm$ desviación.

Zona	CondElec (mS/cm)	Na (mg/Kg)	Ca (mg/Kg)	K (mg/Kg)	Mg (mg/Kg)
LI	1.40 $\pm$ 0.00	415 $\pm$ 1	506 $\pm$ 13	2684 $\pm$ 25	119 $\pm$ 1
LI	1.30 $\pm$ 0.00	403 $\pm$ 7	371 $\pm$ 2	2379 $\pm$ 13	95 $\pm$ 1
Mj	1.40 $\pm$ 0.01	245 $\pm$ 7	583 $\pm$ 20	2284 $\pm$ 56	113 $\pm$ 3
Mj	1.30 $\pm$ 0.01	329 $\pm$ 15	524 $\pm$ 17	2652 $\pm$ 162	110 $\pm$ 5
Mj	1.35 $\pm$ 0.01	321 $\pm$ 33	474 $\pm$ 44	2354 $\pm$ 241	121 $\pm$ 11
PP	1.59 $\pm$ 0.01	54 $\pm$ 6	774 $\pm$ 107	2857 $\pm$ 58	125 $\pm$ 15
PP	1.59 $\pm$ 0.01	57 $\pm$ 0	816 $\pm$ 11	2799 $\pm$ 184	110 $\pm$ 13
R	1.39 $\pm$ 0.04	44 $\pm$ 1	659 $\pm$ 1	2159 $\pm$ 86	96 $\pm$ 2
R	1.11 $\pm$ 0.01	61 $\pm$ 3	502 $\pm$ 14	1999 $\pm$ 91	76 $\pm$ 3
R	1.20 $\pm$ 0.02	48 $\pm$ 1	638 $\pm$ 5	1837 $\pm$ 43	91 $\pm$ 2
R	1.48 $\pm$ 0.01	60 $\pm$ 4	721 $\pm$ 91	2677 $\pm$ 360	114 $\pm$ 10
R	1.17 $\pm$ 0.02	55 $\pm$ 0	540 $\pm$ 8	2115 $\pm$ 50	94 $\pm$ 2
R	1.30 $\pm$ 0.02	67 $\pm$ 1	601 $\pm$ 37	2474 $\pm$ 115	113 $\pm$ 1
TN	0.20 $\pm$ 0.00	33 $\pm$ 7	92 $\pm$ 4	493 $\pm$ 161	21 $\pm$ 5
TN	1.01 $\pm$ 0.03	58 $\pm$ 3	547 $\pm$ 1	1830 $\pm$ 30	79 $\pm$ 1
TN	1.35 $\pm$ 0.03	32 $\pm$ 1	716 $\pm$ 9	2015 $\pm$ 7	110 $\pm$ 1
TN	0.81 $\pm$ 0.02	78 $\pm$ 11	324 $\pm$ 6	1157 $\pm$ 9	57 $\pm$ 0
TN	1.06 $\pm$ 0.03	54 $\pm$ 13	445 $\pm$ 17	1600 $\pm$ 10	74 $\pm$ 0
PM	1.35 $\pm$ 0.02	338 $\pm$ 3	386 $\pm$ 13	1967 $\pm$ 26	109 $\pm$ 4
PM	1.42 $\pm$ 0.01	112 $\pm$ 1	657 $\pm$ 14	2392 $\pm$ 34	102 $\pm$ 1

Tabla 4. Contenido de minerales mayoritarios de las mieles de Mallorca de Algarrobo. Valor medio y desviación estándar, mediana, intervalo de tolerancia, y valores mínimo y máximo.

<i>Miel de algarrobo (mg/kg)</i>	<i>Media ± desv.estándar</i>	<i>Mediana</i>	<i>Intervalo de tolerancia (p<0.01)</i>	<i>Mín</i>	<i>Máx</i>
Na	140± 133	64	[0, 385]	26	416
Ca	547± 167	547	[240, 855]	88	889
K	2156± 569	2245	[1108, 3204]	332	3037
Mg	98± 25	104	[51, 144]	16	140
Minerales Totales	2941± 762	3106	[1537, 4345]	477	4036

En el estudio realizado por Liu et al. en 2021, se analizaron 67 muestras de miel monofloral, con origen en China. Sus resultados muestran que el **K** es el elemento más abundante en todas las muestras de miel, con un rango de concentración promedio de 244 a 1320 mg/Kg, muy superior a otros elementos. Además, los contenidos en **Ca**, **Na** y **Mg** también fueron relevantes, con concentraciones promedio que oscilaron entre 34-102, 2-50 y 10-27 mg/kg.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo en relación con el contenido en minerales mayoritarios de la miel de Mallorca concuerdan con los obtenidos en la bibliografía. Concretamente, el K es el elemento mayoritario en todas las muestras, pero la posición del resto de elementos mayoritarios puede diferir en función de la región geográfica.

6.2.2. Estudios bibliográficos sobre la conductividad eléctrica de la miel de algarrobo

Los resultados obtenidos para este parámetro en los estudios de la miel de algarrobo de Marruecos de El-Haskoury et al. (2018), y Chakir et al. (2016) se situaron en el intervalo entre 0.36 mS /cm y 1.35 mS/cm y entre 0.79 mS /cm y 1.10 mS/cm, respectivamente.

Entre los resultados obtenidos por El-Haskoury et al. (2018), destacan por su elevada conductividad los de las muestras de miel de algarrobo de la región de Taounate ($1.35 \pm 0,03$ mS/cm y $1.27 \pm 0,02$ mS/cm). Estos valores son del mismo orden que los obtenidos para la miel de algarrobo de Sicilia (0.22–1.30 mS/cm) (Ferrauto & Pavone, 2013). En el proyecto BIA04/20, la conductividad eléctrica media obtenida para la miel de algarrobo fue 1.2 ± 0.3 mS/cm llegando en algunas muestras a 1.60 mS/cm.

6.2.3. Conductividad eléctrica de la miel de Algarrobo de Mallorca y su relación con el contenido en minerales mayoritarios

De acuerdo con la bibliografía, la conductividad eléctrica es un parámetro muy relacionado con el contenido mineral de la miel (Yücel & Sultanoglu, 2012); valores superiores del contenido en minerales, dan lugar a valores elevados de conductividad.

Para establecer las posibles relaciones existentes entre la conductividad eléctrica y contenido en minerales mayoritarios se han utilizado las muestras correspondientes al proyecto BIA04/20, separadas por su perfil polínico (Algarrobo, Altabaca, Brezo, Milflores y Rabanizas), independientemente del período de recolección (otoño y/o primavera).

En primer lugar, se llevará a cabo un análisis univariable para cada uno de los parámetros que se presenta en la figura 2 mediante un diagrama de cajas.

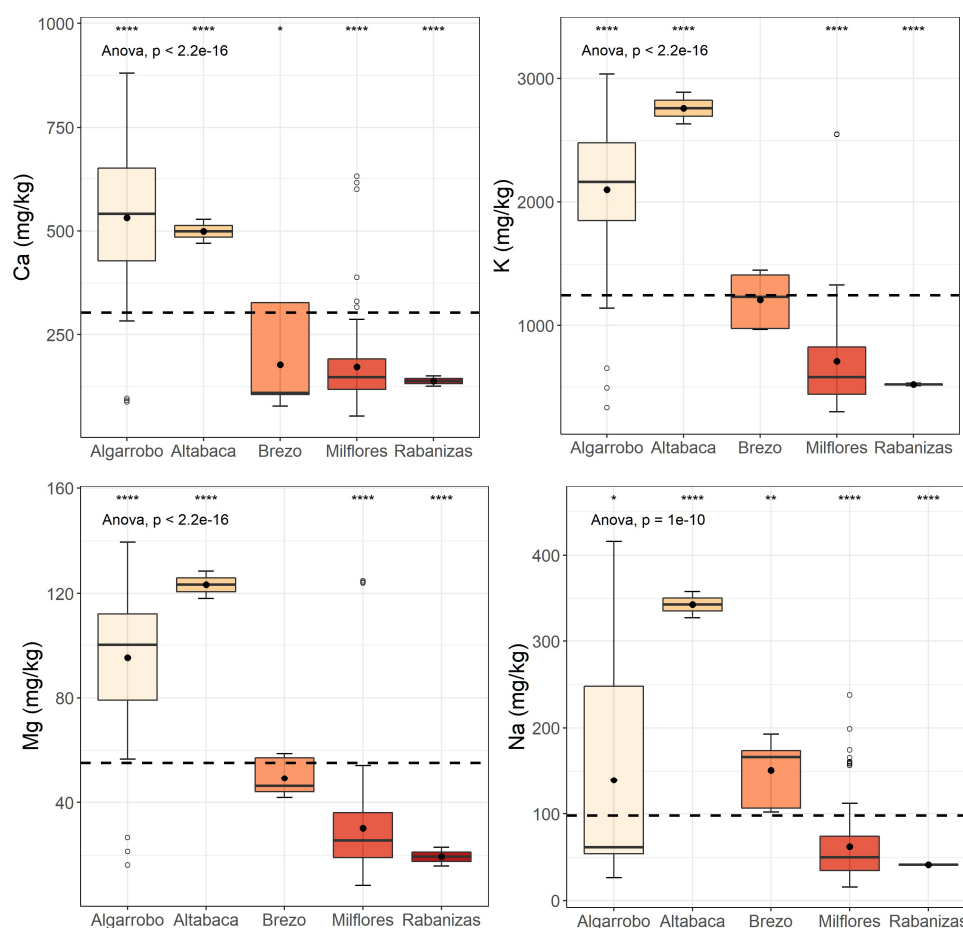


Figura 2. Contenido en minerales mayoritarios. Muestras de miel de Mallorca. Diagramas de caja (box plots).

Con respecto al contenido en minerales mayoritarios (Ca, K, Mg, Na) de la miel de Mallorca, en la Figura 2 se observa que, de acuerdo con el ANOVA, hubo diferencias significativas entre las mieles según el tipo polínico.

En la figura 3 se muestra la matriz de correlaciones entre las variables fisicoquímicas (resultados obtenidos en el proyecto BIA04/20) y el contenido en minerales mayoritarios. Se han considerado un total de 21 variables. Concretamente se han utilizado las variables Humedad (%), HMF (mg/kg), Actividad de agua, Actividad diastática (escala Schade), Conductividad eléctrica (mS/cm), pH, contenido en Fructosa (%), contenido en Glucosa (%), Fructosa + Glucosa (%), Fructosa/Glucosa (%), contenido en Sólidos insolubles (%), Color (mmPfund), Acidez libre (meq/kg), Lactonas (meq/kg), Acidez total (meq/kg), contenido en Na (mg/kg), contenido en Ca (mg/kg), contenido en K (mg/kg), contenido en Mg (mg/kg). Asimismo, se ha considerado la suma total de los contenidos en Ca, K, Mg y Na (minerales totales).

Se han indicado en color rojo las correlaciones positivas entre variables, con mayor intensidad cuanto más cercana es la correlación a 1, y en color verde, las correlaciones negativas con mayor intensidad cuanto más cercana es la correlación a -1.

Como puede observarse en dicha figura (Figura 3), se han obtenido numerosas correlaciones entre las variables relativas al contenido mineral y las fisicoquímicas (algunas variables se encuentran en más de un grupo), siendo las más elevadas (>0.6), las obtenidas entre los siguientes grupos:

- Actividad diastática y Ca, K, Mg y minerales totales (positivas)
- Conductividad eléctrica y Ca, K, Mg y minerales totales (positivas)
- pH y Ca, K, Mg y minerales totales (positivas)
- Fru/Glu y Ca, K, Mg y minerales totales (positivas)
- Sacarosa y Ca, K, Mg y minerales totales (negativas)
- Color y K, Mg y minerales totales (positivas)
- Acidez libre y Ca, K, Mg y minerales totales (negativas)
- Ca con K, Mg y minerales totales (positivas)
- El contenido en Na no se correlacionó de manera importante con ninguna otra variable.
- El contenido en Ca, K, Mg y minerales totales presentó entre sí una correlación superior a 0.9.

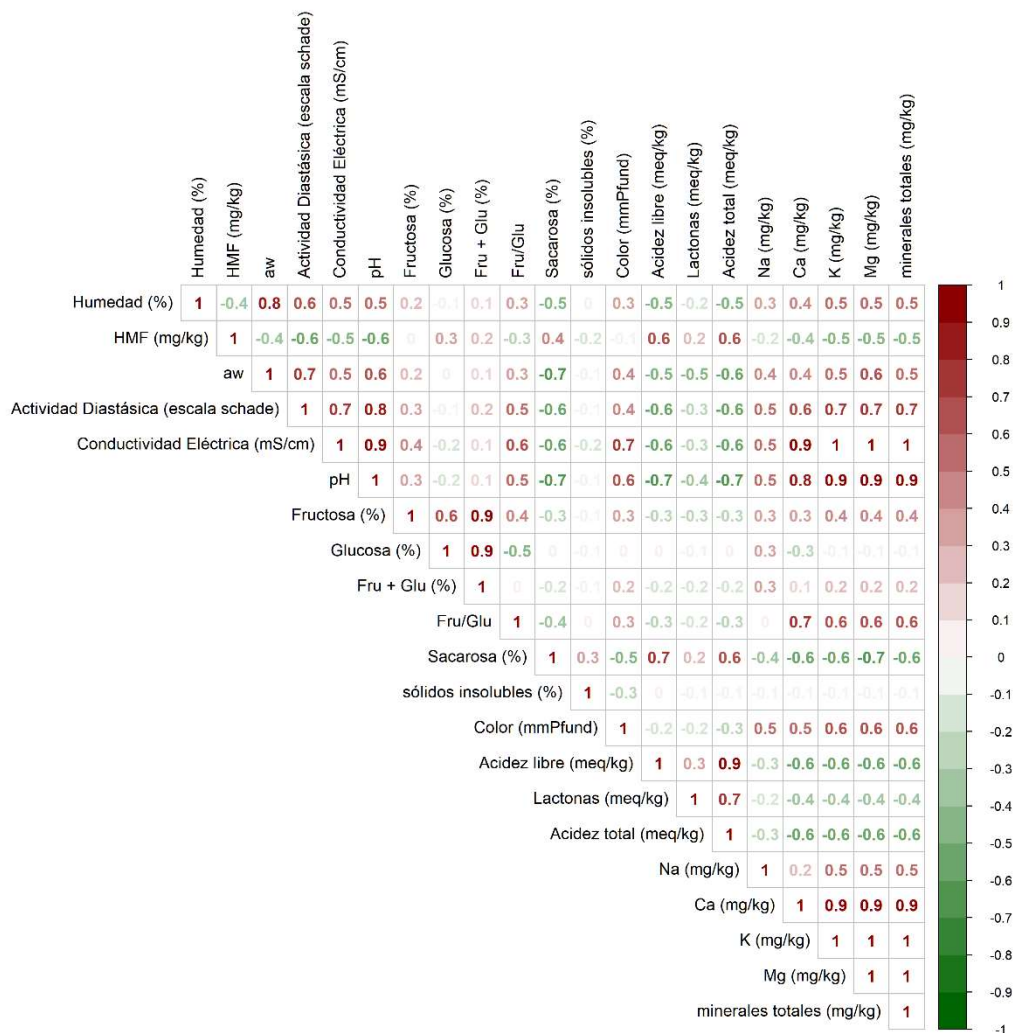


Figura 3. Matriz de correlación.

De una manera más detallada se presenta en la figura 4, el contenido en Ca, K, Mg y contenido en minerales mayoritarios totales frente a la conductividad eléctrica de todas las muestras analizadas. En todas ellas se aprecia un elevado valor del coeficiente de determinación (superior a 0.82) entre ambas variables.

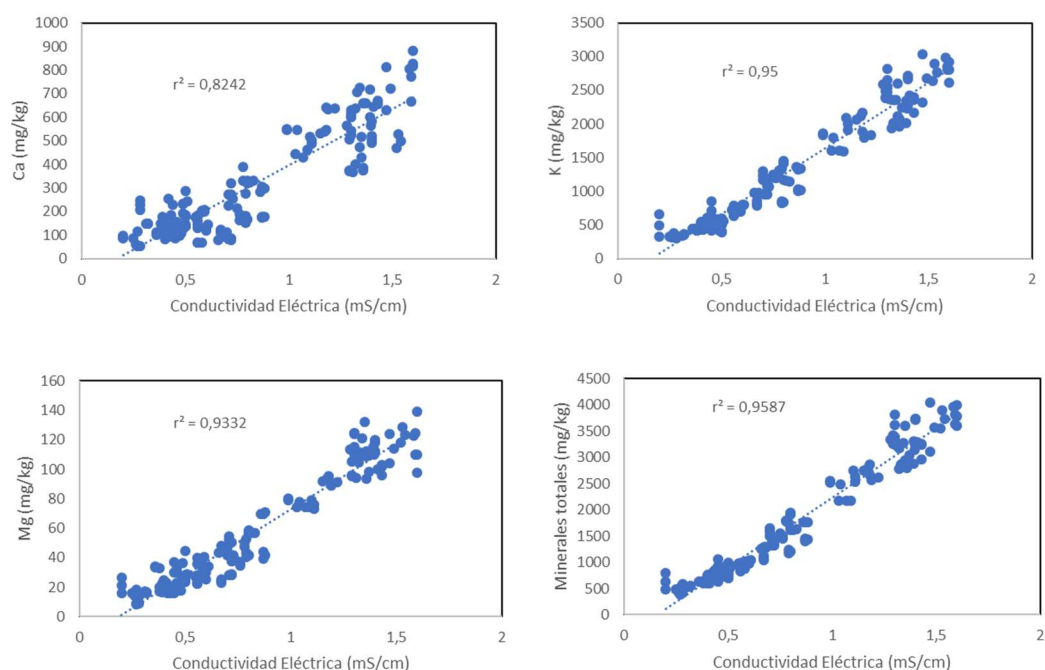


Figura 4. Correlación existente entre el contenido en Ca, K, Mg y Minerales mayoritarios totales con la conductividad eléctrica.

En la figura 5 se presenta el contenido en minerales mayoritarios totales frente a la conductividad eléctrica de todas las muestras analizadas, diferenciando por tipos de muestras en función de sus características polínicas. Puede observarse una elevada correlación para todo tipo de muestras.

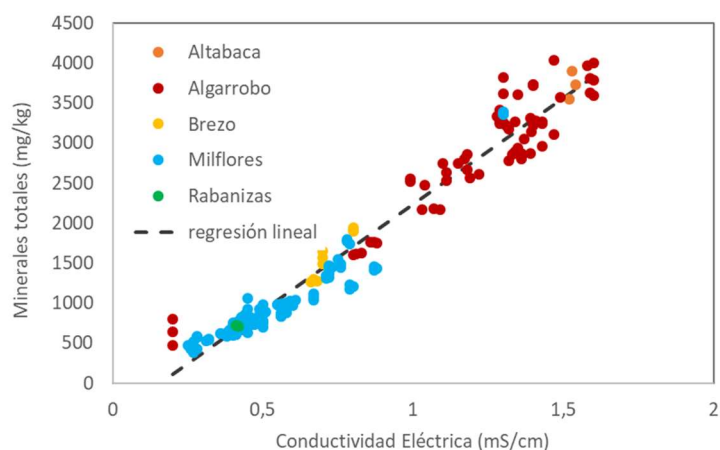


Figura 5. Correlación lineal existente entre el contenido Minerales mayoritarios totales con la conductividad eléctrica, según el tipo polínico.

Para corroborar los resultados obtenidos en relación con la elevada correlación existente entre el contenido en minerales mayoritarios y la conductividad eléctrica de las muestras, se ha llevado

a cabo un análisis de componentes principales (ACP). Dicho análisis se llevó a cabo utilizando la función PCA del paquete de R *FactoMineR*, escalando previamente las variables a varianza igual a 1 para normalizar el rango de las variables. De esta manera, todas las variables tienen la misma desviación estándar, por lo tanto, todas las variables tienen el mismo peso.

En primer lugar y a partir del conjunto de las 21 variables estudiadas, se descartó el contenido en Fru+Glu por no presentar diferencias significativas entre los diferentes tipos de muestras. De acuerdo con la matriz de correlaciones, existen importantes correlaciones entre las variables, por lo que se redujo el número de variables para el ACP eliminando las que estaban excesivamente correlacionadas con otras (exceptuando el caso de conductividad eléctrica y contenido total en minerales mayoritarios), y manteniendo preferentemente aquellas que están descritas en la norma de la miel y las que presentaron mayor capacidad discriminante.

Así, el ACP se realizó con 9 variables: contenido en humedad, color, conductividad eléctrica, actividad diastásica, contenidos en sólidos insolubles y en fructosa, ratio Fru/Glu, acidez libre y contenido en minerales totales.

En la Tabla 5 se muestran los coeficientes de los tres primeros componentes principales y en la Figura 6, la contribución de cada variable a los dos primeros componentes principales (Dim1 y Dim2). La línea roja discontinua indica el valor medio de contribución. Para una determinada componente, una variable con una contribución mayor a este límite puede considerarse importante a la hora de contribuir a esta componente. Como puede observarse, las variables minerales totales, conductividad eléctrica, actividad diastásica, acidez libre y ratio Fru/Glu presentaron, por orden, coeficientes elevados en el primer componente principal, mientras que, en el segundo, las variables con mayor contribución fueron las variables contenido en sólidos insolubles y color, además de una contribución también importante de la acidez libre.

Tabla 5. ACP. Coeficientes de los tres primeros componentes principales. Muestras miel de Mallorca.

	Dim1	Dim2	Dim3
Humedad (HUM)	0.634	0.336	-0.359
Actividad diastásica (AD)	0.810	0.232	-0.163
Conductividad eléctrica (CondElect)	0.929	-0.115	-0.002
Fructosa (Fru)	0.523	-0.188	0.582
Fru/Glu	0.679	-0.001	0.468
Sólidos insolubles (SolInsol)	-0.169	0.775	0.397
Color	0.655	-0.454	-0.088
Acidez libre (AcLibre)	-0.681	-0.404	0.199
Minerales totales	0.941	-0.045	0.000

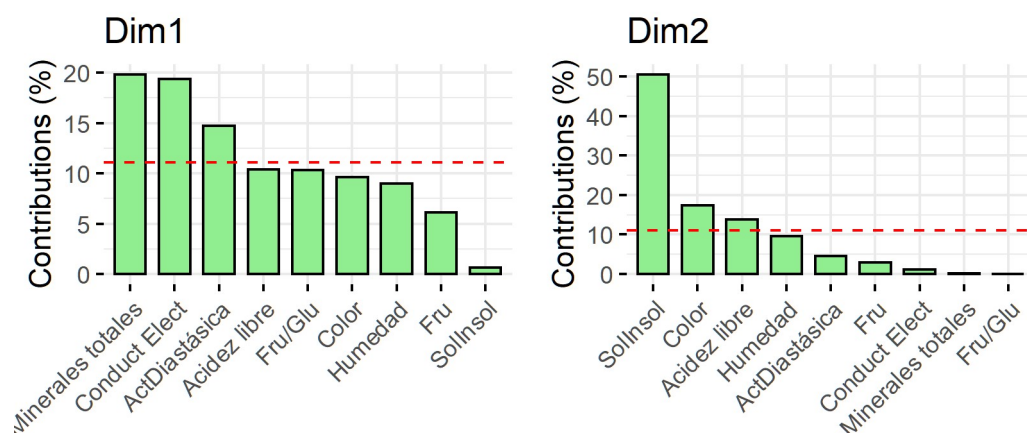


Figura 6. Contribución de cada variable a los dos primeros componentes principales (Dim1 y Dim2). ACP. Muestras miel de Mallorca.

En la Figura 7 se muestra el porcentaje de varianza explicada por los 9 componentes principales. El primer componente principal (Dim1) explicó el 49.6 % de la varianza, mientras que el segundo (Dim2) explicó el 13.2 %, sumando ambos componentes aproximadamente el 62.8 % de la varianza.

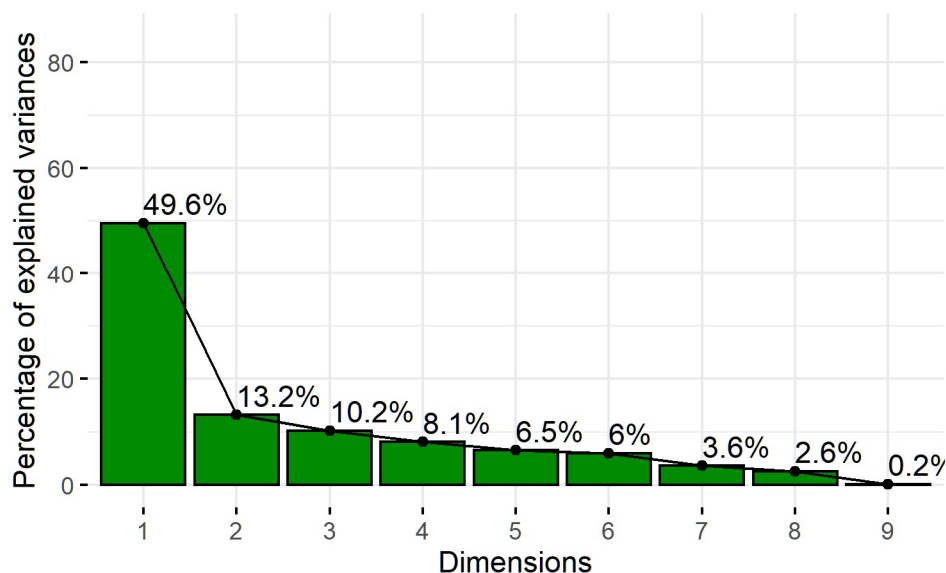


Figura 7. ACP. Porcentaje de varianza explicada por cada componente principal. Muestras miel de Mallorca.

En la Figura 8 se representan las variables en el espacio Dim2-Dim1. En este tipo de gráfico, además de indicarse el % de varianza explicada por el primer (Dim1) y segundo componente (Dim2), las variables positivamente correlacionadas se agrupan juntas o próximas, mientras que

las negativamente correlacionadas se representan en lados opuestos del origen o cuadrantes opuestos. Ángulos pequeños entre vectores representa alta correlación entre las variables implicadas (observaciones con valores altos en una de esas variables tendrá valores altos en la variable o variables correlacionadas); ángulos rectos representan falta de correlación, y ángulos opuestos representan correlación negativa (una observación con valores altos en una de las variables irá acompañado de valores bajos en la otra).

Además, la distancia entre las variables y el origen mide la calidad de la representación de las variables (mayor cuanto más próxima a la circunferencia o círculo de correlación, siendo éstas las que más contribuyen en los dos primeros componentes). La calidad de esta representación se mide por el valor al cuadrado del coseno ($\cos^2$) del ángulo del triángulo formado por el punto del origen, la observación y su proyección sobre el componente. Para una variable dada, la suma del $\cos^2$ sobre todos los componentes principales será igual a 1, y si además la variable es perfectamente representable por solo los dos primeros componentes principales, la suma de $\cos^2$ sobre estos dos será igual a 1. Variables posicionadas cerca del origen puede ser un indicativo de que serían necesarios más de dos componentes principales para su representación.

Se observa como las variables contenido en humedad, actividad diastásica, ratio Fru/Glu, conductividad eléctrica, contenido en fructosa, color y minerales totales se localizan en la parte positiva del primer componente principal, las dos primeras hacia la parte positiva del segundo componente principal (cuadrante I) y las cuatro últimas hacia la negativa (cuadrante IV). La ratio Fru/Glu se localiza prácticamente sobre el eje horizontal mostrando su prácticamente nula contribución a Dim2. En cuanto a las variables contenido en sólidos insolubles y acidez libre se localizan hacia valores negativos de Dim1 y positivo de Dim2 la primera (cuadrante II) y negativo la segunda (cuadrante III).

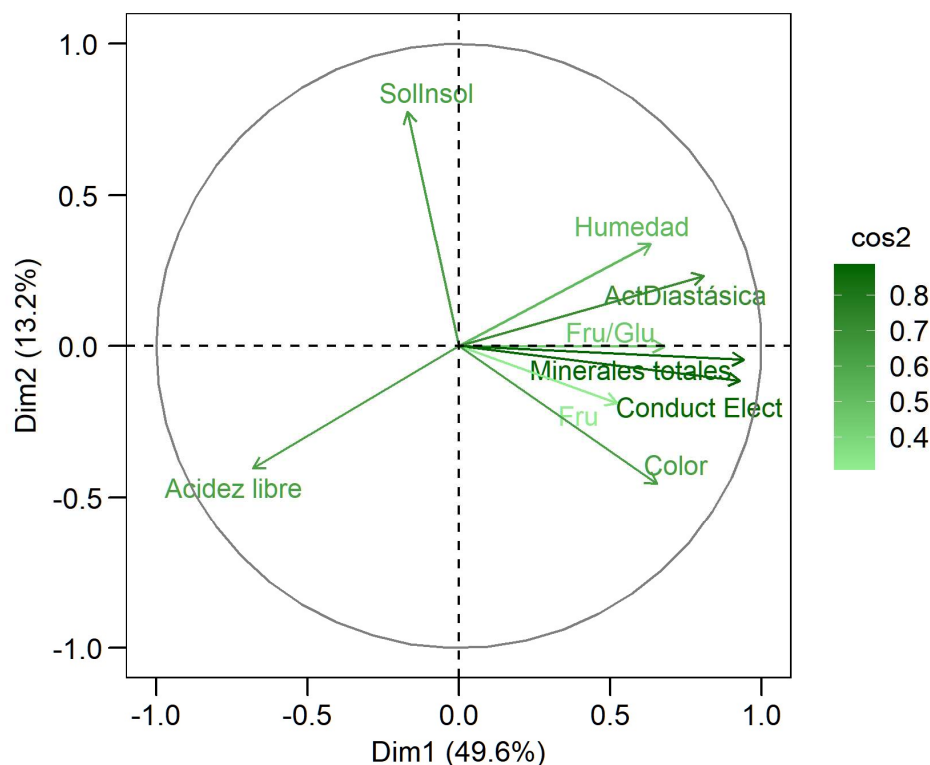


Figura 8. ACP. Representación de las variables en las coordenadas Dim2 vs Dim1. Muestras miel de Mallorca

En la Figura 9 se representan las variables y las muestras en el nuevo sistema de coordenadas Dim2-Dim1. En este tipo de gráfico, además de indicarse el % de varianza explicada por el primer (Dim1) y segundo componente (Dim2), las variables positivamente correlacionadas se agrupan juntas o próximas, mientras que las negativamente correlacionadas se representan en lados opuestos del origen o cuadrantes opuestos. Ángulos pequeños entre vectores representa alta correlación entre las variables implicadas (observaciones con valores altos en una de esas variables tendrá valores altos en la variable o variables correlacionadas); ángulos rectos representan falta de correlación, y ángulos opuestos representan correlación negativa (una observación con valores altos en una de las variables irá acompañado de valores bajos en la otra). Se incluyen también las elipses de confianza ($p < 0.05$) que permiten visualizar si los grupos son significativamente diferentes o no.

Con respecto a las muestras, en la Figura 9, puntuaciones próximas representan observaciones de similares características. Además, la relación de las muestras con las

variables se puede estudiar proyectando las observaciones sobre la dirección de los vectores.

En la Figura 9 se puede observar que cuando se representan las muestras de miel de Mallorca en el espacio formado por el primer (Dim1) y segundo (Dim2) componentes principales, la mayoría se agrupan en diferentes zonas según su tipo. Las muestras de miel de Mallorca de algarrobo se concentran en la zona derecha del gráfico, principalmente en el I y IV cuadrante (lado positivo o valores negativos bajos del primer componente principal), mientras que las de miel de Mallorca de milflores se localizan fundamentalmente en la parte negativa del eje Dim1 (cuadrantes II y III), salvo 2 muestras que se localizan mezcladas con el primer grupo.

Las muestras de miel de Mallorca de brezo se localizan en el centro del gráfico, prácticamente equidistantes con los otros dos grupos mencionados. La muestra de miel de Mallorca de altabaca se localiza entre las muestras de miel de algarrobo, posiblemente debido al alto porcentaje de polen de algarrobo en esta muestra (41%). Mientras que la de rabanizas, se localiza cerca de las de miel milflores. De este modo, y dada la elevada frecuencia de muestras clasificadas como miel de Mallorca de algarrobo y miel de Mallorca milflores, se puede concluir que estos dos tipos de miel presentan propiedades fisicoquímicas diferentes.

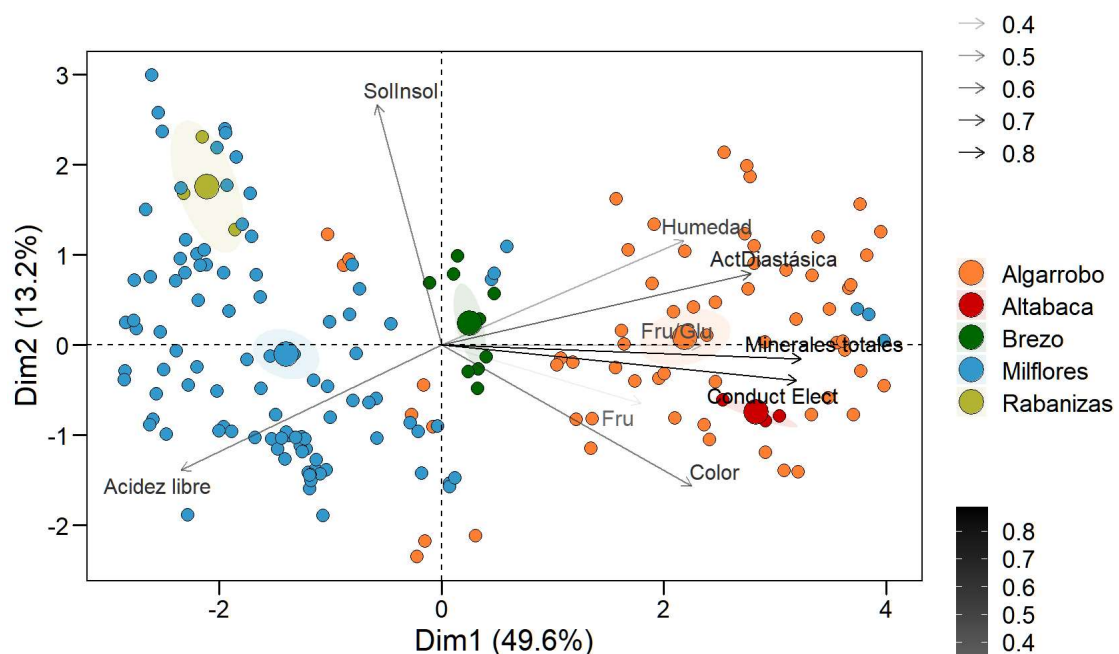


Figura 9. ACP. Representación de las variables y las muestras en las coordenadas Dim2 vs Dim1. Muestras miel de Mallorca de diferentes tipos.

7. Conclusiones

- La localización específica en países de la Cuenca Mediterránea del cultivo del algarrobo y su baja producción puede ser el motivo por el cual no se ha considerado la conductividad eléctrica de la miel de Algarrobo como una excepción a la normativa de la UE (CODEX /DOUE 2001L0110 23.06.2014) tal como se ha contemplado en las mieles de madroño (*Arbutus unedo*), argaña (*Erica*), eucalipto, tilo (*Tilia* spp), brezo (*Calluna vulgaris*), (*Leptospermum*) y árbol del té (*Melaleuca* spp.).
- Las muestras de miel de algarrobo de Mallorca analizadas en el marco del proyecto (BIA04/20) presentaron elevados valores de contenido en minerales mayoritarios. Dichos resultados están en concordancia con los obtenidos en la bibliografía para otras mieles de Algarrobo ya que estudios realizados sobre miel de algarrobo de diferentes orígenes geográficos (Mallorca, Marruecos, Sicilia) evidencian que la mayoría de las muestras presentan valores de conductividad eléctrica superiores a 0.8 mS/cm.
- Dada la elevada conductividad de las muestras de algarrobo (BIA04/20), superando el límite establecido por la normativa, se evaluó la posibilidad de que estos resultados estuvieran relacionados con la salinidad del medio por la cercanía al mar. A partir de la determinación de cloruros mediante el método de Mohr se comprobó que no existía relación entre la salinidad (contenido en cloruros) y la conductividad eléctrica. Asimismo, los resultados de este estudio en relación con el contenido en **Na** determinados mediante ICP avalan lo anteriormente descrito.
- Se han observado diferencias significativas entre las mieles de Mallorca con respecto al contenido en minerales mayoritarios (**Ca**, **K**, **Mg**, **Na** y minerales totales). Las muestras correspondientes a la miel de Algarrobo presentaron valores significativamente superiores a los de mieles de otro tipo polínico.
- En las muestras de miel de Mallorca se observa la existencia de correlaciones positivas entre las variables Conductividad eléctrica, **Ca**, **K**, **Mg** y minerales mayoritarios totales independientemente del perfil polínico de las muestras. Sin embargo, el contenido en **Na** no se correlacionó de manera importante con ninguna otra variable.
- Para corroborar los resultados obtenidos en relación con la elevada correlación existente entre el contenido en minerales mayoritarios y la conductividad eléctrica de las muestras, se ha llevado a cabo un análisis de componentes principales (ACP). Los resultados obtenidos indican que las muestras de miel de algarrobo presentan valores superiores de conductividad y de contenido de minerales totales que los correspondientes a muestras de miel de Altabaca, Brezo, Rabanizas o Milflores.

En definitiva, se puede afirmar que la elevada conductividad eléctrica de las muestras de algarrobo de Mallorca es consecuencia de su elevado contenido mineral, en especial en potasio.

8. Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero del Serveis de Millora Agrària i Pesquera (SEMILLA) y a la Asociación Balear de Apicultores (ABA), a la Associació de la Producció Agrària Ecològica (APAEMA) y a la Agrupació de defensa de l'abella autóctona mallorquina (ESMEL) por su colaboración en el proyecto.

9. Bibliografía

- Acquarone, C., Buera, P. Elizalde, B. (2007). Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys, *Food Chemistry*, 101(2), 695-703. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.058>.
- Batlle, I., & Tous, J. (1997). Carob tree *Ceratonia siliqua* L. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 17. (J. Heller, J. Engles, & K. Hammer, Eds.; IPGRI & IPK). International Plant Genetic Resources Institute.
- Boi, M., Llorens, J. A., Cortés, L., Lladó, G., & Llorens, L. (2013). Palynological and chemical volatile components of typically autumnal honeys of the western Mediterranean. *Grana*, 52(2), 93–105. <https://doi.org/10.1080/00173134.2012.744774>
- El-Haskoury, R., Kriaa, W., Lyoussi, B., & Makni, M. (2018). *Ceratonia siliqua* honeys from Morocco: Physicochemical properties, mineral contents, and antioxidant activities. *Journal of Food and Drug Analysis*, 26(1), 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.11.016>.
- Ferrauto, G., & Pavone, P. (2013). Palynological, physico-chemical and organoleptic characteristics of carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) honey from Sicily. *International Journal of Food Science and Technology*, 48(8), 1596–1602. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12129>.
- INTERNATIONAL HONEY COMMISSION (2009). Harmonised methods of the International Honey Commission (2009) <http://www.bee-hexagon.net/en/network.htm>.
- Karabagias, I. K., Vavoura, M. V., Nikolaou, C., Badeka, A. V., Kontakos, S., & Kontominas, M. G. (2014). Floral authentication of Greek unifloral honeys based on the combination of phenolic compounds, physicochemical parameters and chemometrics. *Food Research International*, 62. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.04.015>
- Liu, T., Ming, K., Wang, W., Qiao, N., Qiu, S., Yi, S., Huang, X., & Luo, L. (2021). Discrimination of honey and syrup-based adulteration by mineral element chemometrics profiling. *Food Chemistry*, 343(October 2020), 128455. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128455>.

- Mahdad, Y. M., & Gaouar, S. B. S. (2023). Origin, distribution and domestication of the carob tree (*Ceratonia siliqua* L.). *Turkish Journal of Botany*, 47(2), 89–96. <https://doi.org/10.55730/1300-008X.274>
- Malagón, J. (2020). Cultivo del Algarrobo. Dirección General Del Desarrollo Rural Generalitat Valenciana. https://redivia.gva.es/bitstream/handle/20.500.11939/6783/2020_Malag%C3%B3n_Cultivo.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- MAPA (2022). Anuario Estadística agraria. ALGARROBO: Análisis provincial de superficie, rendimiento y producción, 2022 https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/otroscultivoslenosos2022_tcm30-649834.xls
- Salazar, D. M. , Melgarejo, P. , López, I. , Martínez, R. , Martínez, J. J. , & Hernández, F. (2002). El Cultivo del Algarrobo (AMV). <https://hdl.handle.net/11000/4957>
- Terrab, A., Diez ,M.J., Heredia, F.J. (2003). Palynological, physico-chemical and colour characterization of Moroccan honeys: III. Other unifloral honey types. *Int. J. of Food Sci. and Tech.*, 38, 395–402. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2003.00713.x>.
- Wu, F., Zhao, H., Sun, J., Guo, J., Wu, L., Xue, X., & Cao, W. (2021). ICP-MS-based ionomics method for discriminating the geographical origin of honey of *Apis cerana* Fabricius. *Food Chemistry*, 354(February), 129568. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129568>.
- Yücel, Y., & Sultanoğlu, P. (2013). Characterization of Hatay honeys according to their multi-element analysis using ICP-OES combined with chemometrics. *Food Chemistry*, 140(1–2), 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.046>.

10. Anexo. Contenido en minerales mayoritarios de las muestras del proyecto BIA04/20

Tabla A1. Análisis de elementos mayoritarios de las mieles de Mallorca de otoño. Zonas: Tramuntana Sud (TS), Llevant (LI), Migjorn (Mj), Pla de Palma (PP), Raiguer (R), Tramuntana Nord (TN) y Pla de Mallorca (PM). Valor medio $\pm$ desviación.

Zona	Na (mg/Kg)	Ca (mg/Kg)	K (mg/Kg)	Mg (mg/Kg)
TS	41 $\pm$ 6	110 $\pm$ 9	439 $\pm$ 3	34 $\pm$ 1
TS	104 $\pm$ 2	329 $\pm$ 0	1433 $\pm$ 19	58 $\pm$ 1
TS	84 $\pm$ 2	615 $\pm$ 15	2550 $\pm$ 2	124 $\pm$ 0
LI	166 $\pm$ 3	93 $\pm$ 16	972 $\pm$ 3	46 $\pm$ 2
LI	415 $\pm$ 1	506 $\pm$ 13	2684 $\pm$ 25	119 $\pm$ 1
LI	183 $\pm$ 9	110 $\pm$ 4	1237 $\pm$ 65	44 $\pm$ 2
LI	403 $\pm$ 7	371 $\pm$ 2	2379 $\pm$ 13	95 $\pm$ 1
LI	343 $\pm$ 15	499 $\pm$ 28	2761 $\pm$ 128	123 $\pm$ 5
Mj	245 $\pm$ 7	583 $\pm$ 20	2284 $\pm$ 56	113 $\pm$ 3
Mj	329 $\pm$ 15	524 $\pm$ 17	2652 $\pm$ 162	110 $\pm$ 5
Mj	321 $\pm$ 33	474 $\pm$ 44	2354 $\pm$ 241	121 $\pm$ 11
PP	54 $\pm$ 6	774 $\pm$ 107	2857 $\pm$ 58	125 $\pm$ 15
PP	57 $\pm$ 0	816 $\pm$ 11	2799 $\pm$ 184	110 $\pm$ 13
R	44 $\pm$ 1	659 $\pm$ 1	2159 $\pm$ 86	96 $\pm$ 2
R	61 $\pm$ 3	502 $\pm$ 14	1999 $\pm$ 91	76 $\pm$ 3
R	48 $\pm$ 1	638 $\pm$ 5	1837 $\pm$ 43	91 $\pm$ 2
R	60 $\pm$ 4	721 $\pm$ 91	2677 $\pm$ 360	114 $\pm$ 10
R	55 $\pm$ 0	540 $\pm$ 8	2115 $\pm$ 50	94 $\pm$ 2
R	67 $\pm$ 1	601 $\pm$ 37	2474 $\pm$ 115	113 $\pm$ 1
TN	40 $\pm$ 3	88 $\pm$ 28	332 $\pm$ 14	16 $\pm$ 2
TN	33 $\pm$ 7	92 $\pm$ 4	493 $\pm$ 161	21 $\pm$ 5
TN	58 $\pm$ 3	547 $\pm$ 1	1830 $\pm$ 30	79 $\pm$ 1
TN	32 $\pm$ 1	716 $\pm$ 9	2015 $\pm$ 7	110 $\pm$ 1
TN	78 $\pm$ 11	324 $\pm$ 6	1157 $\pm$ 9	57 $\pm$ 0
TN	54 $\pm$ 13	445 $\pm$ 17	1600 $\pm$ 10	74 $\pm$ 0
PM	338 $\pm$ 3	386 $\pm$ 13	1967 $\pm$ 26	109 $\pm$ 4
PM	112 $\pm$ 1	657 $\pm$ 14	2392 $\pm$ 34	102 $\pm$ 1

Tabla A2. Análisis de elementos mayoritarios de las mieles de Mallorca de primavera. Zonas: Tramuntana Sud (TS), Pla de Palma (PP), Raiguer (R), Pla de Mallorca (PM), Tramuntana Nord (TN). Valor medio $\pm$ desviación

Zona	Na (mg/Kg)	Ca (mg/Kg)	K (mg/Kg)	Mg (mg/Kg)
TS	57 $\pm$ 4	192 $\pm$ 53	552 $\pm$ 1	27 $\pm$ 2
TS	39 $\pm$ 5	102 $\pm$ 16	574 $\pm$ 3	21 $\pm$ 0
TS	48 $\pm$ 2	189 $\pm$ 25	1223 $\pm$ 24	36 $\pm$ 2
TS	57 $\pm$ 4.5	294 $\pm$ 11	1336 $\pm$ 18	70 $\pm$ 1
TS	160 $\pm$ 1	167 $\pm$ 14	836 $\pm$ 8	42 $\pm$ 1
TS	42 $\pm$ 2	69 $\pm$ 1	736 $\pm$ 45	38 $\pm$ 2
TS	108 $\pm$ 4	120 $\pm$ 1	825 $\pm$ 38	24 $\pm$ 1
TS	199 $\pm$ 39	177 $\pm$ 1	1013 $\pm$ 16	42 $\pm$ 2
PP	58 $\pm$ 1	179 $\pm$ 6	718 $\pm$ 2	28 $\pm$ 0
PP	70 $\pm$ 11	203 $\pm$ 4	702 $\pm$ 4	34 $\pm$ 6
PP	166 $\pm$ 9	185 $\pm$ 48	403 $\pm$ 18	25 $\pm$ 2
PP	73 $\pm$ 10	332 $\pm$ 57	1316 $\pm$ 17	50 $\pm$ 3
PP	71 $\pm$ 1	273 $\pm$ 46	953 $\pm$ 6	52 $\pm$ 2
PP	94 $\pm$ 1	136 $\pm$ 11	506 $\pm$ 0	26 $\pm$ 0
PP	61 $\pm$ 9	92 $\pm$ 9	434 $\pm$ 8	18 $\pm$ 1
PP	66 $\pm$ 9	232 $\pm$ 55	587 $\pm$ 6	36 $\pm$ 8
PP	78 $\pm$ 3	83 $\pm$ 5	1157 $\pm$ 31	28 $\pm$ 0
R	32 $\pm$ 2	146 $\pm$ 18	437 $\pm$ 4	18 $\pm$ 1
R	34 $\pm$ 4	133 $\pm$ 22	453 $\pm$ 10	18 $\pm$ 2
R	51 $\pm$ 1	145 $\pm$ 16	641 $\pm$ 4	23 $\pm$ 0
R	17 $\pm$ 1	54 $\pm$ 0	344 $\pm$ 34	9 $\pm$ 0
R	32 $\pm$ 3	146 $\pm$ 2	714 $\pm$ 130	30 $\pm$ 7
PM	52 $\pm$ 11	132 $\pm$ 13	794 $\pm$ 4	30 $\pm$ 4
PM	41 $\pm$ 1	168 $\pm$ 81	464 $\pm$ 44	16 $\pm$ 0
PM	74 $\pm$ 9	263 $\pm$ 9	1077 $\pm$ 11	40 $\pm$ 2
TN	41 $\pm$ 0	138 $\pm$ 12	521 $\pm$ 10	19 $\pm$ 4
TN	45 $\pm$ 6	110 $\pm$ 11	577 $\pm$ 4	18 $\pm$ 0
TN	23 $\pm$ 2	147 $\pm$ 1	357 $\pm$ 12	17 $\pm$ 1
TN	32 $\pm$ 0	150 $\pm$ 15	537 $\pm$ 2	24 $\pm$ 1
TN	31 $\pm$ 2	135 $\pm$ 20	577 $\pm$ 23	31 $\pm$ 1
TN	26 $\pm$ 0	185 $\pm$ 42	597 $\pm$ 14	20 $\pm$ 1
TN	26 $\pm$ 2	227 $\pm$ 20	311 $\pm$ 11	14 $\pm$ 0
TN	44 $\pm$ 4	147 $\pm$ 30	420 $\pm$ 2	20 $\pm$ 3