

G.C.Penner e C.R.P.do Nascimento

Influência de espécies iônicas na instabilidade qualitativa de méis produzidos e comercializados no estado da Bahia, Brasil

The influence of ionic species on qualitative instability of honey produced and marketed in the state of Bahia, Brazil

Milena Mendes de Souza

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Vitória da Conquista, BA
milena_mendessouza@hotmail.com

Kaíque Mesquita Cardoso

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais - IFNMG, Araçuaí, MG
kaiquesquita@outlook.com

Karoline Dutra do Amaral

Universidade Federal Fluminense - UFF, Niterói, RJ
karolinequimica@hotmail.com

José Soares dos Santos

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Vitória da Conquista, BA
zesoares25@hotmail.com

Maria Lúcia Pires dos Santos

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Vitória da Conquista, BA
luciapires27@hotmail.com

Resumo: A preocupação com a qualidade dos alimentos consumidos reflete no controle mais efetivo dos méis produzidos e comercializados. Com o propósito de diagnosticar e inferir sobre frescor e possíveis adulterações do produto provenientes de diversas regiões do estado da Bahia, objetivou-se, neste trabalho, avaliar a influência dos íons na qualidade do mel por meio de interações com parâmetros físico-químicos. Para tal, determinaram-se parâmetros físico-químicos (Lund, pH, cor, condutividade elétrica, umidade, sólidos solúveis totais, acidez, açúcares redutores, açúcares não redutores), bem como a quantificação de espécies iônicas (K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , e NO_3^-) no mel. A padronização das técnicas de análise e interpretação apoiaram-se em limites de qualidade do mel estabelecidos pela legislação nacional, recomendações de laboratórios de referência e em normas internacionais. A maior parte dos parâmetros avaliados apresentaram-se de acordo com os limites estabelecidos, contudo, percebeu-se que a instabilidade da condutividade elétrica foi influenciada pela concentração de K^+ . O parâmetro da reação de Lund confirmou que o potássio pode influenciar como indicativo de instabilidade e a umidade indicou influência dos sólidos dissolvidos no mel.

Palavras-chave: qualidade do mel; *apis mellifera*; propriedades físico-químicas.

Abstract: The concern with the quality of food that are consumed reflects on a more effective control of the honey that is produced and marketed. Aiming to identify the quality and

freshness as well as the presence of possible adulterations in honey native of several regions of the state of Bahia (Brazil), this very research evaluated the influence of ions in its quality, through interactions with physical-chemical parameters. The following parameters were determined in the samples of honey: Lund, pH, color, electrical conductivity, humidity, total soluble solids, acidity, reducing sugars and nonreducing sugars, as well as the quantification of the following ionic species: (K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , and NO_3^-). The standardization of the techniques of analysis and interpretation was based upon established international norms of quality of honey, the Brazilian legislation and recommendations of reference labs. Although the majority of the parameters evaluated were similar to the established limits, there was a disagreement between the values of electrical conductivity found and the established limits, and it was influenced by the concentration of K^+ ion. The reaction parameter of Lund confirmed that the potassium can influence as an indicator of instability. The humidity showed influence on the solids dissolved in the honey.

Key words: quality of honey; *apis mellifera*; physicochemical properties.

1 Introdução

O mel é um alimento natural com alto valor nutritivo, constituído por vitaminas, minerais e rico em diferentes tipos de açúcares [?, ?]. A composição e as propriedades do mel são variáveis e depende de diversos fatores que envolvem desde a interação com o ecossistema, o manejo das áreas agrícolas onde as abelhas forrageiam até o processamento do produto final [?, ?].

O Estado da Bahia destaca-se na produção de mel no Brasil pois possui grande potencial apícola, apresentando condições climáticas favoráveis à criação das abelhas, número expressivo de matas silvestres, diversidade de plantas e conseqüente diversidade de floradas naturais. Devido à diversidade botânica e à variação climática de cada região, é de suma importância a caracterização regional de méis, bem como alertar os consumidores sobre produtos contaminados ou adulterados.

Outro fator que preocupa os produtores de mel é o desaparecimento em massa das abelhas, fenômeno conhecido como Síndrome do Colapso das Colônias (Colony Collapse Disorder-CCD). Estudos recentes apontam o uso indiscriminado de agrotóxicos em lavouras próximas aos apiários como a principal causa desse fenômeno, pois compromete a produção agrícola - uma vez que ocorre a diminuição da polinização - e também provoca a contaminação indireta devido a contaminantes presentes na colmeia, que alterariam não apenas a composição química, mas também a qualidade do mel produzido [?, ?].

A determinação de parâmetros físico-químicos e espécies iônicas em méis contribuem de forma significativa no controle de qualidade e na fiscalização do produto encontrado no mercado [?, ?]. Neste contexto, torna-se necessário prevenir a ocorrência de adulterações nos méis através das análises referentes à sua qualidade, e assim colaborar com a caracterização e criação de padrões de qualidade dos méis produzidos no estado da Bahia.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo caracterizar méis provenientes de diversas regiões do estado da Bahia com o propósito de inferir sobre o frescor e avaliar a influência dos íons na sua qualidade por meio de interações com os parâmetros físico-químicos.

2 Materiais e Métodos

2.1 Área de Estudo

Foram coletadas 38 amostras de méis de *Apis mellifera* de origem mono e multifloral, no período de fevereiro de 2012 a março de 2013, oriundas de 17 municípios do estado da Bahia. As amostras eram agrupadas por região de produção, sendo elas: CN (Região Centro-Norte da Bahia), CS (Região Centro-Sul), Nd (Nordeste), S (Região Sul) e VSF (Vale do São Francisco da Bahia).

2.2 Reagentes e soluções

As soluções de trabalho foram preparadas utilizando água ultrapura, obtida através do sistema de purificação Millipore (Millipore, São Paulo, Brasil).

Para a determinação dos parâmetros físico-químicos, foram utilizados a solução tampão de pH $4,0 \pm 0,01$ e $7,0 \pm 0,01$ (Nuclear); solução-padrão KCl $146,7 \mu\text{Scm}^{-1}$ a 25°C (Tecnopon); HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (Quimex, grau de pureza 38%); NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e Tartarato duplo de sódio e potássio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil, com níveis de pureza 99 e 97% respectivamente); solução de ácido tânico ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) a 0,5% (Ecibra, Santo Amaro, Brasil, grau de pureza 99,9%); Solução de CuSO_4 (Isofar, Rio de Janeiro, Brasil, grau de pureza 98%) e Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) (Vetec, Rio de Janeiro).

Nas determinações dos íons, utilizou-se soluções de referência de K^+ (Ecibra, São Paulo, Brasil, grau de pureza 98,6%), Ca^{+2} (Nuclear, São Paulo, Brasil, com nível de pureza, 99%), Mg^{+2} (Synth, São Paulo, Brasil, 99,8% de pureza) e Cl^- (Vetec, São Paulo, Brasil, com níveis de pureza 97%). Para as determinações das espécies iônicas, foram necessárias preparações de duas soluções de fase móvel: uma para os cátions composta de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (Cinética Química, pureza de 99,8%) e outra para os ânions utilizando Na_2CO_3 (Synth, São Paulo, Brasil com nível de pureza 99,5%) e NaHCO_3 (Reagen, Rio de Janeiro, 99,7%). Todas as soluções foram preparadas pela diluição apropriada de massa obtida por seus respectivos padrões de grau analítico(PA), tendo por regenerante da resina de troca catiônica uma solução de H_2SO_4 (Synth, 98%).

2.3 Preparo de amostra e procedimentos analíticos

As amostras dos méis foram preparadas por diluição seguindo as metodologias específicas para a condutividade elétrica (CE) (20:100 m/v), pH (10:75 m/v), Lund (2:50 m/v), acidez total (10:75 m/v), açúcares redutores (AR) e açúcares não redutores (ANR) (25:100 m/v) [?, ?].

Os teores de umidade e os de sólidos solúveis totais foram determinados seguindo o método refratométrico de Chataway, revisado por Wedmore [?, ?].

A reação de Lund e as determinações potenciométricas (pH) foram realizadas seguindo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005). A CE, assim como a acidez total, foi determinada seguindo o método n° 962.19 da AOAC (1998).

Os açúcares redutores e a sacarose aparente foram determinados conforme o método de Lane-Eynon (1934), descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, por meio da titulação volumétrica [?]. Para a classificação da cor dos méis, utilizou-se o método de Bianchi (1981) com a classificação da cor expressa em mm Pfund.

Para a determinação das espécies iônicas K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- e NO_3^- , as amostras de mel foram pesadas e diluídas na proporção de 1:50 (m/v). Em seguida, foram filtradas em

membrana de borossilicato 0,45 μm , sendo o filtrado recolhido em tubo falcon e armazenado sob refrigeração à temperatura de 4°C até o momento das análises. Os extratos foram injetados diretamente no aparelho.

Os limites de qualidade do mel estabelecidos foram apoiados nas normas internacionais de padrões em alimentos recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e Nações Unidas para Agricultura e Alimentação [?], pelo regulamento técnico de identidade e qualidade do mel aprovado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento [?] e recomendações das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz [?, ?], bem como sugestões e similaridades na literatura [?].

2.4 Equipamentos e condições operacionais

Utilizou-se o refratômetro ABBÉ (Biobrix, modelo 2 WAJ); pHmetro (Digimed, modelo DM 20); condutivímetro de bancada (CAAL, modelo MCA-150); espectrofotômetro UV-VIS (modelo E-225D), bem como o cromatógrafo de íons (METROHM modelo 883 Basic IC plus, Herisau, Suíça) [?], composto por uma bomba de alta pressão inteligente (Ipump), um detector de condutividade com estabilizador de detecção e um sistema de supressão química.

Para os cátions, utilizou-se uma coluna metrosep A Supp4 cuja fase móvel foi composta por Na_2CO_3 e NaHCO_3 , nas respectivas concentrações 1,8 mmol L^{-1} e 1,7 mmol L^{-1} . Para os ânions, usou-se uma coluna metrosep C2 com a fase móvel em $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 2,7 mmol L^{-1} . Como regenerante da resina de troca iônica foi utilizada uma solução de H_2SO_4 100 mmol L^{-1} , com fluxo de 0,9 mL por minuto. A metodologia de análise seguiu as recomendações do fabricante.

2.5 Tratamento estatístico

Devido à existência de diferentes fatores (origem botânica, características dos solos, clima e poluição) que poderiam afetar a composição físico-química e/ou mineral nos méis, foram aplicadas nos resultados a análise de correlação de *Pearson*, a fim de obter as variáveis químicas capazes de caracterizar as possíveis indicações de adulterações nos méis estudados. A análise de correlação (*Pearson*) foi realizada entre as variáveis Lund, pH, cor, CE, umidade, sólidos solúveis totais, acidez, AR, ANR, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , e NO_3^- . Para tanto, foi utilizado os programas SPSS 15.2 e Excel 2010.

3 Resultados e Discussão

Todas as determinações neste trabalho foram feitas em triplicatas reais, cujos valores podem ser encontrados na tabela 1. Esses valores são referentes às médias das triplicatas das análises e todos os resultados apresentaram um desvio-padrão menor que 10%.

O primeiro resultado relatado na tabela 1 é referente aos valores da reação de Lund, e esse parâmetro físico-químico tem como objetivo indicar se houve adição de água ou de algum outro diluidor no mel. Segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz [?], o mel é considerado puro se o precipitado formado oscilar de 0,6 à 3,0 mL. Na maioria dos méis estudados não houve alterações, entretanto, três amostras (CS1 = 3,07; CS27<0,1; S4<0,1) apresentaram resultados que indicam adulteração do produto [?].

As amostras de méis avaliadas apresentaram teores de umidade que variam entre 15,2 e 21,87, semelhantes aos valores encontrados por Sodré et al. (2007) em méis do estado do Ceará, que variam entre 15,77 e 20,27% e em méis do sudoeste da Bahia com varia oes

entre 17,2 e 21,2% [?]. Contudo, três amostras (CS9= 21,27; CS10=21,87 e CS19=20,20) apresentaram teores superiores ao preconizado pela legislação vigente [?]. Esse parâmetro é de suma importância pois pode vir a influenciar na viscosidade, sabor, fluidez e conservação do produto. A presença de água nos méis favorece o desenvolvimento de micro-organismos e a fermentação do produto, além de estar relacionada com o grau de maturidade do mel [?].

Os sólidos solúveis totais nos méis analisados foram determinados em graus °Brix, e variaram entre 78 e 80,8. Tais valores são semelhantes ao observado por Silva *et al.* (2004), que encontrou uma faixa de variação entre 76,07 e 80,80 em méis de diferentes floradas no estado do Piauí. Essa variação do °Brix geralmente decorre das diferentes espécies florísticas e clima das regiões onde foram produzidos e indicam a quantidade de sólidos que se encontram dissolvidos na água presente no mel [?].

A acidez dos méis é proveniente dos ácidos orgânicos de diferentes fontes de néctares, das reações enzimáticas para produção do ácido glucônico, pela ação das bactérias durante o processo de maturação do mel e pela presença de alguns minerais (FINCO *et al.*, 2010). Os valores de acidez variaram entre 5,3 e 66 meq kg⁻¹ com o valor médio de 38,2 meq kg⁻¹, sendo que apenas 4 amostras (CS4=52; CS5=53; CS15=53,65 e CS3=66) estão acima do limite estabelecido pela legislação que é de 50,0 meq kg⁻¹, podendo ter relação com as condições de armazenamento inadequado e fermentação [?, ?].

Os resultados para as determinações do parâmetro da condutividade elétrica atingiram uma média de 313,88 $\mu\text{S cm}^{-1}$, variando entre 116,1 e 1241,66 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Esses altos valores já eram esperados, uma vez que as amostras apresentaram grandes quantidades de íons. De acordo com Bogdanov *et al.* (1999), a CE é bastante influenciada pela quantidade de minerais presentes nos méis, podendo ser utilizado como um dos parâmetros para definir a origem botânica. Campos (1998) complementa dizendo que méis de uma mesma origem floral apresentaram condutividade semelhante, mesmo sendo de origens geográficas e condições climáticas distintas. No Brasil não existe uma legislação vigente para a condutividade elétrica, e por isso utiliza como referência as normas internacionais. O valor preconizado é de até 800 $\mu\text{S cm}^{-1}$, não sendo recomendados caso atinja índice acima desse valor [?, ?].

Os valores de pH compreenderam resultados entre 3,53 e 6,98, e vão de acordo aos apresentados por Lacerda *et al.* (2010) em méis provenientes da região sudoeste da Bahia. A amostra proveniente do sul da Bahia (S4) apresentou um valor superior (pH = 6,98), demonstrando que o valor de pH para Crane (1983) é variável, pois além de estar relacionado ao néctar das flores e a composição do solo, as associações vegetacionais promovem uma maior oscilação no índice. Desta forma, este parâmetro é também influenciado pela localização geográfica, mas como apenas uma amostra do conjunto da região Sul distinguiu-se dos demais, provavelmente a florada ou o manuseio inadequado no apiário influenciou para que esse valor discrepante indicasse adulteração do produto [?].

De acordo à legislação brasileira, a porcentagem mínima para os açúcares redutores no mel é de 65% [?]. Os valores médios encontrados nos méis analisados apresentaram-se dentro do valor exigido, atingindo a taxa de 71,7%. No entanto, 6 amostras analisadas em todas as regiões amostradas estão em desacordo e variaram entre 59,41 e 64,26%. Valores semelhantes foram apresentados por Abadio-Finco, 2010, que analisou méis da região Sul do Estado do Tocantins e encontrou a média de 68,94% (mínimo de 62,7 e máximo de 76,20%).

O conteúdo de AR (glicose e frutose) é utilizado para indicar a quantidade de açúcar presente no mel e estão ligados à características como higroscopicidade e cristalização [?]. Para Horn (1996), quanto mais alta as taxas de frutose presentes no mel, mais tempo ele tende a permanecer líquido, e esse é um importante fator para indicar a pureza do mel e a

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos e concentração de potássio nos méis em estudo identificados por região e seguidos pelos limites de referência

Amostras	Lund ml	Umidade %	SST °Brix	Acidez meq kg ⁻¹	CE μS cm ⁻¹	pH -	AR %	ANR %	K ⁺ mg L ⁻¹	Cor mm Pfund
CN1	0,93	17,4	80,5	45,65	239,7	3,78	63,29	7,7	1057,1	Âmbar escuro
CS1	3,07	17,8	80,8	46	188,8	3,83	62,4	6,34	887,0	Branco
CS2	1,84	18,8	79,8	45	297,53	3,66	79,2	2,6	524,1	Branco
CS3	1,14	18,8	79,8	42	184,56	3,83	73,2	3,5	1048,3	Extra-Branco
CS4	1,17	17	81,5	52	301,93	3,79	75,2	9,4	636,7	Branco-água
CS5	2,46	19,2	79,3	53	243,4	3,89	66,0	6,5	1027,5	Âmbar escuro
CS6	2,7	15,2	80,1	40,5	158,6	3,62	72,7	6,1	658,0	Âmbar claro
CS7	1,8	18	80,1	39,5	167,6	4,28	78,12	9,4	951,0	Branco
CS8	1,3	19,6	78,5	31,5	322	3,49	82,91	5,9	659,2	Extra-Branco
CS9	2,9	21,27	80,23	24,83	229,96	3,88	71,63	11,52	836,0	Branco
CS10	1,97	21,87	79,81	32,33	245,43	3,75	72,15	6,3	895,7	Âmbar extra-claro
CS11	2	16,6	81,5	20	116,1	4,08	82,64	4,6	409,4	Extra-Branco
CS12	2,5	19,6	78,4	40,5	163,86	4,06	74,07	3,5	721,7	Âmbar extra-claro
CS13	1,8	18,8	79,8	24,5	138,3	4,07	77,71	6,6	440,8	Extra-Branco
CS14	1,23	17,8	80,8	33,8	168,3	3,66	79,8	3,5	623,1	Branco
CS15	1,46	19,6	78,6	53,65	169,7	3,53	65,35	5,4	627,4	Âmbar claro
CS16	2,1	19,2	79,3	40,5	181,8	4,06	78,74	0,6	526,1	Âmbar extra-claro
CS17	1,4	19,2	79,3	37,15	155,2	3,6	70,92	3,6	686,3	Branco
CS18	1,53	18,4	79,7	50	354,26	3,91	74,29	11,1	3106,0	Âmbar escuro
CS19	1,3	20,2	78	38,35	398,6	3,62	75,18	7,6	496,7	Extra-Branco
CS20	1,3	17,6	80,5	39,65	203,16	3,73	69,63	14,24	804,5	Âmbar claro
CS21	1,7	17,8	80,8	31,3	169,03	3,63	80,45	7,0	653,1	Branco
CS22	2,6	18	80,1	33	241,4	3,65	70,95	5,4	1078,4	Branco
CS23	1,57	18,4	80	38,85	233,7	3,6	66,4	4,3	642,1	Âmbar extra-claro
CS24	1,6	19,4	78,5	27	445,33	4,37	77,51	5,5	2778,0	Branco
CS25	1,53	18,4	79,7	38	293,06	4,63	68,68	4,58	1080,5	Âmbar escuro
CS26	1,83	17,6	80,3	47,7	229,6	3,85	75,18	7,6	1009,2	Branco
CS27	< 0, 1	18	80,3	40,15	1241,66	4,61	64,26	3,98	5769,5	Âmbar claro
CS28	1,2	17,8	80,3	38,3	589,06	4,12	66,09	1,83	1777	Extra-Branco
CS29	1,9	17	81,2	43,7	379,93	3,82	59,41	0,32	1441	Âmbar claro
Nd1	1,3	19	79,2	18,65	190,46	3,74	63,57	3,77	686,3	Branco-água
Nd2	1,13	18	80,1	21,8	165,9	3,82	68,21	4,58	708,9	Branco
Nd3	1,63	19,4	78,8	37,15	168,36	3,74	78,98	5,9	2202,5	Âmbar
S1	1,46	18,8	79,8	44,35	292,9	4,06	71,12	2,7	1000,1	Âmbar extra-claro
S2	1,43	17,4	81	37,97	367,9	4,33	65,36	9,07	2712,5	Âmbar extra-claro
S3	2,76	20	78	66	244	3,66	67,75	8,8	1002,1	Âmbar extra-claro
S4	< 0, 1	19,6	78,5	5,3	901,86	6,98	64,1	1,7	4417,0	Branco-água
VSF1	2,5	19,8	78,4	27,5	136	3,84	72,99	5,8	237,6	Extra-Branco
Média	1,69	18,55	79,77	38,2	313,88	4,04	71,7	5,75	1229,82	—
Limites	0,6-3,0	Máx. 20	-	Máx. 50	200 - 800	-	Min. 65	Máx. 6		Variável
Referências	[?]	[?]			[?] [?]		[?]	[?]		[?] [?]

Os desvios-padrão das determinações em triplicata não ultrapassam 10% do valor da média; CN (Região Centro-Norte da Bahia), CS (Região Centro-Sul), Nd (Nordeste), S (Região Sul), VSF (Vale do São Francisco da Bahia)

sua tendência de cristalização.

A média encontrada para a sacarose aparente nas amostras analisadas foi de 5,75%, variando entre 0,6 e 14,24%. Desta maneira, quando comparado às normas nacionais que estabelecem um máximo de 6,0%, constatou-se que 42% das amostras apresentaram valores acima do permitido [?]. Destacam-se duas amostras de mel que apresentaram altas taxas desse parâmetro, proveniente do centro sul baiano, com valores de 14,24%, e 11,52%, respectivamente. Segundo Azeredo *et al.* (1999), o teor elevado de sacarose pode ser considerado como indicativo de uma colheita prematura do mel, momento esse em que a sacarose ainda não foi totalmente transformada glicose e frutose pela ação da enzima invertase produzido pelas abelhas. O alto teor de sacarose pode indicar também uma adulteração do produto por meio da adição de xaropes e açúcares comerciais [?].

Em relação à coloração das amostras estudadas, foram encontradas todas as classes de cores estabelecidas. Os méis que apresentaram uma coloração mais escura foram do centro-sul baiano, cuja florada era Aroeira, e em algumas amostras do Centro-Norte que eram provenientes de florada silvestre. Os méis mais claros, classificados como branco-água, eram provenientes de amostras das floradas da Mata Atlântica e Unha de Gato. Lacerda *et al.* (2010) indica que méis do sudoeste da Bahia também encontraram essa variedade de cores em suas amostras, comprovando assim a relação dos parâmetros físico-químicos com a coloração dos méis analisados.

3.1 Espécies iônicas

A quantificação das espécies iônicas em amostras de méis vem despertando interesse dos pesquisadores desde 1908, quando Van Dine e Thomson, pela primeira vez, determinaram Ca e Mg em méis havaianos. A partir do desenvolvimento de técnicas de determinações e quantificações analíticas, os números de pesquisas relacionados à composição mineral dos méis aumentaram, o que permitiu o desenvolvimento de novas pesquisas.

Os méis analisados nesse estudo apresentam uma pequena quantidade de minerais quando comparados com outros alimentos, contudo, independente da origem floral ou da coloração, o elemento presente em maior quantidade é o potássio [?]. Entre as espécies iônicas estudadas, o K^+ e Cl^- foram os íons que apresentaram maiores concentrações nas amostras (tabela 2). As concentrações de K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} encontradas são concordantes com a concentração média revelada na literatura [27-30]. Dos ânions avaliados, foram encontradas diferentes concentrações de Cl^- e NO_3^- por Fermo *et al.* (2013) variando entre 8,4 e 931,1 $mg L^{-1}$ e 0 e 208,4 $mg kg^{-1}$, respectivamente.

Tabela 2. Universo amostral das concentrações das espécies iônicas ($mg L^{-1}$) presentes no mel.

Medidas Estatísticas	Espécies Iônicas				
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-
Mínimo	237,60	31,90	4,90	52,24	<0,25
Máximo	5769,50	772,20	201,20	4931,00	159,90
Média	1229,82	36,72	107,70	875,93	13,95

3.2 Análise estatística

Para verificar as principais alterações nos parâmetros estabelecidos pelos limites, fez-se uma análise de correlação de *Pearson*, em que fica evidente a contribuição do K^+ para a dinâmica da condutividade elétrica (tabela 3). Este íon comportou-se de maneira proporcional ao parâmetro da condutividade elétrica, ou seja: quando presente em maiores concentrações, influenciou maiores condutividades elétricas, e quando presentes em baixas quantidades, promoveu menores condutividades. Algumas amostras apresentaram valores

Tabela 3. Matriz de correlação entre variáveis em estudo

	Lund	pH	CE	SST	Umidade	K⁺	Mg²⁺
Lund	1						
Ph	-.453**	1					
CE	-.616**	.628**	1				
° Brix	-.035	-.123	-.048	1			
Umidade	.094	.062	.016	-.681**	1		
K⁺	-.584**	.646**	.873**	-.060	-.007	1	
Mg²⁺	-.302	.351*	.495**	.044	-.095	558**	1
	Cor	Acidez	AR	Mg²⁺	Ca²⁺	Cl⁻	NO₃⁻
Cor	1						
Acidez	405*	1					
AR	-.263	-.149	1				
Mg²⁺	.592**	.114	-.286	1			
Ca²⁺	.061	.418**	-.187	.203	1		
Cl⁻	.453**	.112	-.355*	.329*	-.037	1	
NO₃⁻	-.103	-.119	-.429**	.054	-.051	.033	1

*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t de Student

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste de Student

acima do limite da CE ($> 800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), mostrando que o que justifica o aumento da condutividade elétrica é a concentração de K^+ nos méis. O potássio é o principal parâmetro que condiciona a oscilação da condutividade elétrica, e é o íon que se apresenta em maior quantidade na composição do mel, observado pela análise de correlação a 1% de probabilidade ($r = 0,873$). Essa instabilidade foi confirmada por meio da reação de Lund, em que as amostras que não apresentaram a formação de depósitos proteicos esperada em méis puros se coincidiram com altas taxas de K^+ ($r = -0,584$). Sabe-se que o teor de sólidos solúveis é um parâmetro que influi na quantidade de sólidos dissolvidos, e uma vez perdendo a umidade, ocorre uma concentração desses sólidos. Devido a isso, observa-se a correlação negativa entre a umidade e o teor de sólidos solúveis ($r = -0,681$).

4 Conclusões

No geral, as amostras avaliadas encontram-se de acordo às recomendações determinadas para o controle de qualidade do mel no Brasil, com exceção do ANR que superou as

especificações exigidas para mel de florada silvestre.

A condutividade elétrica foi o parâmetro que superou os limites estabelecidos por normas internacionais. As amostras que apresentaram valores fora da faixa dos limites especificados foram explicadas pela correlação significativa com a concentração de K^+ . A reação de Lund também possui correlação significativa e sofre influência em relação ao potássio. Este parâmetro representa o frescor dos méis, confirma-se assim a interferência do K^+ no impedimento à precipitação de compostos proteicos.

Os sólidos solúveis totais presentes no mel são diretamente influenciados pelo teor de umidade.

Referências

- [1] WIESE, H. Nova Apicultura, Guaíba-RS: Agropecuária, p.493. 1993.
- [2] EMBRAPA. Produção de mel. Sistema de Produção, 3 ISSN 1678-8818; Versão Eletrônica Jul/2003. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mel/SPMel/mel.htm>
- [3] SILVA, C.L.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Caracterização físico-química de méis produzidos no Estado do Piauí para diferentes floradas. Rev Bras de Eng Agríc e Amb, Campina Grande, v.8, n.2-3, p.260-265, 2004.
- [4] BARTH, M. O.; MAIORINO, C.; BENATTI, A.P.T.; BASTOS, D.H.M. Determinação de parâmetros físico-químicos e da origem botânica de méis indicados monoflorais do sudeste do Brasil. Ciênc Tecnol de Aliment, v. 25, n. 2, p. 229-233, 2005.
- [5] PORRINI, C; SABATINI, A.G.; GIROTTI, S.; GHINI, S.; MEDRZYCKI, P.; GRILLENZONI, F.; BORTOLOTTI, L.; GATTAVECCHIA, E.; CELLI, G. Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination. Apiacta, v.38, p.63-70, 2003.
- [6] IMPERATRIZ-FONSECA, VERA L.; GONÇALVES, L. S.; FRANCOY, T. M.; NUNES-SILVA, P. Desaparecimento das abelhas melíferas e a perspectiva do uso de outras abelhas na polinização. Embrapa Semi-Árido. Online, v. 249, p. 220-233, 2012.
- [7] EVANGELISTA-RODRIGUES, A.; SILVA, E. M. S.; BESERRA, E. M. F.; RODRIGUES, M. L. Análises físico-química dos méis das abelhas *Apis mellifera* e *Melipona scutellaris* produzidos em duas regiões no Estado da Paraíba. Cienc Rural Online, v.35, n.5, p.1166-1171, 2005.
- [8] LACERDA, J.J.J.; SANTOS, J.S.; SANTOS, S.A.; RODRIGUES, G.B.; SANTOS, M.L.P. Influência das características físico-químicas e composição elementar nas cores de méis produzidos por *Apis mellifera* no sudoeste da Bahia utilizando análise multivariada. Quimic Nova, v. 33, n. 5, p. 1022-1026, 2010.
- [9] INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. São Paulo: IAL, v. 1, 1985.
- [10] AOAC-Association of Official Analytical Chemists. Offic methods of analys. 16.ed. rev.4. Washington, 1170 p., 1998.

- [11] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para a análise de alimentos. São Paulo, 1020 p., 2008
- [12] CODEX ALIMENTARIUS. Revised codex standard for honey. Rev. 2 [2001]. 24th session of the Codex Alimentarius in 2001.
- [13] BRASIL. Instrução Normativa n.11, de 20 de outubro de 2000. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento aprova o regulamento técnico de identidade e qualidade do mel. In: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Legislação. SisLegis - Sistema de Consulta à Legislação.
- [14] BOGDANOV, S. Honey quality and international regulatory standards: review by the international honey commission. *Bee World*, v.80, p.61-69. 1999.
- [15] METROHM. Práticas em cromatografia de íons - Monografia, 2007.
- [16] MEIRELES, S.; CANÇADO, I.A.C. Mel: parâmetros de qualidade e suas implicações para a saúde. *SynTh Rev Digit. FAPAM, Pará de Minas*, v.4, n.4, 207-219, abr. 2013
- [17] CAMARGO, C. R. R.; RÊGO, J. G. de S.; LOPES, M. T. do R.; PEREIRA, F. de M.; MELO, A. L. Boas Práticas na Colheita, Extração e Beneficiamento do Mel. Teresina: Embrapa Meio-Norte, Documentos, v.78, p.9, 2003.
- [18] GOIS, G.C.; LIMA, C.A.M.; SILVA, L.T.; Evangelista-Rodrigues, A. Composição do mel de *Apis mellifera*: requisitos de qualidade. *Acta Veter Brasil*, v.7, n.2, p.137-147, 2013.
- [19] MORAES, F.J., GARCIA, R.C., VASCONCELOS, E., CAMARGO, S.C., PIRES, B.G., HARTLEBEN, A.M., LIESENFELD, F., PEREIRA, D.J., MITTANCK, E.S., GIASSON, J., & GREMASCHI, J.R. Caracterização físico-química de amostras de mel de abelha africanizada dos municípios de Santa Helena e Terra Roxa (PR). *Arq Bras Med Vet Zootec [online]*. v.66, n.4, p.1269-1275, 2014.
- [20] CRANE, E. O livro do mel. São Paulo: Nobel, 225p., 1983.
- [21] OPUCHKEVICH, M.A.; KLOSOWSKI, A.L.M.; MACOHON, E.R. Macohon. Qualidade do mel no município de Prudentópolis. *Rev Conex UEPG*, v.4, n.1, 2008.
- [22] ABADIO FINCO, F. D. B.; MOURA, L. L.; SILVA, I. G. Propriedades físicas e químicas do mel de *Apis mellifera* L. *Ciênc e Tecnol de Aliment*, v. 30, n.3, p. 706-712, 2010.
- [23] CAMPOS, G. Melato no mel e sua determinação através de diferentes metodologias. Belo Horizonte. Tese (Doutorado) – Escola de Veterinária, UFMG. p.178, 1998.
- [24] HORN, H. Méis Brasileiros: resultados de análises físico químicas e palinológicas. In: XI Congresso Brasileiro de Apicultura, Teresina, PI, p. 403-429, 1996
- [25] AZEREDO, M. A. A.; AZEREDO, L. C.; DAMASCENO, J. G. Características físico-químicas dos méis do município de São Fidelis-RJ. *Rev Ciênc e Tecnol de Aliment*, v. 19, n. 1, p. 3-7, 1999.

- [26] SODRÉ, G. S.; MARCHINI, L.C.; MORETI, A.C.C.C.; OTSUK, I.P.; CARVALHO, C.A.L. Caracterização físico-química de amostras de méis de *Apis mellifera* L. (Hymenoptera: Apidae) do Estado do Ceará. *Ciênc Rural*, v. 37, n. 4, 2007.
- [27] PARAMÁS, A.M.G.; BAREZ, J.A.G.; GARCIA-VILLANOVA,R.J.; PALÁ, T.R.; ALBAJA, R.A; SÁNCHEZ, J.S. Geographical discrimination of honeys by using mineral composition and common chemical quality parameters. *J Scienc of Food and Agric* v.80, Issue 1, p. 157–165, 2000.
- [28] MENDES, T. M. F. F. Determinação de espécies metálicas em mel de abelhas por ICP OES – Campinas, SP:[s.n], 2003.
- [29] MARCHINI, L.C.; MORETI, A. C.; OTSUK, I.P. Análise de agrupamento de méis produzidos por *Apis mellifera* L. *Ciênc Tecnol Aliment*, Campinas, 25(1): 8-17, 2005.
- [30] FERMO, P.; BERETTA, G.; FACINO, R.M.; GELMINI, F.; PIAZZALUNGA, A. Ionic profile of honey as a potential indicator of botanical origin and global environmental pollution. *Envir Pollut.* v. 178, p. 173–181, 2013.