

Avaliação dos parâmetros físico-químicos e análise por componentes principais de méis silvestres produzidos e comercializados no Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Evaluation of physicochemical parameters and analysis of main component from polifloral honey produced and marketed in the State of Rio de Janeiro, Brasil

Recebido em: 12/03/2015

Aceito em: 17/08/2015

Fábio Cerdeira LIRIO¹; Mariana dos Santos BELLO¹;
Mirian Ribeiro Leite MOURA¹; Lúcia Maria Jaeger
de CARVALHO¹; Sandra Regina GREGORIO²

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro. Avenida Carlos Chagas Filho, 373 - bloco A, Cidade Universitária, Ilha do - Fundão, Rio de Janeiro, RJ. CEP 21941-902. Brasil. ²Universidade Rural do Rio de Janeiro. Rodovia BR 465 - Km 7 - Campus Universitário - Zona Rural, Seropédica - RJ, 23851-970, Brasil. E-mail: fabio.cerdeira@gmail.com

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the physicochemical parameters of polifloral honey marketed in Rio de Janeiro. In the period of 2007 and 2008 were analyzed, through official methods, 24 samples. The analysis of main component was performed to improve results obtained in the physicochemical characterization. The results revealed that 12 samples (50 %) were in agreement with Brazilian legislation, 10 samples (42 %) were reprovved in one parameter; and 2 samples (8 %) were reprovved in two or more quality parameters. The component analysis revealed that three principal components described 84,8 % of total variance of data. Also, 75 % of physicochemical parameters were adequately represented by the three principal components. However, no efficient grouping of samples was observed, by using parameters as origin and shelf-life time, due to heterogeneous behavior of physicochemical parameters of polifloral honeys. Therefore, the principal component analysis did not allow a correct grouping of samples. Furthermore, physicochemical evaluation shows that the quality control procedures must be improved in order to guarantee the safety of honeys produced and acquired in the Rio de Janeiro markets

Keywords: honey; physicochemical parameters; quality control; discriminant analysis

RESUMO

O objetivo do trabalho foi avaliar os parâmetros físico-químicos de méis silvestres comercializados no Rio de Janeiro. Foram analisadas 24 amostras, no período entre 2007 e 2008. A análise por componentes principais foi executada para aprimorar os resultados obtidos na caracterização físico-química dos méis silvestres. Os resultados da avaliação físico-química mostraram que 12 amostras (50 %) estavam em conformidade com a legislação vigente, 10 amostras (42 %) foram reprovadas em um parâmetro físico-químico e 2 amostras (8 %) foram reprovadas em 2 ou mais parâmetros de qualidade. A análise por componentes principais revelou que três componentes principais apresentaram 84,8 % da variância total dos dados. Além disso, 75 % dos parâmetros físico-químicos foram adequadamente apresentados pelos três componentes principais. Contudo, não foi possível observar o agrupamento eficiente das amostras, por regionalização ou prazo de validade, devido ao comportamento heterogêneo dos parâmetros físico-químicos dos méis silvestres. Portanto, a análise de componentes principais não permitiu a classificação dos méis silvestres. Além disso, a análise físico-química mostrou que as medidas de controle da qualidade devem ser aprimoradas com o objetivo de garantir a qualidade dos méis silvestres produzidos e comercializados no Rio de Janeiro.

Palavras chave: mel; parâmetros físico-químicos; controle de qualidade; análise discriminante

INTRODUÇÃO

Os méis florais são definidos como alimentos de natureza química complexa, elaborados por abelhas melíferas exclusivamente a partir do néctar (1). Tal produto é classificado como monofloral, quando há dominância de uma única origem polínica em sua elaboração ou polifloral (silvestre) quando apresenta múltiplas origens polínicas (2). A composição química dos méis silvestres é caracterizada pela presença de quantidades expressivas de monossacarídeos (glicose e frutose) e quantidades minoritárias de aminoácidos, proteínas, minerais, ácidos orgânicos, enzimas e compostos funcionais (vitaminas, flavonoides e ácidos fenólicos) (3), além de pigmentos e substâncias aromáticas de baixo peso molecular, responsáveis pelos atributos sensoriais peculiares do produto (4). As características sensoriais, espectro de nutrientes e qualidade dos méis são fatores que variam de acordo com a origem polínica (5,6), condições geográficas e climáticas (7,8) e parâmetros relacionados ao processamento (maturação, envase e acondicionamento) (9,10).

No Brasil, a qualidade dos méis é resguardada pela Instrução Normativa no 11, de 20 de outubro de 2000, a qual estabelece os parâmetros de controle da qualidade físico-químico e características sensoriais do produto, designando que o mel não deve conter substâncias estranhas a sua composição original (1). Contudo, a adulteração dos méis pode ocorrer em épocas em que a disponibilidade do produto é limitada. Nesse sentido, são empregados produtos substitutos que possuem características similares ao mel, como açúcares comerciais, sendo comercializados como o produto original ou ainda incorporados ao alimento para aumentar o rendimento de produção (10).

O uso de estratégias de controle da qualidade físico-químico, por meio de metodologias analíticas oficiais, é essencial para resguardar os consumidores e garantir a autenticidade dos méis florais comercializados (11).

A análise de componentes principais (ACP) é definida como uma avaliação estatística que visa descrever e entender a correlação entre múltiplas variáveis, de modo que as n-variáveis originais geram, baseadas em combinações lineares e no princípio da ortogonalidade, componentes principais que apresentam ordem decrescente de variância. Além disso, a ACP é empregada na redução da dimensionalidade analítica dos dados e análise da contribuição de cada variável original no peso de cada componente principal. Então, por meio da interpretação dos dados estatísticos é possível agrupar amostras de acordo com o seu grau de similaridade (12).

Nesse contexto, este trabalho tem o objetivo de avaliar os parâmetros físico-químicos e executar a análise dos componentes principais de amostras de méis florais produzidos

e comercializados no estado do Rio de Janeiro, confrontando-os com os limites preconizados pela legislação vigente.

MÉTODO

Coleta e acondicionamento das amostras:

Vinte e quatro amostras de méis silvestres (poliflorais) produzidos e comercializados no Estado do Rio de Janeiro foram adquiridas em entrepostos comerciais entre os anos de 2007 e 2008. Os méis silvestres foram classificados de acordo com a regionalidade, sendo 10 amostras provenientes da Região Serrana (amostras A, F, G, H, J, L, O, R, U e X) 6 amostras provenientes do Norte Fluminense (amostras B, C, D, N, T e W), 5 amostras oriundas do Sul Fluminense (amostras E, I, P, Q e W) e 3 da Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro (amostras K, M e S). Após a aquisição, as amostras foram acondicionadas a temperatura ambiente (25 ± 1 °C). Todas as amostras apresentavam data de validade de 2 anos após a data de fabricação.

Determinação da umidade (%)

A determinação de umidade foi feita a partir da refratometria, metodologia Association of Analytical Chemists (AOAC) no 969.38 (13), com uso de refratômetro Carl Zeiss no 326011. O teor de sólidos solúveis totais () foi avaliado simultaneamente a determinação de umidade.

Determinação de açúcares redutores livres, totais e sacarose aparente:

As determinações de açúcares redutores (livres e totais) e sacarose aparente foram efetuadas pela quantificação por titulometria utilizando reagente padronizado de Fehling, conforme descrito pelo Codex Alimentarius Commission (CAC) nas metodologias 7.1 e 7.2 (14), respectivamente. A sacarose aparente foi calculada a partir da relação matemática expressa pela equação 1(1):

$$\text{Sacarose aparente (g/100 g)} = (\text{ART} - \text{ARL}) \times 0,95$$

Onde:

ART = açúcares redutores totais, expresso em g/100 g;

ARL = açúcares redutores livres, expresso em g/100 g.

Determinação da atividade diastásica:

A determinação da atividade diastásica foi feita de acordo com o método CAC 7.7 (14). Foi determinada a absorbância a 660 nm em intervalos periódicos de 5 minutos, até obtenção de valor de absorbância menor que 0,235. Posteriormente foi construída a curva-padrão da absorbância *versus* tempo (minutos) no software Excel[®], sendo determinado o tempo exato onde a absorbância se igualava a

0,235. Todas as retas obtidas apresentaram valores de R^2 superiores a 0,9900 e a atividade diastásica foi calculada segundo a seguinte relação matemática (Equação 2). O resultado foi expresso em unidades Gothe por grama de mel (2).

$$\text{Atividade diastásica (Unidades Gothe)} = 300/t_x$$

Onde:

t_x = tempo no qual a absorvância se iguala a 0,235.

Determinação de pH e acidez livre:

O pH de uma solução diluída contendo 10 g de mel em 75 mL de água destilada purificada foi avaliado com medidor de pH Digimed modelo DMPH-2 previamente calibrado com soluções tampão pH 4,0 e 7,0. Os valores de pH e acidez livre foram corrigidos em função dos resultados obtidos para a água destilada purificada. A determinação de acidez livre foi executada por titulação potenciométrica com solução padronizada de NaOH 0,05 mol/L, até pH igual a 8,5, conforme metodologia AOAC no 962.19 (13). Os resultados de acidez livre foram expressos em mEq/Kg de mel.

Determinação do resíduo mineral fixo (%):

A quantificação do resíduo mineral fixo foi efetuada por método gravimétrico, através da carbonização parcial em chama, seguida por calcinação em mufla a 550°C, segundo metodologia AOAC no 900.02 (13).

Determinação do conteúdo de 5-hidroximetilfurfural (HMF):

A quantificação do conteúdo de hidroximetilfurfural (HMF) se baseia na metodologia AOAC no 980.23 (13). O método se fundamenta na leitura da absorvância a 284 e 336 nm da solução obtida após adição dos reagentes de Carrez e posterior filtração. As leituras executadas foram feitas no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV Mini 1240 e o cálculo do conteúdo de hidroximetilfurfural feito de acordo com a equação 3 (3).

$$\text{Conteúdo de HMF (mg/Kg)} = (A_{284} - A_{336}) \times 149,7 \times 5 / m$$

Onde:

A_{284} = absorvância a 284 nm; A_{336} = absorvância a 336 nm;
 m = massa de amostra (g).

Análise por componentes principais:

A análise de componentes principais (ACP) foi efetuada a partir do uso do software STATISTICA versão 7.0.

A obtenção do número de componentes principais ideais se fundamentou no critério de Kaiser, onde foram considerados significativos autovalores maiores que 1 e soma do percentual da variância cumulativa superior a 70 %.

Após a definição do número de componentes principais ideais, foi efetuada a análise da contribuição de cada variável nos componentes principais mais significativos, considerando o valor de 0,7 como referencial de aceitação.

Posteriormente, a análise de componentes principais foi executada com objetivo de agrupar as amostras com características similares, considerando o prazo de validade e origem regional como variáveis de agrupamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises físico-químicas

Os resultados das análises físico-químicas das amostras de méis silvestres produzidas e comercializadas no Estado do Rio de Janeiro são apresentados nas Tabelas 1 e 2. A média dos valores obtidos para o parâmetro umidade foi de $17,6 \pm 1,5$ %, com variação de 15,1 a 22 %. O intervalo de variação de umidade está próximo ao relatado por estudo que avaliou a qualidade de méis comercializados no estado do Ceará (15). Segundo a legislação brasileira vigente, o teor de umidade não deve ultrapassar 20 %. Duas amostras (R e S), representando 8% das amostras analisadas, apresentaram valores superiores a 20 % (Tabela 1) ($21,6 \pm 0,02$ e $22 \pm 0,02$ %, respectivamente). A amostra H apresentou valor de umidade próximo ao limite estipulado pela legislação ($19,1 \pm 0,02$ %).

A umidade é um importante parâmetro de qualidade nos alimentos, sendo elemento crucial, em conjunto com a atividade de água, na estimativa do tempo de vida de prateleira dos produtos (16). Altos teores de umidade podem ser justificados por aspectos associados ao processamento inadequado ou ineficiente e condições edafo-climáticas como alta umidade ambiental ao longo da maturação do mel (17). Para as amostras de méis, a umidade, e por extensão, a atividade de água, são fatores relacionados ao processo fermentativo (17) devido à possível presença de leveduras osmofílicas (18,19). Portanto, amostras com elevados valores de umidade (superiores a 20 %), são mais propensas à ocorrência de fermentação que pode ser notada pela elevação gradual da acidez livre. Este comportamento é constatado para a amostra R do estudo em questão.

A caracterização físico-química de 36 amostras de méis do Estado do Rio Grande do Sul, mostrou valores de umidade entre 14,7 e 19,8 % (20), ligeiramente inferiores aos observados no presente estudo.

Tabela 1: Valores médios e desvio-padrão das análises de umidade, açúcares redutores livres (ARL), sacarose aparente (SA) e atividade diastásica (AD) das amostras de méis silvestres.

Amostra	Umidade (%)	ARL (g/100 g)	AS(g/100 g)	AD (unidades Gothe)
A	16,7 ± 0,02	71,8 ± 0,6	2,6 ± 0,2	4,02 ± 0,1
B	17,5 ± 0,02	75,7 ± 0,2	3,6 ± 0,1	9,74 ± 0,3
C	17,0 ± 0,02	72,7 ± 0,1	8,3 ± 0,8	8,08 ± 0,24
D	17,0 ± 0,02	66,7 ± 0,3	1,3 ± 0,1	9,13 ± 0,14
E	15,1 ± 0,02	67,4 ± 0,6	2,1 ± 0,1	0,79 ± 0,04
F	16,8 ± 0,02	72,4 ± 0,5	0,3 ± 0,05	4,47 ± 0,28
G	17,4 ± 0,02	74,3 ± 0,4	0,9 ± 0,3	8,13 ± 0,03
H	19,1 ± 0,02	70,7 ± 0,4	0,3 ± 0,09	8,85 ± 0,13
I	17,1 ± 0,02	67,1 ± 1,7	2,0 ± 0,1	3,24 ± 0,3
J	16,8 ± 0,02	68,4 ± 0,7	0,2 ± 0,02	3,70 ± 0,5
K	16,8 ± 0,02	73,1 ± 0,7	0,54 ± 0,01	8,22 ± 0,16
L	15,7 ± 0,02	72,0 ± 0,8	0,72 ± 0,06	11,2 ± 0,05
M	18,0 ± 0,02	72,6 ± 0,8	3,1 ± 0,05	3,32 ± 0,13
N	17,5 ± 0,02	73,7 ± 0,6	0,65 ± 0,01	10,28 ± 0,13
O	17,0 ± 0,02	74,3 ± 1,1	5,2 ± 0,05	0,81 ± 0,01
P	18,4 ± 0,02	73,2 ± 0,7	2,0 ± 0,1	15,4 ± 0,04
Q	18,4 ± 0,02	74,2 ± 0,9	3,1 ± 0,07	37,79 ± 0,08
R	22,0 ± 0,02	73,1 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,47 ± 0,04
S	21,6 ± 0,02	75,6 ± 0,3	0,19 ± 0,01	15,61 ± 0,02
T	18,0 ± 0,02	74,3 ± 0,3	0,61 ± 0,05	11,22 ± 0,18
U	17,4 ± 0,02	72,7 ± 0,4	0,21 ± 0,01	7,03 ± 0,06
V	16,8 ± 0,02	72,8 ± 0,6	3,6 ± 0,04	9,69 ± 0,06
W	17,4 ± 0,02	70,7 ± 0,2	0,51 ± 0,02	12,77 ± 0,03
X	17,6 ± 0,02	73,5 ± 0,7	3,84 ± 0,2	6,27 ± 0,02

*Valores em negrito não estão em conformidade com a legislação vigente (BRASIL, 2000).

Outro estudo avaliou a composição físico-química de 94 amostras de méis silvestres produzidos no Estado de São Paulo, relatando valores de umidade entre 16 e 23,4% (21), próximos aos valores apresentados nesse trabalho.

Para o parâmetro açúcares redutores livres (ARL), o valor médio obtido foi de 72,2 ± 2,7 g/100 g, com intervalo de variação entre 66,7 e 75,7 g/100 g. O intervalo de variação e o valor médio de ARL foram similares aos valores relatados em estudo com 94 amostras de méis silvestres coletadas no estado de São Paulo (7). Os dados obtidos são similares aos evidenciados em pesquisa realizada com 24 amostras de méis orgânicos produzidos nas ilhas do Rio Paraná (22). O estudo realizado com 121 amostras de méis silvestres e de eucalipto (21) relatou valor médio de ARL de 72,6 ± 0,38 g/100 g, bastante próximo ao observado no presente estudo. Todas as amostras analisadas apresentaram teores de ARL dentro dos valores estabelecidos pela legislação brasileira (mínimo de 65,0 %), diferentemente do

resultado constatado por outros autores (23). As amostras D, E, I e J apresentaram teores de ARL (66,7 ± 0,1, 67,5 ± 0,4, 67,1 ± 1,7 e 68,4 ± 0,7 g/100 g) próximos aos limites estipulados pela legislação vigente (Tabela 1).

Em relação à sacarose aparente, foi observado intervalo de variação entre 0,19 e 8,26 g/100 g e valor médio de 1,86 ± 0,18 g/100 g. Neste sentido, apenas uma amostra (C) (4,0 %) encontrava-se em desacordo com a legislação, apresentando valor superior a 6 g/100 g (Tabela 1). Elevados valores de sacarose aparente no mel podem indicar que o produto foi colhido antes do período de maturação adequado, uma vez que ao longo do acondicionamento do néctar nos favos há as conversões enzimáticas e hidrolíticas gradativas da sacarose, gerando a mistura equimolar de glicose e frutose, açúcares presentes em maiores concentrações no alimento. Os dados observados no presente estudo estão distintos dos resultados relatados por outros autores (7, 21, 23).

A atividade diastásica das amostras variou entre 0,8 e 37,8, com valor médio de $8,8 \pm 7,5$ unidades Gothe. A análise dos valores médios de atividade diastásica obtidos experimentalmente revelou uma alta variabilidade expressa pelo alto valor de desvio padrão, o que mostra a heterogeneidade da ação das amilases no processo de clivagem do amido durante o ensaio analítico. Tal aspecto demonstra que a atividade diastásica pode ser considerada um parâmetro crítico de qualidade para as amostras analisadas no estudo em questão. A legislação vigente, para este parâmetro, preconiza no mínimo 8 unidades Gothe. Dez amostras (42 %) apresentaram valores abaixo do limite, conforme demonstrado (Tabela 1). As amostras C e K (8 %) mostraram valores de atividade diastásica ($8,1 \pm 0,2$ e $8,2 \pm 0,2$ unidades Gothe, respectivamente) próximos ao limite estipulado pela legislação vigente, de modo que não é possível confirmar por meio da análise estatística se as amostras estão

em conformidade com o parâmetro de qualidade vigente. O baixo índice de diastases se relaciona com o processo de desnaturação das amilases, fenômeno oriundo do aquecimento do mel durante a cadeia produtiva (25). Portanto, é possível afirmar que amostras com valores reduzidos de atividade diastásica podem ter sofrido tratamento térmico ao longo do processamento. Os resultados encontrados diferem dos valores evidenciados em outros estudos (22,24).

A média dos valores encontrados para o parâmetro acidez livre foi $27,0 \pm 12,1$ mEq.Kg⁻¹, sendo comparável aos valores relatados (30,1 mEq/Kg) em estudo de análise de agrupamento e caracterização físico-química de méis do Estado de São Paulo (21). O intervalo de variação observado experimentalmente (10,8 a 80,7 mEq/Kg) mostra uma grande variabilidade nos valores obtidos para as amostras de méis silvestres. Contudo, apesar do exposto, somente

Tabela 2: Valores médios e desvio-padrão das análises de acidez livre (AL), resíduo mineral fixo (RMF), pH e hidroximetilfurfural (HMF) das amostras de méis silvestres.

Amostra	AL (mEq/Kg)	RMF (%)	pH	HMF (mg/Kg)
A	27,2 ± 0,94	0,24 ± 0,01	4,4 ± 0,03	13,7 ± 1,31
B	33,3 ± 0,39	0,34 ± 0,03	4,4 ± 0,02	15,7 ± 0,20
C	33,0 ± 0,49	0,45 ± 0,01	4,6 ± 0,02	13,6 ± 0,51
D	27,7 ± 0,60	0,33 ± 0,03	4,7 ± 0,01	11,1 ± 0,69
E	10,8 ± 0,25	0,03 ± 0,01	4,2 ± 0,01	7,46 ± 0,04
F	23,2 ± 0,27	0,04 ± 0,02	4,0 ± 0,01	11,5 ± 0,40
G	29,1 ± 0,17	0,31 ± 0,01	4,3 ± 0,01	12,8 ± 0,01
H	23,2 ± 0,01	0,34 ± 0,01	4,8 ± 0,01	23,0 ± 0,29
I	21,4 ± 0,18	0,38 ± 0,01	4,6 ± 0,01	9,53 ± 0,27
J	17,9 ± 0,08	0,35 ± 0,01	4,4 ± 0,01	5,47 ± 0,28
K	20,8 ± 0,22	0,08 ± 0,01	4,0 ± 0,01	12,9 ± 0,47
L	28,4 ± 0,25	0,31 ± 0,02	4,4 ± 0,02	25,9 ± 0,23
M	28,1 ± 0,31	0,20 ± 0,01	4,0 ± 0,01	24,6 ± 0,31
N	26,7 ± 0,16	0,31 ± 0,01	3,9 ± 0,01	24,5 ± 0,01
O	27,3 ± 0,46	0,33 ± 0,01	4,1 ± 0,01	6,55 ± 0,20
P	26,2 ± 0,15	0,42 ± 0,01	4,4 ± 0,01	5,38 ± 0,18
Q	19,0 ± 0,11	0,15 ± 0,01	4,2 ± 0,01	17,6 ± 0,14
R	80,7 ± 0,34	0,44 ± 0,01	3,8 ± 0,01	235,6 ± 0,42
S	26,0 ± 0,16	0,20 ± 0,01	4,2 ± 0,01	146,3 ± 6,4
T	30,2 ± 0,21	0,17 ± 0,01	3,9 ± 0,01	9,96 ± 0,13
U	25,7 ± 0,17	0,29 ± 0,01	4,0 ± 0,01	4,92 ± 0,06
V	19,2 ± 0,20	0,25 ± 0,01	4,2 ± 0,01	1,32 ± 0,06
W	24,3 ± 0,26	0,21 ± 0,01	4,1 ± 0,01	7,17 ± 0,03
Z	23,9 ± 0,04	0,38 ± 0,03	4,0 ± 0,01	6,75 ± 0,32

*Valores em negrito não estão em conformidade com a legislação vigente (BRASIL, 2000).

uma amostra (R) (4%) apresentou valor acima ($80,7 \pm 0,34$ mEq/Kg) do preconizado pela legislação (50 mEq/Kg) (Tabela 2). Altos valores de acidez livre e total indicam a ocorrência de processos fermentativos mediados pelas leveduras osmofílicas com geração de ácidos orgânicos provenientes da metabolização dos glicídios do mel (18).

A Tabela 2 mostra o comportamento dos valores médios ($0,27 \pm 0,12$ %) e intervalos de variação (0,03 a 0,45 %), para o parâmetro resíduo mineral fixo evidenciando que todas as amostras estão em conformidade com a legislação vigente, que determina valor máximo de 0,6%.

Os parâmetros pH (Tabela 2) e °Brix embora não sejam indicados como obrigatórios, mostram-se úteis na avaliação da identidade e qualidade de méis. O valor médio encontrado para o pH foi de $4,2 \pm 0,3$. Em estudo científico realizado em 2005 para méis monoflorais e poliflorais (21) foi observado valor médio de pH de $3,2 \pm 0,04$, com variação de 2,3 a 5,0, para os méis silvestres, sendo o intervalo de variação maior, quando comparado ao presente estudo (3,8 a 4,8). Outros estudos mostraram valores de intervalo de variação de pH próximos aos dados obtidos experimentalmente (15,24).

O valor médio obtido para o teor de sólidos solúveis foi de $80,92 \pm 0,5$, variando de 79 a 83,3 °Brix. O resultado obtido está próximo àquele encontrado em estudo (78,7 °Brix) visando a comparação de métodos de quantificação de açúcares redutores em méis (26).

Os resultados da quantificação de HMF demonstraram valores médios de $27,3 \pm 52,5$ mg/Kg e intervalos de variação entre 1,32 e 235,6 mg/Kg. Duas amostras (R e S) (8 %) apresentaram valores de HMF superiores (235,6 e 146,3 mg/Kg, respectivamente) aos limites propostos pela legislação vigente (60 mg/Kg) (Tabela 2). O conteúdo de hidroximetilfurfural é o parâmetro analítico mais importante para indicar as alterações físico-químicas do mel por tratamento térmico ou processos de adulteração e fraude. A formação do HMF ocorre principalmente por dois mecanismos, em função da desidratação de hexoses em pH inferior a 5, ou através da ocorrência da reação de Maillard com

formação de produtos não nitrogenados (27,28). A elevação dos teores de HMF pode ter sido ocasionada por aquecimento a altas temperaturas e/ou condições inadequadas e tempo de armazenamento do produto. O tratamento térmico aplicado aos méis, destrói vitaminas e bionutrientes funcionais, e simultaneamente, diminui a atividade diastásica e acarreta em aumento do conteúdo de HMF (25,29).

Do ponto de vista toxicológico, a presença do HMF em alimentos pode ser considerada preocupante em localidades onde o consumo de mel é grande, tendo em vista que estudos científicos *in vitro* e em animais de experimentação mostram que metabólitos do HMF, como o 5-sulfóximetilfurfural, têm ação nefrotóxica e são considerados potenciais agentes mutagênicos e carcinogênicos (30-32). Portanto, as amostras de méis silvestres devem apresentar teores reduzidos de HMF, indicando a sua qualidade e baixo risco toxicológico aos consumidores.

Análise por componentes principais (ACP):

Os resultados dos autovalores e variância acumulada (%) da ACP são expressos pela Tabela 3.

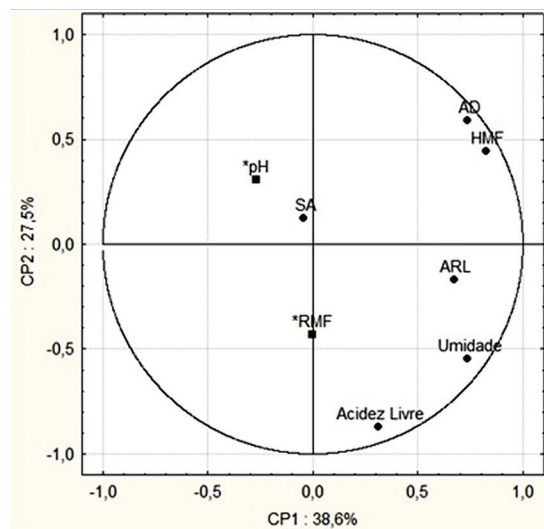
A análise por ACP mostrou que três componentes principais (CP1, CP2 e CP3) apresentaram autovalores superiores a 1 (2,318, 1,650 e 1,119, respectivamente), sendo responsáveis por 84,8 % da variação total. Os CP1, CP2 e CP3 representaram 38,6 %, 27,5 % e 18,7 % do comportamento do conjunto de dados.

A análise dos fatores de correlação entre as variáveis e os componentes principais revelou que o componente principal 1 discriminou adequadamente as variáveis HMF (0,823), atividade diastásica (0,738), umidade (0,737) e a variável ARL foi satisfatoriamente descrita pelo CP1 (0,672). O componente principal 2 descreveu de modo adequado a variável acidez livre (-0,873) e o componente principal 3 discriminou apenas a variável sacarose aparente (0,940). As variáveis pH e RMF não foram discriminadas satisfatoriamente pelos três componentes principais definidos, sendo consideradas variáveis suplementares.

Tabela 3: Autovalores e variância acumulada (%) ao longo dos seis componentes principais de méis silvestres

Componente Principal	Autovalores	Variância Acumulada (%)
CP1	2,318	38,6
CP2	1,650	66,1
CP3	1,119	84,8
CP4	0,553	94,0
CP5	0,235	97,9
CP6	0,124	100,0

Figura 1: Projeção dos pesos dos componentes principais 1 x 2 para oito parâmetros físico-químicos. Legenda: AD = atividade diastásica, ARL = açúcares redutores livres, HMF = conteúdo de hidroximetilfurfural, RMF = resíduo mineral fixo e SA = sacarose aparente. *variáveis suplementares.



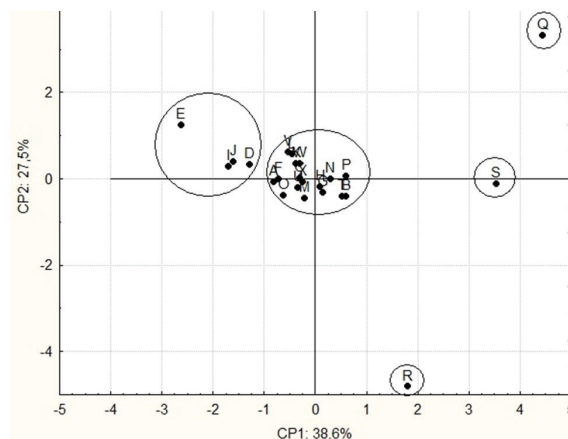
A Figura 1 mostra a análise das variáveis na projeção dos componentes principais 1 x 2 obtida por ACP. A avaliação do comportamento das variáveis mostra que o componente principal 1 tem correlação com os parâmetros físico-químicos de qualidade mais relevantes dos méis (AD e HMF), sendo fundamental o estudo descritivo da relação entre o CPI e cada amostra envolvida no estudo em questão.

As variáveis ARL e SA estão dispostas em posições diametralmente opostas dentro da projeção demonstrada (Figura 1), o que está condizente com a relação inversamente proporcional destes parâmetros quando se executa a quantificação de açúcares redutores livres e sacarose aparente em amostras de méis, devido à conversão da sacarose na mistura equimolar de glicose e frutose. Além disso, é possível notar o comportamento análogo no comparativo entre as variáveis pH e acidez livre, o que confirma a existência de uma natureza inversamente proporcional entre tais parâmetros físico-químicos.

A avaliação das contribuições individuais para os três componentes principais mostrou que as amostras E (12,858), I (5,430), Q (37,194) e S (23,470) apresentaram maiores contribuições para o CP1. As contribuições individuais mais significativas para o CP2 estão relacionadas às amostras Q (29,041) e R (61,191) e as amostras B (7,264), C (36,739) e O (15,231) contribuíram mais significativamente para o CP3

A Figura 2 mostra a projeção da análise por loadings por amostra para os CP1 e CP2. Na projeção, é possível identificar a presença de dois grupos principais e três amostras com comportamentos isolados. No primeiro grupo, foram classificadas as amostras D, E, I e J.

Figura 2: Projeção dos loadings dos componentes principais 1 x 2 para vinte e quatro amostras de méis silvestres. Legenda: as amostras foram codificadas de acordo com a Tabela 1.



As três amostras (Q, R e S) totalmente separadas dos grupos I e II mostraram comportamento singular. A amostra Q está segregada das demais amostras em função de seu elevado valor de atividade diastásica (37,8 unidades Gothe), muito superior aos valores relatados para as outras amostras analisadas. As amostras R e S apresentaram valores elevados de umidade (22 e 21,6 %) e HMF (235,6 e 146,3 mg/Kg), bastante superiores aos limites propostos pela legislação vigente. A elevada acidez livre da amostra R (80,7 mEq/Kg) contribuiu significativamente para a separação observada na projeção. Nesse sentido, o critério origem não permitiu a criação de grupos homogêneos de amostras adequadamente classificadas, uma vez que as amostras segregadas nos grupos I e II apresentaram regionalizações distintas.

CONCLUSÃO

As amostras de mel silvestre analisadas apresentaram um índice de reprovação de 50% quando considerados os limites propostos pela legislação vigente. Tal resultado evidencia a necessidade de ações fiscais mais incisivas que resguardem a qualidade dos méis silvestres produzidos e comercializados no Estado do Rio de Janeiro.

A análise por componentes principais permitiu a identificação de três componentes principais e a influência de cada variável em cada componente. Contudo, não foi possível agrupar as amostras de modo adequado devido a formação de grupos contendo amostras com parâmetros físico-químicos heterogêneos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ pelo auxílio financeiro e concessão de bolsa de iniciação científica e ao PIBIC/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa, no 11, 20 de outubro de 2000. Regulamento técnico de identidade e qualidade do mel. Diário Oficial da União, no 204, 23 de outubro de 2000. Seção 1. p. 16-7.
- Moreira R FA, De Maria CAB. Glicídios no mel. Quim Nova. 2001. 24(4): 516-25.
- Bertoncelj J, Dobersek U, Jamnik M, Golob T. Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. Food Chem. 2007. 105(2): 822-8.
- Zamora MC, Chirife J. Determination of water activity change due to crystallization in honeys from Argentina. Food Control. 2006. 17(1): 59-64.
- Dobre I, Georgescu LA, Alexe P, Escuredo O, Seijo MC. Rheological behavior of different honey types from Romania. Food Res Int. 2012. 49(1): 126-32.
- Seisonen S, Kivima E, Vene K. Characterisation of the aroma profiles of different honeys and corresponding flowers using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry. Food Chem. 2015. 169: 34-40.
- Komatsu SS, Marchini LC, Moreti ACCC. Análises físico-químicas de amostras de méis de flores silvestres, de eucalipto e de laranjeira, produzidos por *Apis mellifera* L., 1758 (Hymenoptera, Apidae) no estado de São Paulo. 2. Conteúdo de açúcares e de proteína. Ciênc Tecnol Aliment. 2002. 22(2): 143-6.
- Corvucci F, Nobili L, Melucci D, Grillenzoni F-V. The discrimination of honey origin using melissopalynology and Raman spectroscopy techniques coupled with multivariate analysis. Food Chem. 2015. 169: 297-304.
- Anupama D, Bhat KK, Sapna VK. Sensory and Physicochemical Properties of Commercial Samples of Honey. Food Res Int. 2003. 36(2): 183-91.
- Da Silva CL, Queiroz AJDM, De Figueirêdo RMF. Caracterização físico-química de méis produzidos no Estado do Piauí para diferentes floradas. Rev Bras Eng Agric Amb. 2004. 8(2/3): 260-5.
- Manzanares AB, García ZH, Galdón BR, Rodríguez ER, Romero CD. Physicochemical characteristics of minor monofloral honeys from Tenerife, Spain. LWT – Food Scienc Technol. 2014. 55(2): 572-8.
- Lyra WS, da Silva EC, de Araújo MCU, Fragoso WD, Veras G. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. Química Nova. 2010. 33(7): 1594-97.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Arlington; 1990.
- Codex Alimentarius Commission (CAC). Official Methods of Analysis; 1990.
- Liberato MCTC, De Moraes S M, Magalhães CEC, Magalhães IL, Cavalcanti DB, Silva M MO. Physicochemical properties and mineral content of honey samples from Ceará State, Northeastern Brazil. Food Sci Technol. 2013. 33(1): 38-46.
- Abramovic H, Jamnik M, Burkan L, Kac M. Water activity and water content in Slovenian honeys. Food Control. 2008. 19(11): 1086-90.
- Zamora MC, Chirife J, Roldán D. On the nature of the relationship between water activity and % moisture in honey. Food Control. 2006. 17(8): 642-7.
- Migdal W, Owczarczyk HB, Kedzia B, Holderna-Kedzia E, Madajczyk D. Microbiological decontamination of natural honey by irradiation. Radiat Phys Chem. 2000. 57(3-6): 285-8.
- Gleiter RA, Horn H, Isengard H-D. Influence of type and state of crystallisation on the water activity of honey. Food Chem. 2006. 96(3): 441-5.
- Welke JE, Reginatto S, Ferreira D, Vicenzi R, Soares JM. Caracterização Físico-Química de Méis de *Apis mellifera* L. da Região Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. Ciênc Rural. 2008. 38(6): 1737-41.
- Marchini LC, Moreti ACCC, Otsuk IP. Análise de agrupamento, com base na composição físico-química de amostras de méis produzidos por *Apis mellifera* L. no estado de São Paulo. Cienc Tecnol Aliment. 2005. 25(1): 8-17.
- Alves EM, Sereia MJ, De Toledo VAA, Marchini LC, Almeida-Anacleto D. Physicochemical characteristics of organic honey samples. Cienc Tecnol Aliment. 2011. 31(3): 635-9.
- Abadio Finco FD, Moura LL, Silva IG. Propriedades físicas e químicas do mel de *Apis mellifera* L. Cienc Tecnol Aliment. 2010. 30(3): 706-12.
- Marchini LC, Sodrê G S, Moreti ACCC. Composição físico-química de amostras de méis de *Apis mellifera* L. do estado do Tocantins, Brasil. Bol Ind Anim. 2004. 61(2): 101-14.
- Tosi E, Martinet R, Ortega M, Lucero H, Ré E. Honey Diastase Activity Modified by Heating. Food Chem. 2008. 106(3): 883-7.
- Silva RN, Monteiro VN, Alacanfor JD, Assis EM, Assiqueiri ER. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel. Cienc Tecnol Aliment. 2003. 23(3): 337-41.
- Coulter TP. Food: the chemistry of its components. 4th ed. Londres: The Royal Society of Chemistry. 2002.
- Damodaran S, Parkin, KL, Fennema OR. Química de Alimentos de Fennema. 4a. ed. São Paulo: Artmed. 2010.
- Tosi E, Ciappini M, Ré E, Lucero H. Honey Thermal Treatment Effects on Hydroxymethylfurfural Content. Food Chem. 2002. 77(1): 71-4.
- Bakhiya N, Monien B, Frank H, Siedel A, Glatt H. Renal organic anion transporters OAT1 and OAT3 mediate the cellular accumulation of 5-sulfoxymethylfurfural, a reactive, nephrotoxic, metabolite of the Maillard product 5-hydroxymethylfurfural. Biochem Pharmacol. 2009. 78(4): 414-9.
- Durling LJK, Busk L, Hellman BE. Evaluation of the DNA damaging effects of the heat-induced food toxicant 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in various cells lines with different activities of sulfotransferases. Food Chem Toxicol. 2009. 47(4): 880-4.
- Monien BH, Frank H, Seidel A, Glatt H. Conversion of the common food constituent 5-hydroxymethylfurfural into a mutagenic and carcinogenic sulfuric acid ester in the mouse in vivo. Chem Res Toxicol. 2009. 22(6): 1123-8.