

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

**Dissertação**



**Perfil físico-químico e de qualidade de méis de mesorregiões do estado do Rio Grande do Sul (Brasil)**

**Fernanda Moreira Oliveira**

**Pelotas, 2017**

**Fernanda Moreira Oliveira**

**Perfil físico-químico e de qualidade de méis de mesorregiões do estado do Rio Grande do Sul (Brasil)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Dr. Rui Carlos Zambiasi  
Coorientadores: Prof. Dr<sup>a</sup>. Carla Rosane Barbosa  
Mendonça  
Dr<sup>a</sup>. Roberta Manica-Berto

Pelotas, 2017

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

O48p Oliveira, Fernanda Moreira

Perfil físico-químico e de qualidade de méis de mesorregiões do estado do Rio Grande do Sul (Brasil) / Fernanda Moreira Oliveira ; Rui Carlos Zambiasi, orientador ; Carla Rosane Barbosa Mendonça, Roberta Manica-Berto, coorientadoras. — Pelotas, 2017.

70 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

1. Flavonoides. 2. Compostos fenólicos. 3. ABTS. 4. PCA. I. Zambiasi, Rui Carlos, orient. II. Mendonça, Carla Rosane Barbosa, coorient. III. Manica-Berto, Roberta, coorient. IV. Título.

CDD : 664.7

Fernanda Moreira Oliveira

Perfil físico-químico e de qualidade de méis de mesorregiões do estado do Rio Grande do Sul (Brasil)

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 24 de março de 2017.

Banca examinadora:

Rui Carlos Zambiasi

Prof. Dr. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, UFPel (Orientador)

Doutor em Food and Nutritional Science pela University of Manitoba, U.M., Canadá

Andressa Carolina Jacques

Prof. Dr<sup>a</sup>. Universidade Federal do Pampa, UNIPAMPA, campus Bagé

Doutora em Ciência e Tecnologia Agroindustrial pela Universidade Federal de Pelotas, UFPel

Deborah Murowaniecki Otero

Pós-Doutoranda pela Universidade Federal de Pelotas, UFPel

Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande, FURG

Eliezer Avila Gandra

Prof. Dr. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, UFPel

Doutor em Ciência e Tecnologia Agroindustrial pela Universidade Federal de Pelotas, UFPel

Dedico este trabalho a minha família.

*“Não é digno de saborear o mel aquele que se afasta da colmeia por medo das picadas das abelha”.*

William Shakespeare

## Agradecimentos

Primeiramente agradeço à Deus, pela vida e presença em todos os momentos.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado, pelo amor incondicional, força e incentivo para seguir em frente. À minha mãe com todo meu amor e gratidão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rui Carlos Zambiasi, pela orientação. Ao senhor que é um exemplo de profissional ético e gentil, agradeço pela paciência e confiança. Às minhas co-orientadoras Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Carla Rosane Barboza Mendonça pela valiosa ajuda e dedicação e Dr.<sup>a</sup>. Roberta Manica Berto, pela amizade, empenho e compreensão demonstradas em todos os momentos na orientação deste trabalho.

À todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelo constante incentivo e ensinamentos.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Andressa Carolina Jacques, pela amizade, apoio, exemplo de profissional, que admiro desde a graduação.

Aos colegas de laboratório Bruna Maas, Roseane D'Ávila, Francine Costa, Deborah Otero pela ajuda e disponibilidade, bem como por todos os dias de harmoniosa convivência que tivemos e pela troca de experiências. Em especial aos "Lindos do DCTA": Alexandre Lorini, Bruna Antunes, Cristina Jansen, Fernanda Krumreich, Karina Fernandes, Lorena Aguiar, Michele Crizel, Raquel Oliveira, pelo apoio, palavras de incentivo e amizade. Nosso grupo é o melhor que o mestrado me deu. Obrigada pelos maravilhosos momentos que passamos juntos!

Às minhas queridas amigas e primas pelo carinho e torcida durante esta caminhada, pois a vida seria muito dura sem elas.

Aos apicultores que muito gentis me concederam as amostras para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Pelotas, ao Programa de Pós-Graduação Ciência e Tecnologia de Alimentos. À Capes e à FAPERGS, pelo auxílio financeiro.

## Resumo

OLIVEIRA, Fernanda Moreira. **Perfil físico-químico e de qualidade de méis de mesorregiões do estado do Rio Grande do Sul (Brasil)**. 2017. 70f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação Ciência e Tecnologia de Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

O mel é um alimento natural e nutritivo, com elevado teor de carboidratos e água, contendo também quantidades menores de diversos ácidos orgânicos, enzimas, vitaminas, hormônios, flavonoides, proteínas, compostos aminados e outros elementos orgânicos e inorgânicos. Compostos fenólicos e carotenoides, mesmo estando em baixa concentração, conferem efeito anti-inflamatório, antioxidante e antimicrobiano ao produto, aumentando a imunidade e outras atividades fisiológicas do organismo. O teor e diversidade dos constituintes do mel são dependentes das condições regionais da área forrageada pelas abelhas. Assim, este trabalho teve por objetivo a determinação do perfil físico químico, de compostos bioativos e da atividade antioxidante de méis oriundos de mesorregiões do estado do Rio Grande do Sul. Para tanto, foram analisadas vinte e uma amostras de diferentes produtores do Sudoeste e Sudeste Rio-Grandense, quanto ao teor de cinzas, pH, acidez total, umidade, sólidos solúveis totais, cor, condutividade elétrica e açúcares, através de metodologias oficiais; além das avaliações de compostos fenólicos, flavonoides, carotenoides e atividade antioxidante, por espectrofotometria. Para a maioria das amostras, os parâmetros físico-químicos determinados se apresentaram dentro dos padrões brasileiros e internacionais. Os conteúdos de compostos fenólicos e de flavonoides das amostras avaliadas neste estudo reafirmam a qualidade dos méis. A análise de componentes principais permitiu agrupar amostras de acordo com sua origem geográfica, em dois grandes grupos, utilizando apenas seis parâmetros. Mesmo que a flora e as condições climáticas da zona geográfica estudada sejam semelhantes, este trabalho demonstra que pode ser possível classificar o mel por origem geográfica, o que contribuiria para conhecimento da rastreabilidade físico química deste produto.

**Palavras-chave:** flavonoides; compostos fenólicos; ABTS; PCA

## Abstract

OLIVEIRA, Fernanda Moreira. Physical-chemical and quality profile of honeys of mesoregion from the state of Rio Grande do Sul (Brazil). 2017.70f. Dissertation (Master Degree in Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Honey is a natural and nutritious food with a high content of carbohydrates and water, also containing smaller amounts of various organic acids, enzymes, vitamins, hormones, flavonoids, proteins, amino compounds and other organic and inorganic elements. Phenolic compounds and carotenoids, even in low concentration, confer anti-inflammatory, anti-oxidant and antimicrobial effect to the product, increasing the immunity and other physiological activities of the organism. The content and diversity of the constituents of honey are dependent on the regional conditions of the area foraged by the bees. The objective of this work was to determine the chemical physical profile, bioactive compounds and antioxidant activity of honey from mesoregions in the state of Rio Grande do Sul. Twenty one samples from different producers were analyzed of the Southwest and Southeast Rio-Grandense, as regards ash content, pH, total acidity, moisture, total soluble solids, color, electrical conductivity and sugars, through official methodologies; besides the evaluations of phenolic compounds, flavonoids, carotenoids and antioxidant activity, by spectrophotometry. For most of the samples, the physical and chemical parameters determined were within the Brazilian and International standards. The contents of phenolic compounds and flavonoids of the samples evaluated in this study reaffirm the quality of the honey. The analysis of main components allowed to group samples according to their geographical origin, in two large groups, using only six parameters. Even though the flora and climatic conditions of the geographical area studied are similar, this work demonstrates that should be possible to classify honey by geographical origin, which would contributes to the knowledge of the physical chemical traceability of this product.

**Key-words:** flavonoids; phenolic compounds; ABTS; PCA

## Lista de Figuras

Figura 1 - Evolução da produção de mel no Brasil de 2005 a 2015. ....	19
Figura 2 - Produção em toneladas de mel por mesorregiões do Rio Grande do Sul no ano de 2015. ....	20
Figura 3 - Estruturas químicas comuns de flavonoides. ....	29
Figura 4 - Estruturas químicas dos principais ácidos fenólicos. ....	31
Figura 5 - Estrutura química do $\beta$ -caroteno (a) e licopeno (b). ....	33
Figura 6 - Estrutura química da luteína (a), zeaxantina (b) e astaxantina (c). ....	35
Figura 7 - Plotagem dos escores e das cargas de PC1 e PC2, relacionados às variáveis dependentes analisadas. ....	53

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Requisitos de qualidade do mel .....	23
Tabela 2 – Classificação quanto à cor do mel segundo a escala Pfund .....	25
Tabela 3 – Informações das 21 amostras de méis utilizadas nas análises .....	38
Tabela 4 – Média $\pm$ desvio padrão dos parâmetros químicos das 21 amostras de méis analisadas.....	45
Tabela 5 – Média $\pm$ desvio padrão dos compostos bioativos e capacidade antioxidante para 21 amostras de méis analisadas.....	49

## Sumário

1 Introdução .....	14
2 Objetivos .....	16
2. 1 Objetivo Geral .....	16
2. 2 Objetivos específicos .....	16
3 Revisão Bibliográfica.....	17
3.1 Mel: Definição e Histórico .....	17
3. 2 Setor apícola: Mundial, no Brasil e no Rio Grande do Sul .....	18
3.3 Composição e Classificação .....	21
3. 3. 1 Características Físico-Químicas .....	22
3. 3. 1. 1 Açúcares .....	23
3. 3. 1. 2 Água.....	24
3. 3. 1. 3 Minerais.....	24
3. 3. 1. 4 Cor .....	24
3. 3. 1. 5 Ácidos .....	25
3. 3. 1. 6. Condutividade Elétrica .....	26
3. 3. 1. 7. Aminoácidos e proteínas.....	26
3. 3. 1. 8 Hidroximetilfurfural .....	27
3. 3. 2 Características Bioativas.....	27
3. 3. 2. 1 Atividade Antioxidante.....	27
3. 3. 2. 2 Compostos Fenólicos.....	28
3. 3. 2. 3 Carotenoides.....	327
3. 4 Análise Multivariada de dados: Análise de componentes principais (PCA)	35
4 Materiais e Métodos.....	37
4. 1 Reagentes.....	37
4. 2 Amostras .....	37

4. 3 Determinações químicas.....	39
4. 3. 1 Cinzas .....	39
4. 3. 2 pH e acidez .....	39
4. 3. 3 Sólidos solúveis e umidade.....	40
4. 3. 4 Cor .....	40
4. 3. 5 Condutividade elétrica.....	40
4. 3. 6 Açúcares .....	41
4. 4 Compostos bioativos.....	41
4. 4. 1 Compostos fenólicos.....	41
4. 4. 2 Flavonoides.....	42
4. 4. 3 Carotenoides.....	42
4. 5 Atividade Antioxidante.....	42
4. 6 Análise multivariada .....	43
5 Resultados e Discussão.....	43
5. 1 Determinações químicas.....	44
5. 2 Compostos Bioativos .....	49
5. 3 Análise de componentes principais.....	51
6 Conclusões .....	53
Referências Bibliográficas.....	55

## 1 Introdução

O mel é um alimento natural complexo e atualmente é amplamente produzido e consumido em todo globo terrestre. Consiste de um produto açucarado que é elaborado pelas abelhas para sua própria alimentação, a partir do néctar de flores, das secreções das partes vivas das plantas ou das excreções de insetos sugadores de plantas nas partes vivas das plantas. As abelhas coletam, transformam por combinação com substâncias específicas próprias e armazenam esses materiais nos favos para que ocorra a maturação (Codex Alimentarius Commission, 2001).

O mel é um alimento nutritivo, constituindo uma mistura complexa com elevado teor de carboidratos (como frutose, glicose, maltose e sacarose). Além disso contem em menor quantidade água, proteínas, enzimas, aminoácidos, lipídios, vitaminas, substâncias químicas voláteis, ácidos fenólicos, flavonoides, carotenoides e minerais (BLASA et al., 2006; SAXENA; GAUTAM; SHARMA, 2010). O conteúdo e variabilidade destes compostos no mel é dependente de condições como a origem geográfica, composição do solo, mudanças climáticas da área forrageada pelas abelhas, origem botânica, manipulação no preparo, tipo de embalagem e tempo de armazenamento do produto (ESCUREDO et al., 2013; HERNÁNDEZ et al., 2005; TORNUK et al., 2013). Assim, parâmetros de identidade e qualidade apresentam grande variabilidade, resultando em méis com diferentes cores, aromas e sabores.

Apesar de estarem quantitativamente presentes em minoria, os compostos bioativos como compostos fenólicos e carotenoides, são responsáveis pelas propriedades atribuídas ao mel quanto ao efeito anti-inflamatório, antioxidante e antimicrobiano, proporcionando o aumento da imunidade e de outras atividades fisiológicas no organismo humano. Por este motivo, o mel vem sendo utilizado como medicamento a milhares de anos no combate a resfriados, na cicatrização de feridas, no aumento da resposta imune, na recuperação do tecido epitelial, na promoção do desbridamento autolítico, no tratamento de úlceras e de dermatite atópica e na redução da dor (MUÑOZ-OLIVAS; CAMARA, 2001; LACHMAN et al., 2010).

Devido ao conhecimento de suas propriedades, vem crescendo o interesse pelo mel nos últimos anos, tendo o Brasil como um dos países de destaque na produção global, com 37,82 mil toneladas produzidas em 2015. O estado do Rio Grande do Sul é o segundo maior produtor, com 4,96 mil toneladas produzidas em

2015. As mesorregiões Sudoeste e Sudeste do estado, que mesmo não sendo as maiores produtoras, estão consolidadas na atividade apícola, tendo produzido 1,4 mil toneladas em 2015 (IBGE, 2015). A determinação do perfil físico-químico do mel dessas regiões é de fundamental importância, tanto para atestar sua qualidade (SERRANO et al., 2004), quanto para realizar a caracterização regional de méis, devido à grande diversidade botânica e variação climática da região (TERRAB et al., 2001).

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliação do perfil-físico químico e de compostos bioativos de méis oriundos de mesorregiões do estado do Rio Grande do Sul.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Caracterizar os méis da região produtora em função da composição físico-química e de compostos bioativos presentes no mel.
- b) Comparar características físico-químicas dos méis das diferentes regiões com os níveis permitidos pela legislação vigente.
- c) Associar características físico-químicas e bioativas com a região onde o mel é produzido.

### 3 Revisão da Literatura

#### 3.1 Mel: Definição e histórico

O mel é um produto açucarado elaborado a partir de néctar de flores ou de melada pelas abelhas (*Apis mellifera*) para sua própria alimentação, que os coletam no papo e transportam até a colmeia, para transformação por combinação com suas secreções. As enzimas incorporadas pelas abelhas transformam os açúcares compostos (sacarose) em açúcares simples (frutose e glicose). A passagem de papo em papo produz desidratação, sendo que parte da água perdida é absorvida pelas abelhas, e outra parte é evaporada na colmeia devido a elevada temperatura em seu interior. Por fim, o mel é armazenado e maturado nos alvéolos do favos (CAMPOS, 2003; MARTINHO, 1988).

Historicamente, a utilização do mel pelo homem é feita desde os primórdios da humanidade. Segundo Muxfeld (1968), a apicultura é a arte de proteger abelhas, respeitando a sua natureza.

A produção de mel se origina de colmeias, palavra derivada do colmo (palha de várias plantas) trançado, como faziam os romanos, para cultivar as abelhas na antiguidade. Pinturas antigas, de cerca de 10.000 anos, sugerem que o mel era muito valorizado e amplamente disponível e consumido durante esse período (ALLSOP; MILLER, 1996). Na pré-história, uma mistura de mel, pólen e cera era ingerida como alimento, e era difícil encontrar enxames, por serem escassos. A atividade apícola apenas iniciou em 2.400 anos antes da era cristã no Egito, com as abelhas sendo criadas em colmeias de barro, onde sua importância era evidenciada em artigos do comércio (roupas, medalhas e moedas) e na literatura (SILVA; PEIXE, 2006). Posteriormente, essa atividade difundiu-se entre gregos e romanos (PERALTA; KOBLITZ, 2011). Esses povos usavam o mel no tratamento de feridas e de problemas gastrointestinais, constituindo-se como um produto medicinal (SATO; MIYATA, 2000). Na Europa, antes do desenvolvimento dos métodos de refinação do açúcar e da cana-de-açúcar, o mel era o único adoçante prontamente disponível (VOORHIES; GALBRAITH; TODD, 1933). No Golfo Di Salemo (Itália) foram encontradas ânforas de barro intactas e cheias de mel, em excelente condição (LEGLER, 1994).

No Brasil, a apicultura teve início a partir de enxames trazidos pelos imigrantes na época da colonização, mas somente em meados de 1956, com a introdução de uma espécie africana (*Apis mellífera scutellata*), é que se deu o incremento desta atividade no país (FLECK; BELLINASSO, 2008). Houve o cruzamento das duas populações de abelhas, produzindo um híbrido conhecido como abelha africanizada, que permanece até hoje nos apiários. Com a imigração alemã entre 1870 e 1880, foram levadas aos estados do Rio Grande do Sul e São Paulo colmeias de *Apis mellífera mellífera*. No primeiro estado, as cidades pioneiras foram Limeira, Piracicaba e São Carlos; e no Rio Grande do Sul foi Rio Pardo (KERR, 1980).

### **3.2 Setor apícola: Mundial, no Brasil e Rio Grande do Sul**

O mel é o produto primário mais importante da apicultura, tanto do ponto de vista quantitativo como econômico. No mercado mundial do mel os grandes consumidores têm padrões elevados de exigência. A progressiva regulamentação do mercado reduz o espaço para novos produtores que vislumbram atender às normas técnicas, principalmente os que vivem em países em desenvolvimento, por apresentarem infraestruturas frágeis de produção, comercialização e vigilância sanitária (BRASIL, 2007).

Os maiores exportadores de mel, em termos de volume exportado, no mundo são: China, Argentina, Vietnã, México, Ucrânia, Índia e Espanha, que ocupam, em ordem decrescente, da primeira a sétima posição do *ranking* mundial das exportações. Em oitava posição está o Brasil, que subiu três posições no *ranking* de maior exportador no ano de 2014; o país ocupava a posição de 11º em 2013. Em 2016 o país exportou 24.202.954 kg de mel, sendo 81,52% destinado aos Estados Unidos (EUA). Os estados brasileiros que se destacaram como maiores exportadores do produto para os EUA neste ano foram São Paulo e Santa Catarina. Para os países europeus as exportações de mel em 2016 totalizaram 2.680.432 kg. (ABEMEL, 2017).

O Brasil é reconhecido mundialmente pelo domínio do controle e manejo das abelhas africanizadas. Pela rusticidade e resistência destas abelhas a doenças, os apicultores brasileiros dispensam o uso de medicamentos para tratamento. Adicionalmente, a diversidade da alta flora natural ainda livre de contaminação pelo

uso de agrotóxicos, reporta ao país uma grande vantagem competitiva em relação aos seus concorrentes (PAULA, 2008).

Em termos de produção, no ano de 2015 foram produzidas 37,82 mil toneladas de mel no Brasil, uma redução de 1,7% em relação ao ano anterior. A última queda de produção havia ocorrido em 2012 (Figura 1), quando houve escassez de chuvas nas principais regiões produtoras, afetando fortemente a produção.

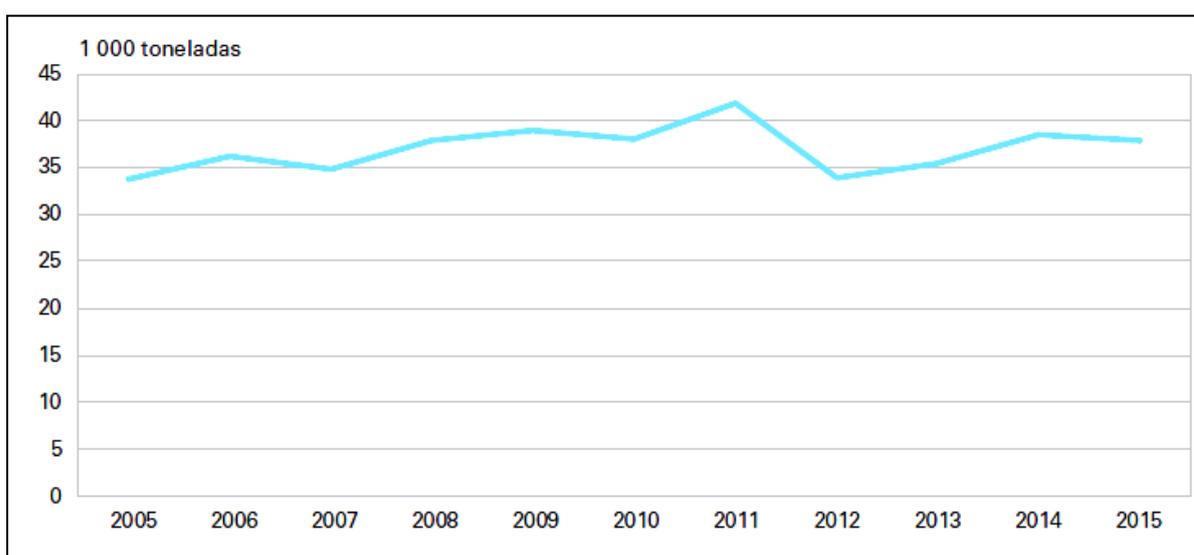


Figura 1 - Evolução da produção de mel no Brasil de 2005 a 2015.

Fonte: IBGE, 2015.

A queda da produção em 2015 ocorreu em três Grandes Regiões brasileiras – Sul, Norte e Centro-Oeste. No Sul do País, que é a região que mais produz mel, 37,3% do total nacional, ocorreu a maior queda, com uma redução de 14,2% de sua produção em relação ao ano de 2014. São apontados como principais causas o excesso de chuvas que atingiu a região - diminuindo a visitação das flores; e aumento do uso de agrotóxicos nas áreas com lavouras - que ocasionou a morte de abelhas (IBGE, 2015).

Em relação aos principais estados produtores de mel, com a queda da produção no Rio Grande do Sul (de 17,2%), o Paraná assumiu a primeira posição no país, pelo crescimento de 10,5%, totalizando a produção de 6,29 mil toneladas de mel. Os outros estados que mais produziram mel no Brasil foram a Bahia (4,60 mil toneladas) e Minas Gerais (4,37 mil toneladas). Santa Catarina, que ocupava a

terceira posição em 2014, apresentou queda de 40,0% na produção e passou ao sétimo lugar do *ranking* nacional (IBGE, 2015).

Analisando a produção no Rio Grande do Sul (Figura 2) pode-se verificar que a região Noroeste Rio-Grandense foi a que mais produziu mel no estado. Mesmo ocupando terceira e quinta posições em produção, as mesorregiões do Sudoeste e Sudeste, respectivamente, estão consolidadas na atividade apícola.

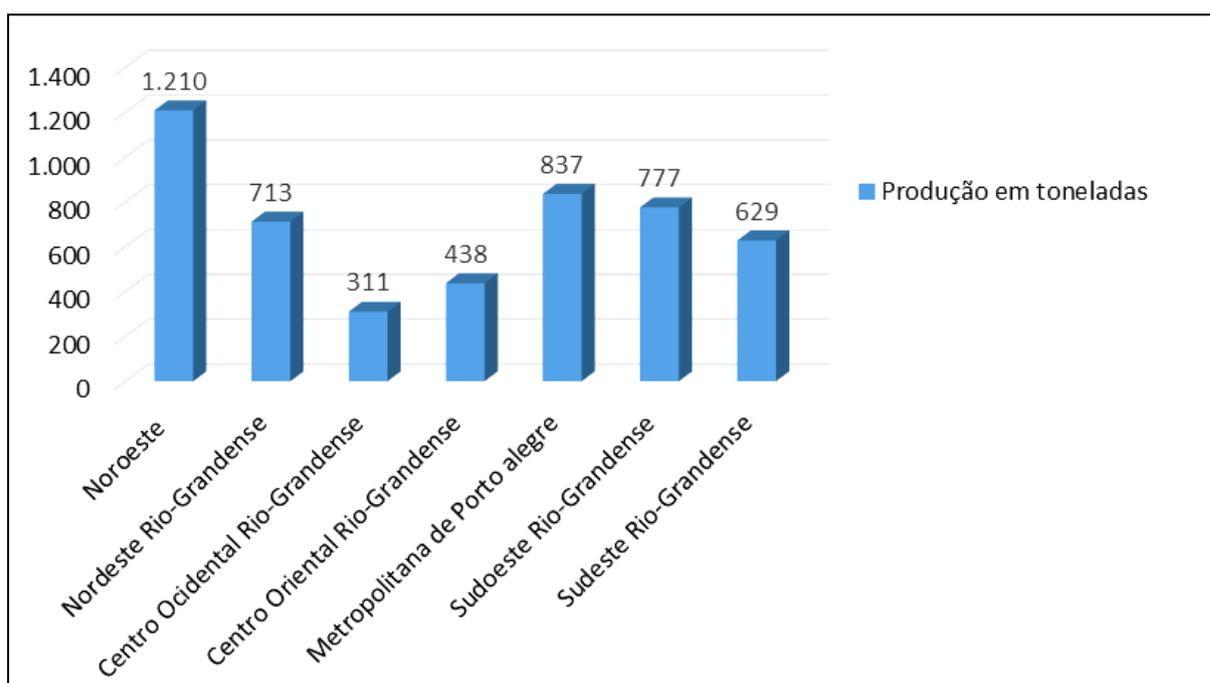


Figura 2 - Produção em toneladas de mel por mesorregiões do Rio Grande do Sul no ano de 2015.

Fonte: adaptado de IBGE, 2015.

Dentro das regiões Sudoeste e Sudeste do estado, de acordo com censo agropecuário realizado em 2015 pelo IBGE, as microrregiões da Campanha Meridional, de Pelotas, de Jaguarão e Serras do Sudeste, produziram 297, 254, 304 e 37 toneladas de mel, respectivamente. Na Campanha Meridional estão situados os municípios de Aceguá, Bagé, Dom Pedrito, Hulha Negra e Lavras do Sul. Da microrregião de Pelotas fazem parte Arroio do Padre, Canguçu, Capão do Leão, Cerrito, Cristal, Morro Redondo, Pedro Osório, Pelotas, São Lourenço do Sul e Turuçu. A microrregião de Jaguarão engloba as cidades de Arroio Grande, Herval, Jaguarão e Pedras Altas. Na microrregião de Serras do Sudeste estão: Amaral Ferrador, Caçapava do Sul, Candiota, Encruzilhada do Sul, Pinheiro Machado, Piratini e Santana da Boa Vista (IBGE, 2015).

A consolidação da cadeia produtiva de mel nas diferentes regiões do estado se deve principalmente à presença das associações de apicultores, que desempenham papel chave na busca de desenvolvimento econômico e tecnológico. As Associações podem participar tanto do ambiente organizacional e institucional da cadeia produtiva, como da atividade de processamento e distribuição (LEGLER; RATHMANN, 2007). Existem também no estado Instituições, como SEBRAE, SENAR e EMATER, que auxiliam os apicultores na busca por melhorias tecnológicas e de produtividade do mel (FLECK; BELINASSO, 2008).

### **3.3 Composição e classificação**

O mel apresenta uma composição variada, com elevado teor de carboidratos (frutose, glicose, maltose, sacarose) e água, que juntos perfazem um conteúdo superior a 95%, em menores quantidades estão presentes diversos ácidos, enzimas, vitaminas, hormônios, flavonoides, proteínas, compostos aminados e elementos orgânicos e inorgânicos (ETERAF-OSKOU EI; NAJAFI, 2013; HERNÁNDEZ et al., 2005; ISLAM, et al., 2013; POHL, 2009).

O conteúdo e variabilidade dos componentes do mel dependem de diversos fatores, os quais tem interferência de variáveis que não são controladas pelo homem durante a sua elaboração, como origem botânica, condições regionais e mudanças climáticas da área forrageada pelas abelhas - cerca de 7 km<sup>2</sup> em torno do apiário (HERNÁNDEZ et al., 2005). Assim, parâmetros de identidade e qualidade apresentam grande variabilidade, resultando em méis com diferentes cores, aromas e sabores.

Por sua origem, o mel é classificado como mel floral e mel de melato. O mel floral pode ser mono (que procede principalmente de flores de uma mesma família, gênero ou espécie) ou multifloral (de diferentes origens florais), e com as abelhas utilizando principalmente os néctares das flores de eucalipto, silvestres e de citros (BRASIL, 2000). Mas não são todas as flores que são visitadas pelas abelhas, algumas flores têm uma forma não adaptada e outras têm néctar com baixa concentração de açúcar. A cor também influencia na escolha das flores, como as vermelhas que não são atrativas para as abelhas. A melhor pastagem apícola é constituída de campos “sujos” e matas naturais. Obtendo-se daí um mel proveniente de diversas floradas. Inúmeras são as plantas naturais consideradas como

excelentes fontes de néctar, entre elas se destacam, dentre outras, *Vernonia brevifolia*, *Hyptis pectinata*, *Eupatorium conccinum*, *Mimosa verrucosa*, *Euphorbia heterophylla*, *Lantana montevidensis*, *Cassia bicapsularis*, *Leonotis sibiricus*, *Stachytarpheta mutabilis*, *Mimosa invisá*, *Baccharis genistelloides*, *Eclipta alba*, *Taraxacum officinale*, *Sida rhombifolia* e *Borreria suaveolens* (EMATER, 2012). O mel “melato” não tem origem floral, sendo pouco consumido, sendo obtido principalmente a partir de secreções das partes vivas das plantas ou de excreções de insetos sugadores de plantas que se encontram sobre elas, a melada (BRASIL, 2000).

Segundo o procedimento de obtenção de mel do favo, tem-se: mel escorrido - obtido por escorrimento dos favos desoperculados; prensado - obtido por prensagem dos favos; e centrifugado - obtido por centrifugação dos favos. E em relação a sua apresentação e/ou processamento o mel pode ser classificado como: mel em estado líquido, cristalizado ou parcialmente cristalizado; em favos ou em secções - armazenado em favos inteiros ou em secções de favos, com pedaços de favo - contendo um ou mais pedaços de favo; cristalizado ou granulado - que passou por um processo natural de solidificação; cremoso - que tem uma estrutura cristalina e fina; e filtrado - que foi submetido a um processo de filtração (BRASIL, 2000).

A designação do mel (denominação de venda) contém pelo menos a classificação de origem, podendo ser acrescida das demais classificações (BRASIL, 2000). No exterior, existem ainda méis com Denominação de Origem Protegida, os quais têm características próprias de cada produto e de cada região produtora, como em Portugal onde se tem: Mel do Alentejo, Mel do Barroso, Mel da Serra da Lousã, Mel da Serra de Monchique, Mel do Parque de Montesinho, Mel da Terra Quente, Mel do Ribatejo Norte, Mel das Terras Altas do Minho e Mel dos Açores (DIAS, 2005).

### **3.3.1 Características físico-químicas**

A Instrução Normativa nº11, de 20 de outubro de 2000 do Ministério da Agricultura e do Abastecimento contém o Regulamento técnico de identidade e qualidade do mel, o qual estabelece critérios de composição, como a quantidade de açúcares redutores, umidade, sacarose aparente, teor de sólidos insolúveis em

água, minerais (cinzas), acidez, atividade diastásica e hidroximetilfurfural (BRASIL, 2000). Estes requisitos estão baseados na antiga Portaria nº 367 de 4 de setembro de 1997 do Ministério da Agricultura e na Legislação Internacional do *Codex Alimentarius Commission* (CAC) (Tabela 1).

Tabela 1 – Requisitos de qualidade do mel

Parâmetro	Mel floral	Mel de melato
Açúcares redutores (g.100g <sup>-1</sup> )	Mínimo 65	Mínimo 60
Umidade (g.100g <sup>-1</sup> )		Máximo 20
Sacarose aparente (g.100g <sup>-1</sup> )	Máximo 6	Máximo 15
Sólidos insolúveis (g.100g <sup>-1</sup> )	Máximo 0,1 (0,5 se for mel prensado)	
Minerais (g. 100g <sup>-1</sup> )	Máximo 0,6	Máximo 1,2
Acidez (mEq.kg <sup>-1</sup> )		Máximo 50
Índice de diástase (escala Gothe)	Mínimo 8 (3 se HMF inferior a 15 mg.kg <sup>-1</sup> )	
Hidroximetilfurfural (mg.kg <sup>-1</sup> )		Máximo 60

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2000.

### 3.3.1.1 Açúcares

Dos açúcares presentes no mel cerca de 75% são glicose e frutose, e até vinte e cinco oligossacarídeos diferentes têm sido também encontrados (CLARKE, 1995). Em méis florais, os dissacarídeos sacarose, maltose, trealose e turanose representam os principais oligossacarídeos; enquanto que no mel de melada a melezitose e a rafinose foram identificadas em maiores quantidades (BOGDANOV et al., 2008).

A alta concentração de açúcares simples leva a cristalização do mel durante o armazenamento a temperaturas mais baixas, o que é um problema tecnológico na época do inverno no Rio Grande do Sul. O mel em estado sólido não é bem aceito pelo mercado consumidor, fazendo-se necessário o aquecimento do produto para torná-lo líquido novamente.

A proporção de frutose:glicose no mel não está definida por lei, mas geralmente é de 1,2:1 (WHITE, 1978). Esta proporção tem relevância tecnológica, pois condiciona o sabor e granulação do mel, visto que a frutose é mais doce e mais solúvel que a glicose, ocasionando maior doçura e permanência sem cristalização durante mais tempo em méis com maior razão frutose/glicose (MEAD-CHEN, 1977; WHITE et al., 1962).

### **3.3.1.2 Água**

Em função do teor de açúcares no mel, ele acaba por absorver água rapidamente sobre certas condições, ficando sujeito à fermentação. Portanto, elevado conteúdo de açúcares totais com baixa umidade é a melhor condição para que o processo de fermentação não ocorra. Com umidade adequada em torno de 19%, e se for menor ou igual a 17% não ocorrerá fermentação, por microrganismos osmofílicos (CRANE, 1987).

A água também influencia na viscosidade, sendo o mel fresco um líquido viscoso. Essa viscosidade é um parâmetro relevante durante o processamento do mel, pois afeta seu o fluxo durante a extração, tratamento, filtração, mistura e acondicionamento.

### **3.3.1.3 Minerais**

O conteúdo de minerais no mel é geralmente baixo, cerca de 0,1-0,2% em méis de néctar de flores e de cerca de 1,0% em méis de melada (HERNÁNDEZ et al., 2005; ISLAM et al., 2013). A quantidade de minerais é indicada pelo teor de cinzas, que segundo a IN 11:2000 deve ser no máximo 0,6% para méis florais e 1,2% para méis de melada (BRASIL, 2000). Normalmente, um teor de cinzas muito alto indica que o mel foi adulterado (PEREIRA, 2008).

Os minerais mais abundantes são potássio, cálcio, magnésio e sódio, enquanto que o cádmio, o cromo, o cobalto, o cobre, o ferro, o chumbo, o manganês e o níquel, comumente, estão presentes em concentrações menores (ANDRADE et al., 2014).

### **3.3.1.4 Cor**

A classificação da cor do mel comercial é realizada de acordo com a escala de Pfund, elaborada pela Companhia Manufatora Koehler nos E.U.A, podendo variar de país para país. A cor é expressa em milímetros e compreende branco-água, extra-branco, branco, âmbar extra-claro, âmbar claro, âmbar e âmbar escuro, segundo a tabela 2 (MOURA, 2010).

Tabela 2 – Classificação quanto à cor do mel segundo a escala Pfund

Cor	Escala Pfund (mm)*	Faixa de cor**
Branco d'água	1 a 8	≤0,030
Extra branco	9 a 17	0,031 a 0,060
Branco	18 a 34	0,061 a 0,120
Extra âmbar claro	35 a 50	0,121 a 0,188
Âmbar claro	51 a 85	0,189 a 0,440
Âmbar	86 a 114	0,441 a 0,945
Âmbar escuro	>114	>0,945

\*milímetros, \*\* absorbância no espectrofotômetro.

Fonte: MOURA, 2010.

A cor do mel, além do *flavour* e aroma, é uma das características que permite identificar a sua origem floral, estando relacionada também com o conteúdo de compostos fenólicos, nitrogênio e frutose, e da acidez (BRASIL, 2000; CRANE, 1987; WHITE; DONER, 1980).

A cor do mel ainda pode ser alterada com o processamento e armazenamento, escurecendo devido a reações de Maillard - entre açúcares redutores e grupos amino - e à instabilidade da frutose em soluções ácidas (BERTONCELJ et al., 2007; GONZALEZ-MIRET et al., 2005).

### 3.3.1.5 Ácidos

No que diz respeito a acidez do mel, os ácidos são formados por meio da enzima glicose-oxidase sobre a dextrose, podendo ser encontrados vários tipos de ácidos, mas o que está mais presente é o ácido glucônico, que têm forte ação antioxidante e facilita absorção de cálcio. Em menores quantidades podem ser encontrados os ácidos fórmico, acético, benzoico, butírico, cítrico, iso-valérico, láctico, maleico, málico, oxálico, fenilacético, propiônico, piroglutânico, succínico e valérico. Mesmo que o conteúdo de ácidos seja relativamente baixo, até 0,5%, estes compostos são importantes para o sabor do mel (BOGDANOV, 2009; CRANE, 1987).

A acidez natural do mel contribui para sua estabilidade, podendo inibir o crescimento de microrganismos. Mesmo assim, bolores e leveduras se adaptam a essas condições adversas, crescendo em substratos com concentrações de açúcares intoleráveis para as bactérias, pela baixa sensibilidade às altas pressões osmóticas. O desenvolvimento destes microrganismos, em conjunto com conteúdo

mineral, atividade enzimática e textura, podem levar a alterações de pH e acidez livre do mel (CAVIA et al., 2007; LACAZ-RUIZ, 2000).

### **3.3.1.6 Condutividade elétrica**

A condutividade elétrica está relacionada com o conteúdo de cinzas, pH, acidez, sais minerais, proteínas e outras substâncias presentes no mel (BOGDANOV et al., 1999; CRANE, 1990; SERRANO et al., 2004). Mesmo não sendo exigida pela legislação brasileira, a condutividade elétrica do mel é utilizada para verificar adulteração e como método suplementar de determinação da sua origem, caso seja formado de néctar (com alguma diferenciação de acordo com a espécie de planta) ou de melato. A condutividade elétrica é um método rápido, que pode ser utilizado para estabelecer se o mel é ou não adequado para estoques de inverno das abelhas, porque alguns dos constituintes que aumentam a condutividade elétrica, também fazem com que o mel se torne inadequado para as abelhas durante os períodos de frio (CRANE, 1983).

### **3.3.1.7 Aminoácidos e proteínas**

O conteúdo de proteínas no mel é relativamente baixo, de 0,1 a 0,5% (JAGDISH; JOSEPH, 2004). Dos aminoácidos presentes, a prolina é encontrada em maior quantidade, representando 80 a 90% do total de aminoácidos (MOREIRA et al., 2007). O teor de prolina no mel deve ser superior a 200 mg. kg<sup>-1</sup>. Valores inferiores a 180 mg. kg<sup>-1</sup> indicam a possibilidade de adulteração por adição de açúcar (BOGDANOV, 2009).

As proteínas do mel são principalmente enzimas, e dentre elas têm-se a invertase diastase, glicose oxidase, catalase,  $\alpha$ -glicosidase,  $\beta$ -glicosidase e amilase. A invertase no mel provém das glândulas hipofaríngeas das abelhas e converte a sacarose em glicose e frutose, e mesmo estando ativa até o mel atingir o estado de maturação máximo, mantém a sua atividade durante algum tempo - como ao longo do período de armazenamento. Assim, quanto mais velho for o mel, menor será o conteúdo de sacarose, embora o seu conteúdo nunca chegue a zero (WHITE; DONER, 1980). A diastase faz a quebra do amido em compostos mais simples como

a dextrina e a maltose, e quando se apresenta em níveis baixos poderá indicar superaquecimento do mel (WHITE; DONER, 1980; CRANE, 1987).

A quantidade de enzimas varia entre amostras de mel, pois as abelhas adicionam diferentes quantidades de saliva ao mel conforme as condições climáticas (ANKLAM, 1998; CRANE, 1987).

### **3.3.1.8 Hidroximetilfurfural**

O hidroximetilfurfural (HMF) no mel resulta da decomposição da frutose, e atualmente é utilizado para indicar a frescura e sobreaquecimento do mel, pois no mel fresco este composto é inexistente ou presente em quantidade muito baixa. Sua concentração é aumentada durante o armazenamento, com a elevação da temperatura ou por adulteração (DUARTE, 2000; KOWALSKI, 2013).

## **3.3.2 Características Bioativas**

### **3.3.2.1 Atividade antioxidante**

Nos últimos anos, o interesse pela utilização de antioxidantes na dieta humana vem crescendo, devido aos possíveis efeitos negativos de aditivos alimentares sintéticos na saúde das pessoas (BLASA et al., 2007; WANG; LIN, 2000). Além disto, na sociedade atual, a alimentação do homem é marcada por excessos, normalmente associados à ausência de exercício físico regular. Esta realidade faz com que o metabolismo se manifeste provocando um aumento da atividade metabólica e, conseqüentemente, na formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) e/ou espécies reativas de azoto (RNS) (FERREIRA; ABREU, 2007; GOMEZ-PINILLA; NGUYEN, 2012).

As ROS são produtos do metabolismo celular e incluem tanto os radicais livres como:  $O_2^{\cdot-}$ , radical hidroperoxilo ( $HO_2^{\cdot-}$ ), radical hidroxilo ( $HO^{\cdot}$ ), radical peroxilo ( $ROO^{\cdot}$ ) e radical alcóxido ( $RO^{\cdot}$ ); bem como as espécies não radicalares:  $H_2O_2$ , oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) e ácido hipocloroso (HClO) (VALKO et al., 2007).

Diversas pesquisas têm apontado os radicais livres como agentes causadores de isquemias cerebral e cardíaca, doença de Parkinson, distúrbios gastrointestinais, envelhecimento, catarata e diabetes. Isto ocorre, porque as células vivas possuem

capacidade limitada para anular a atividade destes radicais (ALJADI; KAMARUDDIN, 2004; SILVA et al., 2006). Essas substâncias são espécies químicas altamente reativas e instáveis que contêm um ou mais elétrons não pareados. Os antioxidantes podem neutralizar estes elétrons, sendo portanto, capazes de inibir a oxidação, diminuindo a concentração dos radicais livres no organismo e/ou quelando íons metálicos, prevenindo a peroxidação lipídica. Os antioxidantes incluem vitaminas C e E,  $\beta$ -caroteno e uma diversidade de compostos fenólicos (ácidos fenólicos e flavonoides) e carotenoides (BARREIROS; DAVID; DAVID, 2006; SILVA et al., 2006). Para o funcionamento normal do organismo humano, é crucial o equilíbrio entre a produção de radicais livres e as defesas antioxidantes.

Além de estarem presentes em frutas e vegetais, os antioxidantes ocorrem em pequenas quantidades em méis, mesmo assim, isso faz com que a utilização do mel não seja limitada a adoçante, sendo também empregado como medicamento sob diversas formas, e ainda, associado com fitoterápicos. Estudos relatam que, geralmente méis escuros e com maior teor de água apresentam maior capacidade antioxidante (ALJADI; KAMARUDDIN, 2004; AL-MAMARY; AL-MEERY; AL-HABORI, 2002; ANKLAM, 1998; CHEN et al., 2000; GHELDOF; ENGESETH, 2002; NAGAI et al., 2001).

### **3.3.2.2 Compostos fenólicos**

Os compostos fenólicos ocorrem em plantas, em que se encontram amplamente distribuídos, sendo responsáveis pela cor, amargor, adstringência e aroma nos alimentos (PELEG; BODINE; NOBLE, 1998). São produtos do metabolismo secundário das plantas, e são formados em condições de estresse, como infecções, ferimentos, radiações UV, entre outras (NACZK; SHAHIDI, 2004; TAIZ; ZEIGER, 2004).

Por apresentarem uma estrutura química caracterizada pela presença de ao menos um anel aromático com no mínimo um hidrogênio substituído por grupamento hidroxila, os compostos fenólicos atuam como antioxidantes. A capacidade está relacionada a diferentes mecanismos, como sequestro de radicais livres, doação de hidrogênio, extinção do oxigênio singlete, quelação de íons metálicos e ação como substrato para radicais como superóxido e hidroxila (SIMÕES et al., 2004).

Dentre os compostos fenólicos, os flavonoides e ácidos fenólicos, constituem as mais importantes classes de polifenóis, com mais de 5.000 compostos já descritos. Ambos são derivados de ácido benzóico e cinâmico (ANKLAM, 1998). Os flavonoides (Figura 3) apresentam a estrutura química descrita por C6-C3-C6, e são classificados em flavonóis, flavonas, flavononas, isoflavonas e antocianidinas, de acordo com as substituições na estrutura do anel carbônico (GHELDOLF; ENGESETH, 2002; DEGÁSPARI; WASZCZYNSKY, 2004; MARTINS et al., 2011).

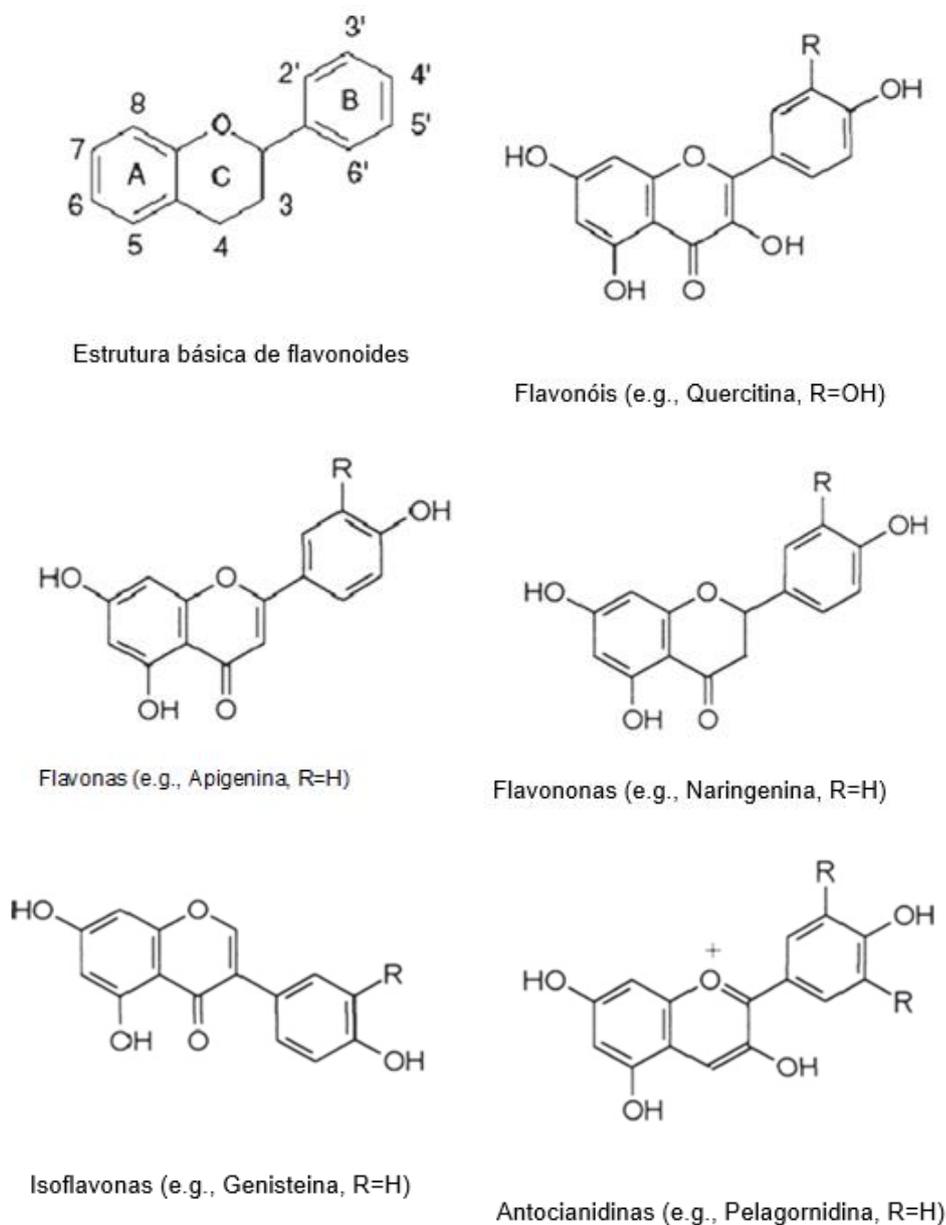
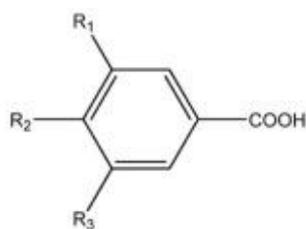


Figura 3 - Estruturas químicas comuns de flavonoides.

Fonte: PYRZYNSKA; BIESAGA, 2009.

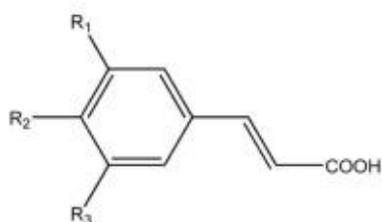
Os flavonoides ocorrem no néctar e no pólen na forma de glicosídeos, e são hidrolisados a agliconas no estômago das abelhas, sendo posteriormente transferidos para o mel (IURLINA et al., 2009; SILICI; SAGDIC; EKICI, 2010). No mel, os principais flavonoides presentes são a miricetina, tricetina, quercetina, hesperadina, luteolina, caempferol, pinocembrina, crisina, pinobanksina, genkvanina e galangina (ANKLAM, 1998; BALTRUŠAITYTĖ; VENSKUTONIS; CEKSTERYT, 2007; BERTONCELJ et al., 2007), os quais são pertencentes aos grupos das flavonas e flavanonas. Eles exibem uma vasta gama de efeitos biológicos, incluindo atividades antibacterianas, anti-inflamatórias, anti-alérgicas e anti-trombóticas (GHELDOLF; ENGESETH, 2002). Estudos epidemiológicos apontam para o seu possível papel na prevenção de doenças cardiovasculares e câncer (RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996).

Os ácidos fenólicos apresentam em sua estrutura um grupo funcional carboxila e são divididos em: derivados do ácido hidroxibenzoico (e.g., ácido gálico, *p*-hidroxibenzoico, vanílico e serínico) e derivados do ácido hidroxicinâmico (e.g., ácido cafeico e ferúlico) (Figura 4) (MARTINS et al., 2011). Os ácidos fenólicos são componentes das complexas estruturas dos taninos hidrolisáveis, são menos abundantes nos vegetais consumidos pelos humanos, e normalmente estão presentes sob a forma de glicosídeos (e.g., ácido vanílico). Os derivados dos ácidos hidroxicinâmicos são comumente encontrados nas plantas, como, por exemplo, ácido cafeico, *p*-cumárico e ferulico que são encontrados com frequência nos alimentos sob a forma de ésteres simples (NACZK; SHAHIDI, 2004; MANACH et al., 2004; SHAHIDI; CHANDRASEKARA, 2010).



Hydroxybenzoic acid

Acid	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<i>p</i> -Hydroxybenzoic	H	OH	H
Protocatechuic	OH	OH	H
Vanillic	OCH <sub>3</sub>	OH	H
Syringic	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
Gallic	OH	OH	H



Hydroxycinnamic acid

Acid	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<i>p</i> -Courmaric	H	OH	H
Caffeic	OH	OH	H
Ferulic	OCH <sub>3</sub>	OH	H
Sinapic	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>

Figura 4 - Estruturas químicas dos principais ácidos fenólicos.

Fonte: SHAHIDI; AMBIGAIPALAN, 2015.

Os derivados de ácidos hidrocinâmicos, em função da sua capacidade de estabilizar radicais livres pela presença do grupo  $-\text{CH}=\text{CHCOOH}$ , apresentam maior atividade antioxidante que os derivados de ácidos hidroxibenzoicos (BRAVO et al., 1998; MARTINS et al., 2011; RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996).

A determinação de compostos fenólicos tem sido considerada como uma forma promissora do estudo de origens florais e geográficas de méis. A hesperetina vêm sendo utilizada como marcador para o mel de citrinos, o campferol para o mel de alecrim, a quercetina para o mel de girassol, o ácido elágico para mel de urze e hidroxicinamatos (cafeico, *p* ácidos-cumárico e ferúlico) para mel de castanha (ANTONY et al., 2000; BOGDANOV; RUOFF; ODDO, 2004; CUEVAS-GLORY et al., 2007; KÜÇÜK et al, 2007; MERKEN; BEECHER, 2000; ODDO; BOGDANOV, 2004; TOMÁS-BARBERÁN et al.; 2001; YAO; JIANG; D'ARCY, 2004).

### 3.3.2.3 Carotenoides

Carotenoides são uma classe de pigmentados naturais e lipossolúveis, responsáveis por colorações que variam entre amarelo, laranja e vermelho em diversas frutas e vegetais. Também estão presentes em alimentos de origem animal, porém as espécies animais apenas podem acumular e/ou converter precursores que obtêm da dieta. Na alimentação humana, esses compostos são as principais fontes de retinol, além de alguns deles apresentarem atividade pró-vitamina A, e importante papel como agentes antioxidantes (KRINSKY, 1989; LACHANCE, 1988; MALDONADO-ROBLEDO et al., 2003; RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). A vitamina A é essencial para a diferenciação celular, visão, desenvolvimento ósseo, reprodução e integração do sistema imunológico (LAYRISSE, 2000).

Com mais de 600 estruturas caracterizadas, os carotenoides são tetraterpenóides de 40 carbonos unidos por unidades opostas no centro da molécula (FRASER; BRAMLEY, 2004; RODRIGUEZ-AMAYA; 1999). A diversidade destes compostos é resultante de processos de ciclização, hidrogenação, desidrogenação, migração de duplas ligações, encurtamento ou alongamento da cadeia, rearranjo, isomerização, introdução de funções com oxigênio ou a combinação destes fatores (RODRIGUEZ-AMAYA; 1999). O potencial antioxidante destes compostos é devido as ligações duplas (compartilhadas ou não) presentes na sua estrutura química, devido a capacidade das moléculas de receber elétrons de espécies reativas, neutralizando os radicais livres (JACQUES; ZAMBIAZI, 2011). A atividade antioxidante aumenta com o número de duplas ligações conjugadas, grupamentos cetona e presença de anéis de ciclopentano (MALDONADO-ROBLEDO et al.; 2003).

Os carotenoides são classificados em dois grupos. Os que são compostos apenas de carbono e hidrogênio são denominados carotenos ou carotenóides hidrocarbonos. Neste grupo encontram-se o  $\beta$ -caroteno e o licopeno (Figura 5) (FRASER; BRAMLEY, 2004; RODRIGUEZ-AMAYA; 1999).

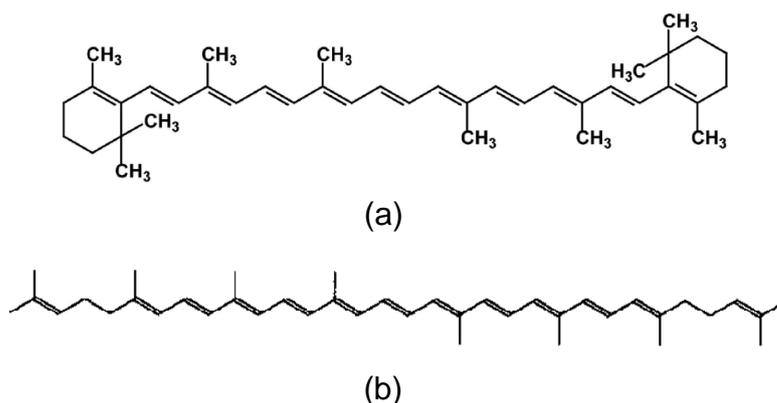


Figura 5 - Estrutura química do  $\beta$ -caroteno (a) e licopeno (b).

Fonte: RODRIGUEZ-AMAYA, 2001.

O  $\beta$ -caroteno apresenta fórmula molecular  $C_{40}H_{56}$  com ambas as extremidades da molécula ciclizadas, e com onze ligações duplas conjugadas (duas das quais estão localizadas nos  $\beta$ -aneis) (SHAHIDI, 2015). Dentre os carotenoides é o mais difundido nos alimentos, tanto como menor ou como o maior constituinte (RODRIGUEZ-AMAYA et al., 2008), sendo também o que apresenta maior atividade de vitamina A (OLSON, 1999).

O licopeno é um carotenoide não ciclizado ( $C_{40}H_{56}$ ) que apresenta onze ligações duplas conjugadas e duas não conjugadas (SHAHIDI, 2015). Este composto está presente comumente em frutos com coloração vermelha como tomate, que é o mais estudado dos alimentos ricos deste pigmento (NIIZU; RODRIGUEZ-AMAYA, 2003). Dentre os benefícios de seu consumo, o licopeno previne oxidação de lipoproteína de baixa densidade (LDL) e reduz o risco do desenvolvimento de arteriosclerose e doenças coronárias (AGARWAL; RAO, 1998); e pode regenerar as vitaminas E e C a partir das suas formas radicais correspondentes, pela sua capacidade para reduzir o radical  $\delta$ -tocoferol, favorecendo a proteção antioxidante da célula (BAST et al., 1998).

O outro grupo de carotenoides é o das xantofilas (Figura 6), que são derivados oxigenados dos carotenos que contém pelo menos uma função hidróxi, ceto, epóxi, metóxi ou ácido carboxílico. Neste grupo estão a luteína, zeaxantina e astaxantina (FRASER; BRAMLEY, 2004; RODRIGUEZ-AMAYA, 1999).

A luteína e a zeaxantina são carotenoides dihidroxis, dicíclicos derivados do  $\alpha$  e  $\beta$ -caroteno, respectivamente, com fórmula molecular de ambos  $C_{40}H_{56}O_2$  (SHAHIDI, 2015). As duas são encontradas em níveis elevados em salsa,

espinafre, couve, gema de ovo e milho (PERRY; RASMUSSEN; JOHNSON, 2009; SNODDERLY, 1995); sendo os únicos carotenoides dietéticos da anatomia da retina humana, incluindo o epitélio pigmentado da retina (BERNSTEIN et al., 2001; RAPP; MAPLE; CHOI, 2000; SNODDERLY et al., 1984; SOMMERBURG et al., 1999), o qual fica constantemente sujeito a estresse oxidativo, o que é a principal causa da degeneração macular relacionada à idade (BEATTY et al., 2000).

Diferentemente dos outros carotenoides, astaxantina apresenta grupamentos hidroxila (-OH) e cetônico (C=O) nos anéis terminais, os quais conferem à molécula uma maior polaridade e maior atividade antioxidante. Este composto apresenta fórmula molecular  $C_{40}H_{52}O_4$ , sendo bicíclico, com hidroxilas nas posições 3 e 3' e carbonilas em 4 e 4' dos anéis das extremidades (SHAHIDI, 2015). A astaxantina confere a cor avermelhada do salmão, truta, camarão cozido, lagosta e caranguejo (SHAHIDI; BROWN, 1998). Diversas pesquisas demonstram efeitos benéficos na suplementação oral de astaxantina para vários tipos de câncer, e como resultados a inibição significativa da proliferação celular em câncer de bexiga urinária, próstata, mama, cólon e da cavidade oral (ZHANG et al., 2014).

Estudos que quantificam pigmentos em mel apontam baixos conteúdos de  $\beta$ -caroteno e de licopeno, cerca de  $1,78 \times 10^{-7}$  e  $5,13 \times 10^{-6}$  mg.100g<sup>-1</sup> respectivamente (NWAICHI; CHUKU; OYIBO, 2015); e até 25,72  $\mu$ g.g<sup>-1</sup> de xantofilas em mel da Arábia Saudita (ALGARNI; OWAYSS; MAHMOUD, 2016).

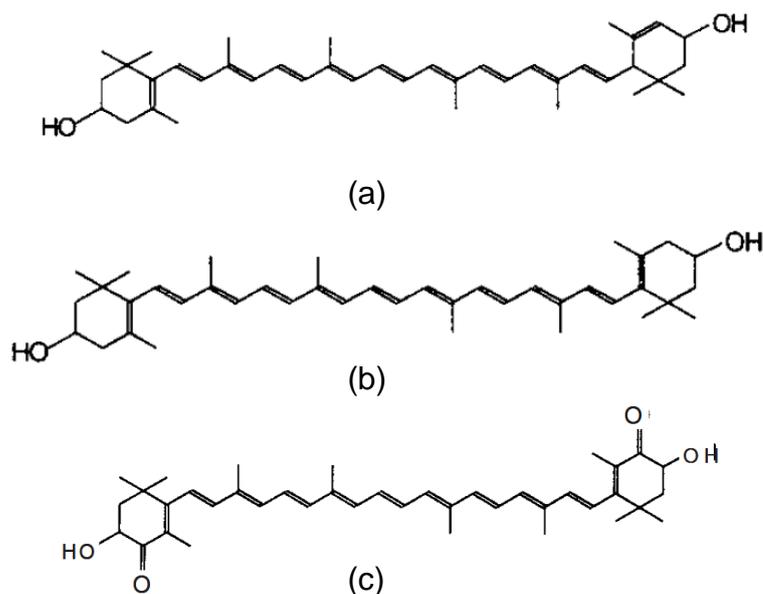


Figura 6 - Estrutura química da luteína (a), zeaxantina (b) e astaxantina (c).  
Fonte: RODRIGUEZ-AMAYA, 2001.

### 3.4 Análise multivariada de dados: análise de componentes principais (PCA)

Em consequência da crescente sofisticação das técnicas instrumentais de análise química, impulsionada pela invasão de microprocessadores e microcomputadores em laboratórios, surge a necessidade do uso de técnicas de tratamentos de dados mais complexas em termos estatísticos (BRUNS; FAIGLE, 1985). Neste contexto, nas últimas décadas, a análise multivariada foi introduzida no tratamento de dados químicos, baseada na álgebra linear para correlacionar variáveis, passando a ser chamada de quimiometria. Genericamente, os métodos de análises de dados multivariados podem ser divididos em três classes, o de análise exploratória de dados, os de construção de modelos quantitativos de calibração e os modelos qualitativos de classificação (FERREIRA et al., 1999).

Recentemente vários autores têm aplicado procedimentos quimiométricos, como a análise de componentes principais (PCA), com o intuito de relacionar parâmetros físico-químicos de méis com sua origem botânica e geográfica. Entre estes parâmetros podem ser citados, dentre outros, a cor e o conteúdo de minerais, elementos traços e de compostos orgânicos. Além disso, há trabalhos que fazem uso desta ferramenta matemática para tentar identificar a autenticidade de méis

(CORBELLA; COZZOLINO, 2006; FECHNER et al., 2016; FERNÁNDEZ-TORRES et al., 2005; TAHIR et al., 2016).

A análise de componentes principais (PCA) encontra-se certamente entre as mais importantes ferramentas da análise multivariada, inclusive por constituir a base onde se fundamentam a maioria dos outros métodos multivariados de análise de dados. É uma ferramenta de análise exploratória utilizada principalmente para reduzir as dimensões do conjunto de dados originais, o que permite uma melhor visualização das informações mais relevantes deste conjunto, em um número menor de fatores, ou componentes principais. Com o uso de PCA é possível revelar amostras anômalas, fazer seleção de variáveis importantes, classificar os dados e fazer algumas previsões (FERREIRA et al., 1999; LYRA et al., 2010).

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Reagentes

Foram utilizados metanol, etanol, hidróxido de sódio, carbonato de sódio e solução de Folin Ciocalteu da marca Vetec; acetona, hexano, ácido clorídrico e cloreto de alumínio da marca Synth. Os padrões frutose, glicose, sacarose, ácido gálico, quercitina,  $\beta$ -caroteno foram obtidos da marca Sigma-Aldrich. O 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico (Trolox) e ácido 2, 2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfonado) (ABTS) utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A água ultrapura utilizada foi purificada em um sistema de purificação Ultra - Mega Purity.

### 4.2 Amostras

O experimento foi realizado com 21 amostras de mel, coletadas em 2016, oriundas de municípios das mesorregiões do Sudeste e Sudoeste rio-grandense (Tabela 3), as quais foram obtidas diretamente com os apicultores. A origem botânica foi definida em função das espécies majoritárias na região. Após a obtenção, as amostras foram armazenadas em recipientes de polietileno sob refrigeração ( $4\pm 1^\circ\text{C}$ ) e ausência de luz.

Em caso de cristalização das amostras, antes de proceder experimentos foi realizado aquecimento dos recipientes com mel ( $40-45^\circ\text{C}$ ) em banho de água ultrapura e homogeneização com bastão de vidro.

Tabela 3 – Informações das 21 amostras de méis utilizadas nas análises

Amostra	Cidade	Data de coleta (2016)	Coordenada geográfica	Origem botânica
A1	Aceguá	Março	31°38'37"S e 54°11'34"O	Silvestre
A2	Aceguá	Março	31°40'20"S e 54°03'59"O	Silvestre
A3	Aceguá	Março	31°37'10"S e 54°10'19"O	Silvestre
A4	Aceguá	Março	31°40'20"S e 54°03'59"O	Eucalipto
A5	Aceguá	Março	31°40'20"S e 54°03'59"O	Silvestre
A6	Aceguá	Abril	31°40'20"S e 54°03'59"O	Trevo-branco
AG1	Arroio Grande	Março	32°13'59"S e 53°05'12"O	Multifloral (curunilha, pitangueira, araçá, palmeira, jatazeiro e eucalipto)
B1	Bagé	Fevereiro	31°02'71"S e 53°38'55"O	Silvestre
B2	Bagé	Março	31°19'09"S e 54°06'07"O	Silvestre
C1	Candiota	Março	31°25'18"S e 53°47'28"O	Silvestre
C2	Candiota	Fevereiro	31°03'21"S e 53°47'84"O	Silvestre
C3	Candiota	Março	31°32'44"S e 53°43'14"O	Silvestre
C4	Candiota	Novembro	31°30'13"S e 53°41'36"O	Silvestre
C5	Candiota	Maior	31°27'30"S e 53°44'28"O	Multifloral (carqueja, vassoura e erva-lanceta)
CG1	Canguçu	Abril	31°23'59"S e 52°40'16"O	Silvestre
CG2	Canguçu	Abril	31°26'13"S e 52°35'17"O	Silvestre
DP1	Dom Pedrito	Abril	30°58'24"S e 54°42'42"O	Silvestre
HN1	Hulha Negra	Fevereiro	31°19'95"S e 53°53'82"O	Silvestre
HN2	Hulha Negra	Maior	31°26'35"S e 53°51'53"O	Silvestre
P1	Pelotas	Maior	31°45'29"S e 52°14'00"O	Silvestre
PM1	Pinheiro Machado	Março	31°34'33"S e 53°22'50"O	Silvestre

### 4.3 Determinações físico-químicas

#### 4.3.1 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com o método AOAC 920,181 (2006). O percentual de cinzas foi calculado pela diferença de peso entre a amostra fresca e após incineração e expresso em  $\text{g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ .

#### 4.3.2 pH e acidez

O pH e acidez total foram determinados de acordo com o método AOAC 962, 19 (2006), com a utilização de pHmetro digital (Hanna Instruments - HI2221 Calibration Check pH/ORP Meter). Para isto 10 g de mel foram dissolvidos em 75 mL de água destilada, sendo a solução homogeneizada para posterior leitura. Para determinação de acidez a solução de mel foi titulada com solução de NaOH (0,05 N) até pH 8,5, quando imediatamente foi feita a adição de 10 mL de NaOH (0,05 N), prosseguindo com a titulação com solução de HCl (0,05 N) até o pH atingir 8,3 (acidez lactônica). Para o branco se procedeu a titulação de 75 mL de água com hidróxido de sódio (0,05 N) até pH 8,5. A acidez total foi calculada a partir das equações 1, 2 e 3, e os resultados foram expressos em miliequivalentes. $\text{kg}^{-1}$  de mel.

$$\text{Acidez livre} = \frac{(v - v_b) \cdot 50 \cdot f}{p} \quad (\text{eq.1})$$

Em que:

$v$  = mL da solução de hidróxido de sódio 0,05 N gasto na titulação

$v_b$  = mL de solução de hidróxido de sódio 0,05 N gasto na titulação para o branco

$f$  = fator da solução de hidróxido de sódio 0,05 N

$p$  = massa da amostra em gramas

$$\text{Acidez lactônica} = \frac{(10 - V_a) \cdot 50 \cdot f'}{p} \quad (\text{eq.2})$$

$V_a$  = mL de solução de ácido clorídrico 0,05 N gasto na titulação

$f'$  = fator da solução de ácido clorídrico 0,05 N

$p$  = massa da amostra em gramas

$$\text{Acidez total} = \text{acidez livre} + \text{acidez lactônica} \quad (\text{eq.3})$$

#### 4.3.3 Sólidos solúveis e umidade

As determinações de sólidos solúveis e de umidade foram realizadas por refratometria, com uso de refratômetro Quimis (modelo Q-109B). Todas as medições foram realizadas a 20°C e para interpretação dos dados de umidade foi utilizada a tabela de *Chataway* (AOAC, 2006; IAL, 1985). Os sólidos solúveis foram expressos em °Brix e a umidade em g.100g<sup>-1</sup>.

#### 4.3.4 Cor

A cor foi determinada a partir de uma solução com 50% de mel em água destilada (45-50°C) que foi sonicada por 5 minutos. Posteriormente a solução foi filtrada para remoção de resíduos, como cera e partes de abelha; e submetida a leitura em espectrofotômetro (Jenway - 6705 UV/VIS) com absorvância medida em 635 nm (FERREIRA et al., 2009), e os resultados foram expressos utilizando a escala de Pfund (FELL, 1978), conforme a equação 4 e a tabela 2.

$$P_{\text{fund}} = 38,70 + 371,39 \times \text{ABS} \quad (\text{eq.4})$$

Em que: ABS = absorvância

#### 4.3.5 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi determinada Segundo a Comissão Internacional de Mel, com a utilização de um condutivímetro digital (condutivímetro de bolso EC/TDS e temperatura, 0 a 3999  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , DIST@5, MODELO HI98311). Para a medição foi preparada uma solução a 20% de mel em água destilada. Todos os resultados obtidos para condutividade elétrica foram expressos  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ .

### **4.3.6 Açúcares**

Os conteúdos dos açúcares frutose, glicose e sacarose foram determinados segundo o método da AOAC 977,20 (2006), por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada ao detector de índice de refração (RID). Para tanto, uma solução a 5% de mel em água ultrapura foi preparada e posteriormente filtrada através de papel filtro 0,45  $\mu\text{m}$  e injetada no sistema de HPLC-Shimadzu, equipado com uma bomba quaternária, detector de índice de refração (RID) e coluna Luna NH2 modelo 100A - 250mm x 4, mm, 5 $\mu\text{m}$  - Phenomenex - USA. Para a determinação dos açúcares, utilizou-se como fase móvel acetonitrila / água (70:30) a um fluxo de 0,8 mL.min<sup>-1</sup> e tempo de corrida de 20 minutos. Foram preparadas curvas-padrão para cada tipo de açúcar e o conteúdo dos açúcares foi expresso em g.100g<sup>-1</sup>.

## **4.4 Compostos bioativos**

### **4.4.1 Compostos fenólicos**

O conteúdo de compostos fenólicos foi determinado segundo a metodologia de Singleton et al.(1999). Foram pesadas cinco gramas de mel e acrescentados 30 mL de água destilada. Após a solução foi homogeneizada, filtrada e transferida para balão volumétrico de 50 mL. Em 500  $\mu\text{L}$  dessa solução foram acrescentados 2,5 mL de Folin-Ciocalteu (0,2 N), após 5 minutos foi adicionado 2 mL de carbonato de sódio (75g.L<sup>-1</sup>), e as amostras foram incubadas por 2 horas na ausência de luz, para posterior leitura da absorbância à 760nm em espectrofotômetro. A curva padrão foi construída com concentrações conhecidas de ácido gálico, e os resultados expressos em miligramas de equivalentes de ácido gálico (mg EAG.100g<sup>-1</sup>).

#### 4.4.2 Flavonoides

Para a determinação de flavonoides, foi preparada uma solução de 5 g de mel em 50 mL de metanol 50%, homogeneizada e filtrada. A reação foi realizada com 5 mL de tricloreto de alumínio a 2% em metanol e 5 mL da solução de mel. Após a homogeneização a mistura foi deixada no escuro por 30 minutos. A absorbância foi determinada a 415 nm em espectrofotômetro de UV-Vis. A curva-padrão foi elaborada com quercetina e os resultados expressos em miligramas de equivalentes de quercetina por 100 gramas de mel (ARVOUET-GRAND et al., 1994).

#### 4.4.3 Carotenoides

Para carotenoides foi preparada uma solução com 5 g de mel em 5 mL de água destilada. Depois de homogeneizada e filtrada a solução foi misturada com 45 mL de uma solução de hexano:acetona (6:4), novamente homogeneizada por 1 minuto e mantida ao abrigo da luz por 30 minutos. A absorbância foi medida no comprimento de onda de 450 nm. A curva-padrão foi preparada com  $\beta$ -caroteno e os resultados expressos em miligramas de equivalentes de  $\beta$ -caroteno por quilograma de mel (FERREIRA et al., 2009).

#### 4.5 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante foi realizada pela metodologia de captura de radicais ABTS [ácido 2, 2'azino-bis (3- etilbenzotiazolina- 6-sulfonado)], de acordo com Re et al. (1999). Nesta determinação foi preparado o extrato pesando-se 5 g de mel, que foram dissolvidas em 50 mL de uma solução de água e etanol (50:50). Uma reação com 100  $\mu$ L de extrato e 3900  $\mu$ L de solução ABTS (0,700 $\pm$ 0,05 nm) foi realizada. A mistura foi homogeneizada e deixada em repouso por 6 minutos na ausência de luz. A absorbância foi medida no comprimento de onda de 734nm. A curva-padrão foi construída com Trolox e os resultados expressos em equivalentes de Trolox (mg ET.100g<sup>-1</sup>).

#### 4.6 Análise multivariada

Os resultados inicialmente foram apresentados com médias e desvios padrões. Posteriormente, foi realizada análise conjunta com todas as determinações, possibilitando comparar as amostras de mel por análise multivariada utilizando o método de componentes principais. A análise de componentes principais (PCA) foi extraída a partir de uma matriz de correlação. Dessa forma, as informações contidas nas variáveis originais foram projetadas em menor número de variáveis subjacentes denominadas Componentes Principais (PCs). O critério para descarte de variáveis (PCs) utilizado foi o recomendado por Jolliffe (2002), o qual estabelece que se deve reter um número de componentes principais que contemple pelo menos, entre 70 e 90% da variação total. Após a seleção do número de PCs, foram obtidos os seus respectivos autovalores, com seus correspondentes autovetores. O procedimento gráfico adotado foi o *biplot*, a partir dos escores e das cargas dos PCs selecionados. A presença de correlações entre as variáveis do estudo foi analisada através do coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ).

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Determinações físico-químicas

O perfil químico dos méis estudados é apresentado na tabela 4.

Os resultados encontrados para cinzas variaram de 0,02 a 0,53 g.100g<sup>-1</sup>, estando dentro dos limites permitidos pela legislação brasileira, a qual estipula o valor máximo de 0,6 g.100 g<sup>-1</sup> para méis florais (BRASIL, 2000). Comparando os valores encontrados com outros estudos, Popek, Halagarda e Kurska (2017) obtiveram valores que variaram de 0,089 a 0,71 g.100g<sup>-1</sup> para méis poloneses de diferentes tipos e floradas; Abadio Finco, Moura e Silva (2010) relataram valores de 0,01 a 0,30 g.100g<sup>-1</sup> para mel da região Sul do estado de Tocantins (Brasil); Ribeiro et al. (2014) encontraram resultados de 0,06 a 0,43 g.100g<sup>-1</sup> para méis oriundos dos estados do Rio de Janeiro e Minas Gerais, no Sudeste Brasileiro; e, Welke e colaboradores (2008), ao analisarem méis do noroeste do Rio Grande do Sul, encontraram 0,05 a 0,47 g.100g<sup>-1</sup>. Silva, Queiroz e Figueirêdo (2004), ao analisarem méis do Piauí encontraram resultados diferentes entre o conteúdo de cinzas de méis de floradas diferentes. Estes dados suportam o relato de Acquarone, Buera e Elizalde (2007), os quais enfatizam que o teor de cinzas pode ser uma função complexa tanto de origem floral como geográfica.

Tabela 4 – Média  $\pm$  desvio padrão dos parâmetros químicos das 21 amostras de méis de mesorregiões do estado do RS

Amostra	Cinzas (g.100g <sup>-1</sup> )	pH	Acidez total (meq.kg <sup>-1</sup> )	Sólidos solúveis (°Brix)	Umidade (g.100g <sup>-1</sup> )	Cor (mm Pfund)	Condutividade elétrica ( $\mu$ S.cm <sup>-1</sup> )	Frutose (g.100g <sup>-1</sup> )	Glicose (g.100g <sup>-1</sup> )	Sacarose (g.100g <sup>-1</sup> )
A1	0,28 $\pm$ 0,01	3,77 $\pm$ 0,06	50,32 $\pm$ 1,37	79,00 $\pm$ 0,01	19,53 $\pm$ 0,23	149,53 $\pm$ 0,66	474,00 $\pm$ 1,00	6,74 $\pm$ 0,80	14,02 $\pm$ 0,10	0,13 $\pm$ 0,01
A2	0,14 $\pm$ 0,01	3,97 $\pm$ 0,02	48,89 $\pm$ 1,25	78,63 $\pm$ 0,55	19,93 $\pm$ 0,61	149,54 $\pm$ 0,71	471,00 $\pm$ 1,00	6,85 $\pm$ 0,10	12,54 $\pm$ 0,10	0,13 $\pm$ 0,01
A3	0,23 $\pm$ 0,01	3,77 $\pm$ 0,21	41,75 $\pm$ 6,26	77,90 $\pm$ 0,01	20,60 $\pm$ 0,01	102,39 $\pm$ 0,52	305,00 $\pm$ 1,00	8,97 $\pm$ 0,14	17,69 $\pm$ 0,33	0,20 $\pm$ 0,01
A4	0,21 $\pm$ 0,01	3,67 $\pm$ 0,25	56,34 $\pm$ 1,65	79,53 $\pm$ 0,30	19,13 $\pm$ 0,23	133,78 $\pm$ 2,36	372,67 $\pm$ 1,53	9,25 $\pm$ 0,05	21,18 $\pm$ 0,14	0,13 $\pm$ 0,01
A5	0,53 $\pm$ 0,03	3,41 $\pm$ 0,01	42,73 $\pm$ 0,18	80,20 $\pm$ 0,69	19,00 $\pm$ 0,01	117,99 $\pm$ 1,31	279,67 $\pm$ 0,58	10,11 $\pm$ 0,10	21,32 $\pm$ 0,10	0,13 $\pm$ 0,01
A6	0,25 $\pm$ 0,02	3,36 $\pm$ 0,01	41,44 $\pm$ 0,45	80,80 $\pm$ 0,20	19,00 $\pm$ 0,01	115,58 $\pm$ 0,17	278,00 $\pm$ 1,00	8,88 $\pm$ 0,10	18,60 $\pm$ 0,10	0,13 $\pm$ 0,01
AG1	0,40 $\pm$ 0,02	4,18 $\pm$ 0,01	46,11 $\pm$ 0,24	79,00 $\pm$ 0,01	19,40 $\pm$ 0,01	148,99 $\pm$ 0,02	470,33 $\pm$ 0,58	9,45 $\pm$ 0,63	12,28 $\pm$ 0,10	0,06 $\pm$ 0,01
B1	0,17 $\pm$ 0,01	3,83 $\pm$ 0,09	36,11 $\pm$ 0,71	79,70 $\pm$ 0,52	18,47 $\pm$ 0,46	149,19 $\pm$ 0,14	305,00 $\pm$ 1,00	10,07 $\pm$ 0,04	20,90 $\pm$ 0,11	0,35 $\pm$ 0,02
B2	0,24 $\pm$ 0,01	3,93 $\pm$ 0,01	49,69 $\pm$ 2,27	77,20 $\pm$ 0,01	21,00 $\pm$ 0,01	149,56 $\pm$ 0,77	395,00 $\pm$ 1,00	8,37 $\pm$ 0,10	15,68 $\pm$ 0,10	0,07 $\pm$ 0,01
C1	0,14 $\pm$ 0,01	4,11 $\pm$ 0,04	66,48 $\pm$ 1,00	78,67 $\pm$ 0,58	19,80 $\pm$ 0,69	138,35 $\pm$ 0,36	506,33 $\pm$ 0,58	9,75 $\pm$ 0,35	18,58 $\pm$ 0,77	0,13 $\pm$ 0,01
C2	0,02 $\pm$ 0,01	3,53 $\pm$ 0,01	52,22 $\pm$ 1,79	76,97 $\pm$ 0,06	21,53 $\pm$ 0,23	119,76 $\pm$ 0,66	320,67 $\pm$ 0,58	8,01 $\pm$ 0,34	14,39 $\pm$ 0,47	0,13 $\pm$ 0,01
C3	0,14 $\pm$ 0,01	3,97 $\pm$ 0,12	86,39 $\pm$ 1,37	77,10 $\pm$ 0,10	21,13 $\pm$ 0,23	149,98 $\pm$ 0,03	305,00 $\pm$ 1,73	8,83 $\pm$ 0,10	15,12 $\pm$ 0,10	0,06 $\pm$ 0,01
C4	0,22 $\pm$ 0,01	3,61 $\pm$ 0,06	34,04 $\pm$ 0,58	78,47 $\pm$ 0,83	19,93 $\pm$ 0,83	149,46 $\pm$ 0,64	320,33 $\pm$ 1,53	8,63 $\pm$ 0,10	15,49 $\pm$ 0,10	0,07 $\pm$ 0,01
C5	0,21 $\pm$ 0,01	3,70 $\pm$ 0,01	59,10 $\pm$ 1,43	77,00 $\pm$ 0,01	21,40 $\pm$ 0,01	145,47 $\pm$ 0,52	412,00 $\pm$ 1,73	8,14 $\pm$ 0,92	17,25 $\pm$ 0,10	0,13 $\pm$ 0,02
CG1	0,40 $\pm$ 0,01	4,08 $\pm$ 0,07	56,66 $\pm$ 2,03	78,00 $\pm$ 0,40	20,33 $\pm$ 0,46	140,74 $\pm$ 0,13	567,33 $\pm$ 1,15	8,98 $\pm$ 0,19	16,93 $\pm$ 0,32	0,13 $\pm$ 0,01
CG2	0,17 $\pm$ 0,01	3,51 $\pm$ 0,01	53,37 $\pm$ 3,40	78,60 $\pm$ 0,87	19,93 $\pm$ 0,83	149,93 $\pm$ 0,79	411,00 $\pm$ 4,00	9,71 $\pm$ 0,12	21,07 $\pm$ 0,05	0,06 $\pm$ 0,01
DP1	0,25 $\pm$ 0,02	3,45 $\pm$ 0,01	46,23 $\pm$ 2,30	79,73 $\pm$ 0,50	19,13 $\pm$ 0,23	108,15 $\pm$ 0,13	316,33 $\pm$ 0,58	8,76 $\pm$ 0,10	17,61 $\pm$ 0,10	0,13 $\pm$ 0,01
HN1	0,29 $\pm$ 0,02	3,72 $\pm$ 0,03	62,27 $\pm$ 0,64	76,73 $\pm$ 0,61	21,67 $\pm$ 0,61	122,63 $\pm$ 0,52	328,33 $\pm$ 0,58	8,36 $\pm$ 0,76	15,86 $\pm$ 0,10	0,13 $\pm$ 0,01
HN2	0,24 $\pm$ 0,04	4,12 $\pm$ 0,09	51,97 $\pm$ 0,98	79,80 $\pm$ 0,01	19,00 $\pm$ 0,01	142,13 $\pm$ 2,89	481,33 $\pm$ 1,54	7,95 $\pm$ 0,23	15,61 $\pm$ 0,60	0,06 $\pm$ 0,01
P1	0,17 $\pm$ 0,01	4,77 $\pm$ 0,21	23,25 $\pm$ 2,07	79,27 $\pm$ 0,61	19,27 $\pm$ 0,46	129,23 $\pm$ 1,97	504,67 $\pm$ 0,58	7,44 $\pm$ 0,42	16,45 $\pm$ 0,10	0,20 $\pm$ 0,02
PM1	0,14 $\pm$ 0,01	4,21 $\pm$ 0,22	47,52 $\pm$ 0,73	77,00 $\pm$ 0,01	21,40 $\pm$ 0,01	149,70 $\pm$ 0,10	395,67 $\pm$ 1,15	8,20 $\pm$ 0,38	15,15 $\pm$ 0,60	0,06 $\pm$ 0,01

A1, A2, A3, A4, A5 e A6: Aceguá. AG1: Arroio Grande. B1 e B2: Bagé. C1, C2, C3, C4 e C5: Candiota. CG1 e CG2: Canguçu. DP1: Dom Pedrito. HN1 e HN2: Hulha Negra. P1: Pelotas. PM1: Pinheiro Machado.

O teor de cinzas indica o conteúdo de minerais no mel, entretanto, cabe considerar que as condições ambientais do local de produção do mel podem levar à contaminações no produto, especialmente por metais, que em elevadas concentrações, podem ser tóxicos (MUÑOZ-OLIVAS; CAMARA, 2001). O acúmulo de metais pesados pode ser devido a poluição por fontes externas como: emissões das fábricas, metalurgia de não-ferrosos, combustão da gasolina com chumbo em rodovias movimentadas e pelo uso de agroquímicos (CRANE, 1983; PISANI; PROTANO; RICCOBONO, 2008).

Todos os méis são naturalmente ácidos, com valor de pH variando entre 3,5 e 5,5. As amostras deste estudo apresentaram pH na faixa de 3,36 a 4,77, valores similares aos relatados por vários estudos com méis oriundos de diferentes regiões do Brasil e do mundo (ABADIO FINCO; MOURA; SILVA, 2010; CHAKIR et al., 2016; FECHNER et al., 2016; MANZANARES et al., 2017; POPEK; HALAGARDA; KURSA, 2017; RIBEIRO et al., 2014; WELKE, 2008). A análise de pH não é obrigatória no controle de qualidade de méis brasileiros (BRASIL, 2000), mas mostra-se útil como variável auxiliar na avaliação da qualidade, por ser um parâmetro de importância na extração e no armazenamento do mel (CORBELLA; COZZOLINO, 2006). O pH influencia na textura, na estabilidade e no período de validade do mel, visto que valores alterados de pH podem indicar processos fermentativos ou de adulteração do mel (FINOLA; LASAGNO; MARIOLI, 2007; TERRAB et al., 2001). MARCHINI et al. (2005), obteve resultados de 2,9 a 5,1 para méis de eucalipto do Estado de São Paulo, sendo que o mel do presente estudo, de mesma origem botânica, apresentou pH 3,67.

Na determinação de acidez total foram encontrados resultados que variaram de 23,25 a 86,39 meq.kg<sup>-1</sup>, sendo que as amostras das cidades de Aceguá (A4), Candiota (C1, C2, C3 e C5), Canguçu (CG1) e Hulha Negra (HN1 e HN2) apresentaram conteúdos superiores ao preconizado pela IN 11:2000, que estipula no máximo 50 mEq.kg<sup>-1</sup> (BRASIL, 2000). Não se observou uma relação direta entre a alta acidez e o menor valor de pH nas amostras. Isto pode ter ocorrido porque o mel tem capacidade tampão, devido aos fosfatos, carbonatos e outros sais minerais presentes. Portanto, seu pH não se altera pela adição de pequenas quantidades de ácidos e bases (BOGDANOV, 2009). Mesmo com caráter bastante ácido, visualmente, as amostras não apresentavam indícios de fermentação. Chakir et al. (2016) encontraram para méis produzidos a partir de diferentes flores e diferentes

regiões em Marrocos, valores que variaram entre 11,94 e 58,03 meq.kg<sup>-1</sup>, sendo para mel de eucalipto valores entre 22,55 a 34,79 meq.kg<sup>-1</sup>. Abadico Finco, Moura e Silva (2010) encontraram, para méis da região Sul do Tocantins, acidez no mel de 35 a 59 meq.kg<sup>-1</sup>, estando 20,83% fora dos padrões exigidos pela legislação brasileira. Acquarone, Buera e Elizalde (2007), estudando méis argentinos oriundos de diferentes origens geográficas, observaram que amostras das mesmas regiões demonstraram diferenças significativas nos valores de acidez, o que foi atribuído às suas diferentes origens florais.

Em relação aos sólidos solúveis e umidade, os valores variaram entre 76,73 a 80,80 °Brix e 18,47 a 21,67 g.100g<sup>-1</sup>, respectivamente. Resultados inferiores a 80 °Brix apontam a coleta do mel em tempo inadequado, não sendo o ideal de maturação; ou em períodos chuvosos, o que pode ter ocorrido com algumas das amostras avaliadas no presente estudo (A3, B2, C2, C5, HN1 e PM1), as quais apresentaram conteúdo de umidade acima do permitido pela legislação vigente (máximo de 20 g.100g<sup>-1</sup>). O teor de sólidos solúveis no mel representa o teor de açúcares totais, que por consequência representam o conteúdo de carboidratos (SILVA et al., 2003). Os teores de sólidos solúveis estão de acordo com outros estudos, como o de Popek, Halagarda e Kurska (2017), que relataram valores de 68,67 a 87,36 g.100g<sup>-1</sup> de açúcares totais em mel polonês. Valores semelhantes também foram encontrados para méis monoflorais de Tenerife na Espanha, com 77,9 a 84,3 g.100g<sup>-1</sup> (MANZANARES et al., 2017).

Os resultados da umidade dos méis obtidos no presente estudo demonstraram ser superiores aos encontrados para méis de Corrientes na Argentina (FECHNER et al., 2016), da Área Atlântica Européia (ESCUREDO et al., 2013); de Tenerife na Espanha (MANZANARES et al., 2017); e de diferentes regiões de Marrocos (CHAKIR et al., 2016). No entanto, foram similares aos reportados para méis da região Sul do estado de Tocantins no Brasil (ABADIO FINCO; MOURA; SILVA, 2010). Segundo Olaitan, Adeleke e Ola (2007), os fatores climáticos são os que mais influenciam na umidade do mel. A umidade da amostra A4 (19,13 g.100g<sup>-1</sup>) de mel de eucalipto foi superior aos valores médios encontrados para méis desta mesma origem floral de Marrocos (CHAKIR et al., 2016) e da Europa (ESCUREDO et al., 2013), ambos com umidade por volta de 17 g.100g<sup>-1</sup>. Provavelmente estas amostras tenham sofrido influência dos fatores previamente citados.

As amostras utilizadas no presente estudo apresentaram coloração variando de âmbar a âmbar escuro, sendo a maioria de coloração escura. Os méis brasileiros possuem grande variação de cor, o que pode influenciar na preferência do consumidor que, na maioria das vezes, escolhe o mel associando a sua cor um sabor mais suave (mel claro) ou mais forte (mel escuro) (CARDOSO, 2011; CRANE, 1987). Além disso, a cor do mel pode ser relacionada ao seu valor no mercado internacional, neste contexto, os mais claros atingem os melhores preços em relação aos méis escuros (MOURA, 2010), como os méis da Floresta de Harena na Etiópia, que apresentam coloração extra claro a âmbar claro (BELAY et al., 2015).

A condutividade elétrica das amostras de méis variou de 278 a 567  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Chakir et al. (2016) relatam condutividades elétricas de 119,9 a 1741  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  em méis de diferentes origens geográficas e botânicas de Marrocos. Em méis do Sul do estado brasileiro de Tocantins foram encontrados valores de condutividade elétrica que variaram entre 300 a 1040  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (ABADIO FINCO et al., 2010). Os resultados relativos a condutividade elétrica dos méis avaliados no presente estudo estão de acordo com os relatados na literatura. A determinação da condutividade elétrica na Alemanha vem sendo aplicada como critério na comercialização de méis, sendo que quanto maior a condutividade melhor é o preço pago pelo mel exportado (ALVES, 2008). Embora a legislação vigente (BRASIL, 2000) não estabeleça padrões definidos para condutividade elétrica, os valores obtidos estão abaixo dos exigidos pelo *Codex Alimentarius*, que impõe um valor máximo de 800  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Serrano et al. (2004), ao analisar diversos parâmetros mediante análise discriminante em méis da região de Andaluzia (Espanha), observaram que a condutividade elétrica e a atividade de água alcançaram os maiores resultados com poder de classificação nos méis, classificando até 96,6% dos casos. Ainda, Acquarone, Buera e Elizalde (2007) relataram que condutividade elétrica pode ser considerada um importante marcador geográfico para as amostras de méis argentinos.

Foram encontrados conteúdos inferiores de açúcares nos méis analisados no presente estudo aos relatados por outros estudos (CHAKIR et al., 2016; ESCUREDO et al., 2013; MANZANARES et al., 2017), para a frutose e glicose, os quais variaram de 6,74 a 10,11  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$  e de 12,28 a 21,32  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ , respectivamente. No entanto, os conteúdos de sacarose, que variaram de 0,06 a 0,35  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ , estão de acordo com o trabalho realizado por Popek, Halagarda e Kurska (2017) com mel polonês; e inferiores aos encontrados por Escuredo et al.

(2013) e Manzanares et al. (2017) para méis europeus e espanhóis. Os resultados de açúcares foram inesperados, tendo em vista que as amostras eram de méis florais.

## 5.2 Compostos bioativos e capacidade antioxidante

Os resultados obtidos nas análises de compostos bioativos e atividade antioxidante estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Média  $\pm$  desvio padrão dos compostos bioativos e capacidade antioxidante para 21 amostras de méis analisadas

Amostra	Compostos Bioativos			Capacidade antioxidante (mg ET.100g <sup>-1</sup> )
	Compostos fenólicos (mg EAG.100g <sup>-1</sup> )	Flavonoides (mg EQ.100g <sup>-1</sup> )	Carotenoides (mg $\beta$ -caroteno.kg <sup>-1</sup> )	
A1	80,23 $\pm$ 3,58	10,13 $\pm$ 0,16	2,12 $\pm$ 0,03	82,24 $\pm$ 3,93
A2	64,94 $\pm$ 4,49	7,81 $\pm$ 0,54	1,07 $\pm$ 0,03	111,90 $\pm$ 1,57
A3	74,19 $\pm$ 0,81	5,61 $\pm$ 0,17	1,29 $\pm$ 0,03	70,39 $\pm$ 5,49
A4	80,56 $\pm$ 3,21	7,88 $\pm$ 0,13	1,16 $\pm$ 0,05	136,90 $\pm$ 3,63
A5	62,17 $\pm$ 2,29	5,09 $\pm$ 0,27	1,10 $\pm$ 0,05	129,77 $\pm$ 5,14
A6	63,86 $\pm$ 2,68	5,13 $\pm$ 0,02	1,15 $\pm$ 0,03	126,65 $\pm$ 4,36
AG1	83,49 $\pm$ 2,03	5,58 $\pm$ 0,23	1,06 $\pm$ 0,03	124,57 $\pm$ 0,97
B1	93,30 $\pm$ 4,12	12,86 $\pm$ 0,58	1,29 $\pm$ 0,02	162,51 $\pm$ 6,38
B2	59,42 $\pm$ 0,86	9,09 $\pm$ 0,17	1,30 $\pm$ 0,12	224,24 $\pm$ 12,43
C1	67,11 $\pm$ 1,44	11,02 $\pm$ 0,28	0,91 $\pm$ 0,01	161,60 $\pm$ 4,32
C2	68,63 $\pm$ 2,40	7,14 $\pm$ 0,62	1,02 $\pm$ 0,01	100,09 $\pm$ 6,04
C3	80,03 $\pm$ 0,88	8,44 $\pm$ 0,44	1,03 $\pm$ 0,04	100,18 $\pm$ 4,42
C4	38,47 $\pm$ 1,17	8,74 $\pm$ 0,67	1,84 $\pm$ 0,01	103,51 $\pm$ 7,02
C5	58,35 $\pm$ 1,60	7,55 $\pm$ 0,17	1,15 $\pm$ 0,01	66,72 $\pm$ 4,67
CG1	63,28 $\pm$ 0,95	10,35 $\pm$ 0,06	1,22 $\pm$ 0,12	107,42 $\pm$ 0,89
CG2	62,49 $\pm$ 0,58	6,52 $\pm$ 0,04	1,52 $\pm$ 0,02	70,39 $\pm$ 5,49
DP1	82,76 $\pm$ 5,37	6,71 $\pm$ 0,17	1,39 $\pm$ 0,03	163,10 $\pm$ 1,59
HN1	81,20 $\pm$ 0,35	7,60 $\pm$ 0,17	0,93 $\pm$ 0,05	180,71 $\pm$ 1,20
HN2	49,90 $\pm$ 0,89	7,90 $\pm$ 0,27	1,14 $\pm$ 0,01	45,17 $\pm$ 1,07
P1	44,5 $\pm$ 0,60	6,02 $\pm$ 0,24	1,53 $\pm$ 0,04	58,46 $\pm$ 1,94
PM1	65,45 $\pm$ 0,77	9,58 $\pm$ 0,47	1,40 $\pm$ 0,01	117,85 $\pm$ 2,15

A1, A2, A3, A4, A5 e A6: Aceguá. AG1: Arroio Grande. B1 e B2: Bagé. C1, C2, C3, C4 e C5: Candiota. CG1 e CG2: Canguçu. DP1: Dom Pedrito. HN1 e HN2: Hulha Negra. P1: Pelotas. PM1: Pinheiro Machado.

O conteúdo de compostos fenólicos variaram de 38,47 a 93,30 mgEAG.100g<sup>-1</sup> de mel. Esses conteúdos foram superiores aos encontrados para méis florais da República Tcheca, os quais variaram de 8,36 a 14,69 mgEAG.100g<sup>-1</sup> (LACHMAN et al., 2010). Teores intermediários aos observados no presente estudo foram verificados para mel multifloral de diversas origens geográficas, com valores que variaram de 30 a 110 mgEAG.100g<sup>-1</sup> (WILCZYŃSKA, 2014); para méis da Malásia, com média de 59,05 mgEAG.100g<sup>-1</sup> (KEKA et al., 2014); para méis portugueses, com teores de 22,62 a 72,78 mgEAG.100g<sup>-1</sup> (FERREIRA et al., 2009); para méis cubanos, com teores de 21,39 a 59,58 mg EAG.100g<sup>-1</sup> (ALVAREZ-SUAREZ et al., 2010); e para méis monoflorais e multiflorais brasileiros da região Sudeste, com conteúdos que variaram entre 18 a 43 mgEAG.100g<sup>-1</sup> (DRAGHI; FERNANDES, 2017). Quando analisados méis monoflorais e multiflorais de origem espanhola, foram obtidos conteúdos que variaram de 79,05 a 103,48 mgEAG.100g<sup>-1</sup> (OSÉS et al., 2016). Dragui e Fernandes encontraram para mel de eucalipto 38 mgEAG.100g<sup>-1</sup>, valor este inferior ao do mel de eucalipto avaliado no presente estudo, que foi de 80, 56 mgEAG.100g<sup>-1</sup>.

O teor de flavonoides nas amostras analisadas apresentou-se entre 5,09 a 12,86 mgEQ.100g<sup>-1</sup> de mel. Estes teores encontram-se em acordo com os relatados para méis de diversos tipos (multifloral, monofloral e melada) de Burkina Faso, que ficaram entre 0,2 e 8,4 mgEQ.100g<sup>-1</sup> (MEDA, 2005). Um estudo com méis espanhóis apresentou, para flavonoides, 2,39 mgEQ.100g<sup>-1</sup> para mel multifloral (OSÉS et al., 2016). Ao avaliar méis provenientes da Argentina, se obteve conteúdos de flavonóides em torno de 15 mgEQ.100g<sup>-1</sup> em méis multiflorais (ISLA et al., 2011). Em relação a amostra A4 de mel de eucalipto, o resultado de flavonoides totais foi superior (7,88 mgEQ.100g<sup>-1</sup>) aos encontrados por Martos, Ferreres e Tomas-Barberan (2000), de 2,0 a 2,5 mgEQ.100g<sup>-1</sup>, que analisaram méis de eucalipto da Austrália. Os conteúdos de compostos fenólicos e de flavonoides comparativamente elevados obtidos nas amostras avaliadas no presente estudo demonstram uma boa qualidade dos méis do Sudoeste e Sudeste do Rio Grande do Sul em termos de composição de bioativos, de maneira que a ingestão destes compostos traz benefícios à saúde de quem os consumir.

As amostras de méis apresentaram teores de carotenoides que variaram de 0,91 a 2,12 mg  $\beta$ -caroteno.kg<sup>-1</sup> de mel. Não foi observado uma relação direta com o conteúdo de carotenoides e a intensidade da coloração do mel. Méis de diferentes

regiões da Argélia apresentaram resultados inferiores aos encontrados no presente estudo, com conteúdos que variaram de 0,30 a 1,01 mg  $\beta$ -caroteno.100g<sup>-1</sup> (MOUHOUBI-TAFININE; OUCHEMOUKH; TAMENDJARI, 2016). Teores superiores aos deste estudo foram relatados em mel catarinense, com valores entre 6,34 e 11,74 mg  $\beta$ -caroteno.kg<sup>-1</sup> (RIZELIO, 2011) e de mel português, entre 8,64 e 9,32 mg  $\beta$ -caroteno.kg<sup>-1</sup> (FERREIRA et al., 2009). Em relação aos méis cubanos, cujos valores ficaram entre 1,17 e 5,57 mg  $\beta$ -caroteno.kg<sup>-1</sup> (ALVAREZ-SUAREZ et al., 2010), a maioria das amostras estudadas apresentaram valores intermediários.

Os resultados de atividade antioxidante variaram de 45,17 a 224,24 mgET.100g<sup>-1</sup>. Bueno-Costa et al. (2016) observou melhores resultados ao analisar atividade antioxidante em méis com ABTS do que quando foi utilizado DPPH, os quais variaram entre 8,24 e 111,48 mgET.100g<sup>-1</sup>. A atividade antioxidante de méis é dependente da presença de vários compostos e do sinergismo entre eles, como compostos fenólicos, carotenoides, aminoácidos, peptídeos e vitaminas (GHELDOLF; ENGESETH, 2002).

Segundo a análise de correlação de Pearson, à nível de 5% de significância, os teores de compostos fenólicos e de flavonoides, embora de uma maneira não muito intensa, influenciaram positivamente na atividade antioxidante dos méis (0,391 e 0,280). No entanto, o conteúdo de carotenoides influenciou de maneira negativa (-0,270) na atividade antioxidante. Estes dados não corroboram com os relatados por Bueno-Costa et al. (2016), os quais relatam uma correlação positiva entre atividade antioxidante por ABTS e o conteúdo de carotenoides, e não evidenciaram correlações positivas com o conteúdo de compostos fenólicos e de flavonoides.

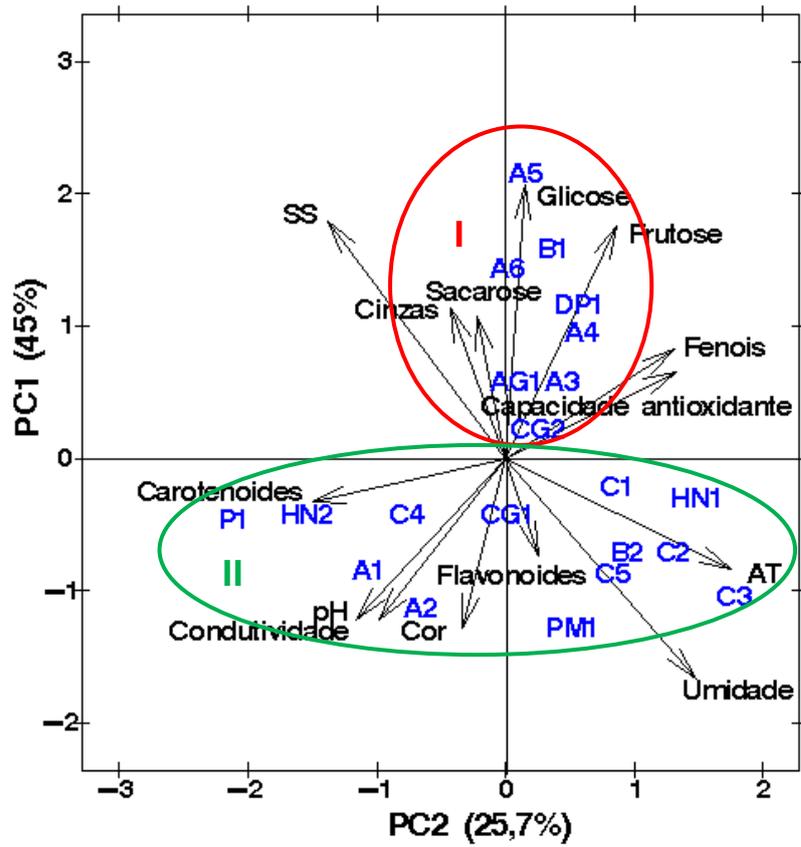
### **5.3 Análise de componentes principais**

Os PCs foram gerados a partir dos dados de 10 avaliações químicas e do conteúdo de três compostos bioativos, mais a capacidade antioxidante, totalizando 14 variáveis dependentes. Esse novo conjunto de variáveis ortogonais (PCs) foi gerado pela PCA, onde o primeiro componente principal (PC1) apresentou o maior autovalor, de 5,00, e representou 45% da variabilidade no conjunto de dados. O segundo PC teve autovalor de 3,66, e foi responsável por 25,7% da variância nos dados. O restante dos PCs gerados produziram progressivamente autovalores menores e não explicaram de forma significativa a variabilidade dos dados. Portanto,

de acordo com a regra de Jolliffe (2002), apenas os dois primeiros PCs foram utilizados para estudos adicionais.

Os dois primeiros componentes principais explicaram grande proporção da variação total, ou seja, 70,7%, o que possibilitou a plotagem dos escores e das cargas dos componentes referentes as amostras de mel estudadas (Figura 7). Analisando os autovetores correspondentes à PC1, os quais são o resultado do carregamento das variáveis originais sobre esta componente, destacaram-se o conteúdo de glicose (0,43), sólidos solúveis (0,38) e de frutose (0,37). Na PC2, os conteúdos de acidez total (0,43), umidade (0,37) e de carotenoides (-0,37) também contribuíram para diferenciação entre as amostras de mel.

A análise de PCA possibilitou a formação de dois grandes grupos, o primeiro grupo (I) formado pelas amostras de mel de Aceguá (A5, A3, A4 e A6), Bagé (B1), Canguçu (CG2), Dom Pedrito (DP1) e de Arroio Grande (AG1), que caracterizaram o mesmo comportamento. O segundo grupo (II) foi formado pelas amostras oriundas de Aceguá (A1 e A2), Bagé (B2), Candiota (C1, C2, C3, C4 e C5), Canguçu (CG1), Hulha Negra (HN1 e HN2), Pelotas (P1) e de Pinheiro Machado (PM1). Esta separação ocorreu devido à flora e condições climáticas de cada local. Outros autores também fizeram uso da técnica PC, com distribuição de amostras de acordo com a origem geográfica (ACQUARONE; BUERA; ELIZALDE, 2007; SANTOS et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2012; FECHNER et al., 2016).



SS: Sólidos Solúveis. AT: Acidez Total. A1, A2, A3, A4, A5 e A6: Aceguá. AG1: Arroio Grande. B1 e B2: Bagé. C1, C2, C3, C4 e C5: Candiota. CG1 e CG2: Canguçu. DP1: Dom Pedrito. HN1 e HN2: Hulha Negra. P1: Pelotas. PM1: Pinheiro Machado. Círculo em vermelho: grupo I e círculo em verde: grupo II.

Figura 7 - Plotagem dos escores e das cargas de PC1 e PC2, relacionados às variáveis dependentes analisadas.

## 6 Conclusões

Para todas as amostras, os parâmetros de cinzas, sólidos solúveis, pH, cor e condutividade, apresentaram valores dentro da Legislação brasileira; as amostras A4, C1, C2, C3, C5, CG1, HN1 e HN2 demonstraram-se em desacordo para a acidez total; e as amostras A3, B2, C2, C5, HN1 e PM1, estavam fora dos padrões nacionais de umidade. A condutividade elétrica encontra-se em acordo com os padrões internacionais para todas as amostras. Os valores de compostos fenólicos e flavonoides são comparativamente elevados, em relação ao conteúdo em méis de outras origens geográficas. Assim, em função do conteúdo de compostos bioativos, os resultados indicam que o mel produzido nas mesorregiões Sudeste e Sudoeste do Rio Grande do Sul (RS) apresenta boa qualidade. Além disso, a avaliação do perfil físico-químico, associada ao conteúdo de compostos bioativos, podem ser utilizados como indicação da proveniência de mel de diferentes localizações das mesorregiões estudadas, que pela PCA discriminou dois grupos com variação de 70,7%. Portanto, este trabalho sugere que é possível classificar o mel por região de origem, o que pode contribuir para o conhecimento da rastreabilidade físico química das amostras de méis produzidas no estado do RS.

## Referências

A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemist) (2006). In W. Horwitz (Ed.), **Official methods of analysis of the AOAC**, 18th ed. Washington D.C., USA: Association of Official Analytical Chemists.

ABADIO FINCO, F. D. B.; MOURA, L. L.; SILVA, I. G. Physical and chemical properties of honey of *Apis mellifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30 n. 3, p. 706-712, 2010.

ABEMEL. Associação Brasileira dos exportadores de mel. **Setor Apícola Brasileiro em números**. 2017.

ACQUARONE, C.; BUERA, P.; ELIZALDE, B. Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. **Food Chemistry**, v. 101, p. 695-703, 2007.

AGARWAL, S.; RAO, A. V. Tomato lycopene and low density lipoprotein oxidation: a human dietary intervention study. **Lipids**, v. 33, p. 981-984, 1998.

ALGARNI, A. S.; OWAYSS, A. A.; MAHMOUD, A. A. Physicochemical characteristics, total phenols and pigments of national and international honeys in Saudi Arabia. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 114-120, 2016.

ALJADI; A. M.; KAMARUDDIN, M. Y. Evaluation of the phenolic content and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys. **Food Chemistry**, v. 85, p. 513-518, 2004.

ALLSOP, K. A.; MILLER, J. B. Honey revisited: a reappraisal of honey in pre-industrial diets. **British Journal of Nutrition**, v. 75, p. 513-520, 1996.

AL-MAMARY, M.; AL-MEERY, A.; AL-HABORI, M. Antioxidant activities of total phenolic of different types of honey. **Nutrition Research**, v. 22, p. 1041-1047, 2002.

ALVAREZ-SUAREZ, J. M.; TULIPANI, S.; DÍAZ, D.; ESTEVEZ, Y.; ROMANDINI, S.; GIAMPIERI, F.; DAMIANI, E.; ASTOLFI, P.; BOMPADRE, S.; BATTINO, M. Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, p. 2490-2499, 2010.

ALVES, E. M. **Identificação da flora e caracterização do mel orgânico de abelhas africanizadas das Ilhas Floresta e Laranjeira, do Alto Rio Paraná.** 63f. Tese (Doutorado em Zootecnia)—Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PA, 2008.

ANDRADE, C. K.; ANJOS, V. E.; FELSNER, M. L.; TORRES, Y. R.; QUINÁIA, S. P. Direct determination of Cd, Pb, and Cr in honey by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 146, p. 166–173, 2014

ANKLAM, E. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. **Food Chemistry**, v. 63, p. 549-562, 1998.

ANTONY, S. M.; HAN, I. Y.; RIECK, J. R.; DAWSON, P. L. Antioxidative effect of Maillard reaction products formed from honey at different reaction times. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 48, p. 3985, 2000.

ARVOUET-GRAND, A.; VENNAT, B.; POURRAT, A.; LEGRET, P. Standardisation d'un extrait de propolis et identification des principaux constituants. **Journal Pharmacie Belgique**, v. 49, n. 6, p. 462-468, 1994.

BALTRUŠAITYTĖ, V.; VENSKUTONIS, P. R.; CEKSTERYT, V. Radical scavenging activity of different floral origin honey and beebread phenolic extracts. **Food Chemistry**, v. 101, p. 502-514, 2007.

BARREIROS, L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesas do organismo. **Química Nova**, v. 29, n. 1, 2006.

BAST, A.; HAENEN, G. R.; VAN DEN BERG, R.; VAN DEN BERG, H. Antioxidant effects of carotenoids. **International Journal for Vitamin and Nutrition Research**, v. 68, p. 399-403, 1998.

BEATTY, S.; KOH, H.H.; PHIL, M.; HENSON, D.; BOULTON, M. The role of oxidative stress in the pathogenesis of age-related macular degeneration. **Survey of Ophthalmology**, v. 45, p. 115-134, 2000.

BELAY, A.; SOLOMON, W. K.; BULTOSSA, G.; ADGABA, N.; MELAKU, S. Botanical origin, colour, granulation, and sensory properties of the Haremma forest honey, Bale, Ethiopia. **Food Chemistry**, v. 167, p. 213-219, 2015.

BERNSTEIN, P. S.; KHACHIK, F.; CARVALHO, L. S.; MUIR, G. J.; ZHAO, D. Y.; KATZ, N. B. Identification and quantitation of carotenoids and their metabolites in the tissues of the human eye. **Experimental Eye Research**, v. 72 , n. 3, p. 215-223, 2001.

BERTONCELJ, J.; DOBERSEK, U.; JAMNIK, M.; GOLOB, T. Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey. **Food Chemistry**, v. 105, n. 2, p. 822-8, 2007.

BLASA, M.; CANDIRACCI, M.; ACCORSI, A.; PIACENTINI, M. P.; ALBERTINI, M.C.; PIATTI, E. Raw Millefiori honey is packed full of antioxidants. **Food Chemistry**, v. 97, p. 217-222, 2006.

BLASA, M.; CANDIRACCI, M.; ACCORSI, A.; PIACENTINI, M. P.; PIATTI, E. Honey flavonoids as protection agents against oxidative damage to human red blood cell. **Food Chemistry**, v. 104, p. 1635-1640, 2007.

BOGDANOV, S.; JURENDIC, T.; SIEBER, R.; GALLMANN, P. Honey for nutrition and health: a review. **Journal of American College of Nutrition**, v. 27, n. 6, p. 677-689, 2008.

BOGDANOV, S. Honey Composition. **Bood of Honey**. [s.l.] : Bee Product Science, August 2009.

BOGDANOV, S.; LÜLLMANN, C.; MARTIN, P.; VON DER OHE, W.; RUSSMANN, H.; VORWOHL, G.; ODDO, L. P.; SABATINI, A. G.; MARCAZZAN, G. L.; PIRO, R.; FLAMINI, C.; MORLOT, M.; LHÉRITIER, J.; BORNECK, R.; MARIOLEAS, P.; TSIGOURI, A.; KERKVLIT, J.; ORTIZ, A.; IVANOV, T.; D'ARCY, B.; MOSSEL, B.; VIT, P. Honey quality and international regulatory standards: review by the international honey commission. **Bee World**, v. 80, n. 2, p. 61-69, 1999.

BOGDANOV, S.; RUOFF, K.; ODDO, L. P. Physico-Chemical Methods for the Characterisation of Unifloral Honeys: A Review. **Apidologie**, v. 35, p. S4-S17, 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Cadeia produtiva de flores e mel**. Ministério da Agricultura e Abastecimento, Secretaria de Política Agrícola, Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura: Antônio Márcio Buainain e Mário Otávio Batalha (Coordenadores). Brasília: IICA MAPA/SPA, 140 p., 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, pecuária e Abastecimento. Defesa Animal.

Legislações. Legislação por Assunto. Legislação de Produtos Apícolas e Derivados. Instrução Normativa n. 11, de 20 de outubro de 2000. **Regulamento técnico de identidade e qualidade do mel**. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/sda/dipoa/in\\_11\\_2000.htm](http://www.agricultura.gov.br/sda/dipoa/in_11_2000.htm)>. Acesso em: 29 de set. de 2016.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84-99, 1985.

BUENO- COSTA, F. M.; ZAMBIAZI, R.; BOHMER, B. W.; CHAVES, F. C.; DA SILVA, W. P.; ZANUSSO, J. T.; DUTRA, I. Antibacterial and antioxidant activity of honeys from the state of Rio Grande do Sul, Brazil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 333-340, 2016.

CAMPOS, G. R. C.; DELLA-MODESTA, T. J.; SILVA, K. E.; BAPTISTA, M. F.; GOMIDES, R. L.; GODOY, R. L. Classification of honey as floral or honeydew honey. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 1-5, 2003.

CARDOSO, K.F.G. **Qualidade do mel de *Apis mellifera* L. produzido na região do pólo cuesta, estado de São Paulo**. Tese de doutorado. Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, campus de Botucatu. São Paulo, 2011.

CAVIA, M. M.; FERNÁNDEZ-MUIÑO, M. A.; ALONSO-TORRE, S. R.; HUIDOBRO, J. F.; SANCHO, M. T. Evolution of acidity of honeys from continental climates: influence of induced granulation. **Food Chemistry**, v. 100, p. 1728-1733, 2007.

CHAKIR, A.; ROMANE, A.; MARCAZZAN, G. L.; FERRAZZI, P. Physicochemical properties of some honeys produced from different plants in Morocco. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S946-S954, 2016.

CHEN, L.; MEHTA, A.; BERENBAUM, M.; ZANGERL, A. R. E.; ENGESETH, N. J. Honeys from different floral sources as inhibitors of enzymatic browning in fruit and vegetable homogenates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 4997-5000, 2000.

CLARKE, M. A. Bulk Sweeteners. In A. Townshend, *Encyclopedia of Analytical Science*, v. 9, p. 509. London: Academic Press. 1995.

Codex Alimentarius Commission. 2001. Revised codex standard for honey. Codex STAN 12–1981, **Rev. 1** (1987), **Rev. 2** (2001).

CORBELLA, E.; COZZOLINO, D. Classification of the floral origin of Uruguayan honeys y chemical and physical characteristics combined whit chemometrics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 39, p. 534-539, 2006.

CRANE, E. **Bees and beekeeping-science**, practice and world resources. London: Neinemann Newnes.1990.

CRANE, E. **O livro do mel**. 2. ed. São Paulo: Nobel, 1987.

CRANE, E. **Livro do mel**. Trad. de Astrid Kleinert Giovannini. São Paulo: Nobel. 1983. 226p.

CUEVAS-GLORY, L. F.; PINO, J. A.; SANTIAGO, L. S.; SAURI-DUCH, E. A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. **Food Chemistry**, v. 103, p. 1032-1043, 2007.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

DIAS, A. O mel. **Caderno Técnico**, 2005.

DRAGHI, P. F.; FERNANDES, J. C. B. Label-free potentiometric biosensor based on solid-contact for determination of total phenols in honey and propolis. **Talanta**, v. 164, p. 413-417, 2017.

DUARTE, L. Epidemiovigilância dos resíduos no mel (nota de revisão). **Veterinária Técnica**, v. 10, n. 2, p. 20-28, 2000.

EMATER. Atividade Apícola. **Série Ciências Agrárias**, 2012.

ESCUREDO, O.; MÍGUEZ, M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M.; SEIJO, M. C. Nutritional value and antioxidant activity of honeys produced in a European Atlantic área. **Food Chemistry**, v. 138, p. 851-856, 2013.

ETERAF-OSKOU EI, T; NAJAFI, M. Traditional and modern uses of natural honey in human diseases: a review. **Iranian Journal of Basic Medical Sciences**, n. 16, v. 6, p. 731-742, 2013.

FECHNER, C. D.; MORESI, A. L.; DÍAZ, J. D. R.; PELLERANO, R. G.; VAZQUEZ, F. A. Multivariate classification of honeys from Corrientes (Argentina) according to geographical origin based on physicochemical properties. **Food Bioscience**, v. 15, p. 49-54, 2016.

FELL, R. D. The color grading of honey. **American Bee Journal**, v. 18, p. 782-789, 1978.

FERNÁNDEZ-TORRES, R.; PÉREZ-BERNAL, J. L.; BELLO-LÓPEZ, M. A.; CALLEJÓN-MONCHÓN, M.; JIMÉNEZ-SANCHEZ, J. C.; GUIRAÚM-PÉREZ, A. Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. **Talanta**, v. 65, p. 686-691, 2005.

FERREIRA, I. C. F. R.; ABREU, R. M. V. Stress oxidativo, antioxidantes e fitoquímicos. **Bioanálise**, v. 2, p. 32-29, 2007.

FERREIRA, I. C. F. R.; AIRES, E.; BARREIRA, J. C. M. AND ESTEVINHO, L. M. Antioxidant activity of portuguese honey samples: different contributions of the entire honey and phenolic extract. **Food Chemistry**, v. 114, p. 1438-1443, 2009.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

FINOLA, M. S.; LASAGNO, M. C.; MARIOLI, J. M. Microbiological and chemical characterizations of honey from central Argentina. **Food Chemistry**, v. 100, p. 1649-1653, 2007.

FLECK, L. F.; BELLINASSO, J. A. **Estudo da cadeia do mel e derivados: Território Central RS**. Ministério do Desenvolvimento Agrário Secretaria de Desenvolvimento Territorial. Porto Alegre-RS, Julho, 2008.

FRASER, P. D.; BRAMLEY, P. M. The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. **Progress in Lipid Research**, v. 43, p. 228-265, 2004.

GHELDOLF, N.; ENGESETH, N. J. Antioxidant capacity of honeys from various floral sources based on the determination of oxygen radical absorbance capacity and inhibition of in vitro lipoprotein oxidation in human serum samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3050-3055, 2002.

GOMEZ-PINILLA, F.; NGUYEN, T. T. Natural mood foods: the actions of polyphenols against psychiatric and cognitive disorders. **Nutritional Neuroscience**, v. 15, p.127-133, 2012.

GONZALEZ-MIRET, M. L.; TERRAB, A.; HERNANZ, D.; FERNANDEZ-RECAMALES, M. A.; HEREDIA F. J. Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, n. 7, p. 2574-80, 2005.

HERNÁNDEZ; O. M.; FRAGA, J. M. G.; JIMÉNEZ, A. I.; JIMÉNEZ, F.; ARIAS, J. J. Characterization of honey from the Canary Islands: Determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. **Food Chemistry**, v. 93, p. 449-458, 2005.

IAL. 1985. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. v. 1. 3<sup>rd</sup> ed. p. 160. Sao Paulo: IMESP.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da Pecuária Municipal 2015**. Disponível em: < <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/74> >. Acesso em 20 de jan. de 2017.

International Honey Commission (2009). Harmonised methods of the international honey commission (63 pp). Swiss Bee Research Centre, Bern: FAM, Liebefeld.

ISLA, M. I.; CRAIG, A.; ORDOÑEZ, R.; ZAMPINI, C.; SAYAGO, J.; BEDASCARRASABURE, E.; MALDONADO, L. Physico chemical and bioactive properties of honeys from Northwestern Argentina. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, p. 1922-1930, 2011.

ISLAM, N.; KHALIL, I.; ISLAM, A.; GAN, S. H. Toxic compounds in honey. **Journal of Applied Toxicology**, v. 34, n. 7, p. 733-742, 2013.

IURLINA, M.O.; SAIZ, A.I.; FRITZ, R.; MANRIQUE, G.D. Major flavonoids of Argentinean honeys. Optimisation of the extraction method and analysis of their

content in relationship to the geographical source of honeys. **Food Chemistry**, v. 115, p. 1141-1149, 2009.

JACQUES, A. C.; ZAMBIAZI, R. C. Fitoquímicos em amora-preta (*Rubus* spp). **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, n. 1, p. 245-260, 2011.

JAGDISH, T.; JOSEPH, I. Quantification of saccharides in multiple floral honeys using fourier transform infrared microattenuated total reflectance spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3237-3243, 2004.

JOLLIFFE, I. T. **Principal Component Analysis**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Springer-Verlag. 2002.

KEKA, S. P.; CHINA, N. L.; YUSOFA, Y. A.; TANB, S. W.; CHUAC, L. S. Total Phenolic Contents and Colour Intensity of Malaysian Honeys from the *Apis* spp. and *Trigona* spp. Bees. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 150-155, 2014.

KERR, W. E. História parcial da ciência apícola no Brasil. In: **Anais do V Congresso Brasileiro de Apicultura**. Confederação Brasileira de Apicultura, 1980.

KOWALSKI, S. Changes of antioxidant activity and formation of 5-hydroxymethylfurfural in honey during thermal and microwave processing Stanisław. **Food Chemistry**, v. 141, p. 1378-1382. 2013.

KRINSKY, N. I. Antioxidant functions of carotenoids. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 7, n. 6, pp. 617-635, 1989.

KÜÇÜK, M.; KOLAYH, S.; KARAOGLU, S.; ULUSOY, E.; BALTACI, C.; CANDAN, F. (2007). Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. **Food Chemistry**, v. 100, 526-534, 2007.

LACAZ-RUIZ, R. **Manual práctico de microbiología básica**. São Paulo: EDUSP, 2000.

LACHANCE, P. Dietary intake of carotenes and carotene gap. **Clinical Nutrition**, v. 7, p. 118-122, 1988.

LACHMAN, J.; ORSÁK, M.; HEJTMÁNKOVÁ, A.; KOVÁROVÁ, E. Evaluation of antioxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys. **LWT- Food Science and Technology**, v.43, n.1, p. 52-58, 2010.

LAYRISSE, M. New property of vitamin A and  $\beta$ -carotene on human iron absorption: effect on phytate and polyphenols as inhibitors of iron absorption. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 50, n. 3, p. 243-248, 2000.

LEGLER, L.; RATHAMANN, R. Assimetria de relacionamento na cadeia apícola do Rio Grande do Sul. **Rev. FAE**, Curitiba, v. 9, n. 2, p. 51-62, 2007.

LEGLER, S. **Criação racional de abelhas**. Departamento de Zootecnia, Setor de Apicultura, UFSM, 79 p., 1994.

LYRA, W. S.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W. D.; VERAS, G. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p.1594-1597, 2010.

MALDONADO-ROBLEDO, G.; RODRIGUEZ-BUSTAMANTE, E.; SANCHEZ-CONTRERAS, A.; RODRIGUEZ-SONOJA, R.; SANCHEZ, S. Production of tobacco aroma from lutein. Specific role of the microorganisms involved in the process. **Applied Microbiology e Biotechnology**, v. 62, p. 484-488, 2003.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMENEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.79, n. 5, p. 727-747, 2004.

MANZANARES, A. B.; GARCÍA, Z. H.; GALDÓN, B. R.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, E. M.; ROMERO, C. D. Physicochemical characteristics and pollen spectrum of monofloral honeys from Tenerife, Spain. **Food Chemistry**, v. 228, p. 441-446, 2017.

MARTINHO, M. R. **A criação de abelhas**. Rio de Janeiro: Publicações Globo Rural, 1988.

MARCHINI, L. C.; MORETI, A. C. C. C.; OTSUK, I. P. Análise de agrupamento, com base na composição físico-química, de amostras de méis produzidos por *Apis mellifera* L. no Estado de São Paulo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 8-17, 2005.

MARTINS, S.; MUSSATO, S.I.; MARTÍNEZ-AVILA, G., MONTAÑEZ-SAENZ, J.; AGUILAR, C. N.; TEIXEIRA, J. A. A review: Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. **Biotechnology Advances**, v. 29, p. 365-373, 2011.

MARTOS, I.; FERRERES, F.; TOMAS-BARBERAN, F. A. Identification of flavonoid markers for the botanical origin of Eucalyptus honey. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p.1498-1502, 2000.

MEAD-CHEN. **Cane sugar handbook**. 10th ed. John Wiley and Sons, 1977.

MEDA, A.; LAMIEN, C. E.; ROMITO, M.; MILLOGO, J.; NACOUÏMA, O. G. Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in burkina fasan honey, as well as their radical scavenging activity. **Food Chemistry**, v. 91, p. 571-577, 2005.

MERKEN, H. M.; BEECHER, G. R. Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 577-599, 2000.

MOREIRA, R. F. A.; DE MARIA, C. A. B.; PIETROLUONGO, M.; TRUGO, L. C. Chemical Changes in the Non-volatile Fraction of Brazilian Honeys During Storage Under Tropical Conditions. **Food Chemistry**, v.104, p. 1236-1241, 2007.

MOUHOUBI-TAFININE, Z.; OUCHEMOUKH, S.; TAMENDJARI, A. Antioxydant activity of some algerian honey and propolis. **Industrial Crops and Products**, v. 88, p. 85-90, 2016.

MOURA, S. G. **Boas práticas apícolas e a qualidade do mel das abelhas *Apis mellifera* Linnaeus**. Tese de doutorado. Centro de ciências agrárias. Universidade Federal de Piauí. Piauí, 2010.

MUÑOZ-OLIVAS, R.; CAMARA, C. 2001. Speciation related to human health. In: Ebdon, L., Pitts, L., Cornelis, R., Crews, H., Donard, O.F.X., Quevauviller, P. (Eds.), Trace Element Speciation for Environment, Food and Health. **The Royal Society of Chemistry**, p. 331-353. Cambridge: United Kingdom.

MUXFELD, H. **Revista o apicultor**. Órgão oficial da Confederação Brasileira de Apicultura (CBA), ano I, nº 1, 1968.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**. Washington, v. 1054, n. 1/2, p. 95-111, 2004.

NAGAI, T.; SAKAI, M.; INOUE, R.; INOUE, H.; SUZUKI, N. Antioxidative activities of some commercially honeys, royal jelly, and propolis. **Food Chemistry**, v. 75. 237-240, 2001.

NIIZU, P. Y.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Watermelon as source of lycopene. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 62, p. 195-199, 2003.

NWAICHI, E. O.; CHUKU, L. C.; OYIBO, N. J. Profile of Ascorbic Acid, Beta-Carotene and Lycopene in Guava, Tomatoes, Honey and Red Wine. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 4, n. 2, p. 39-43, 2015.

ODDO, L. P.; BOGDANOV, S. Determination of honey botanical origin: problems and issues. **Apidologie**, v. 35: p. S2-S3, 2004.

OLAITAN, P. B.; ADELEKE, O. E; OLA, I. O. Honey: a reservoir for microorganisms and an inhibitory agent for microbes. **African health sciences**, v. 7, n. 3, p. 159-65, 2007.

OLIVEIRA, P.S.; MULLER, R.C.S.; DANTAS, K G.F.; ALVES, C.N. Ácidos fenólicos, flavonoides e atividade antioxidante em méis de *Melipona fasciculata*, *M. flavolineata* (Apidae, Meliponini) E *Apis mellifera* (Apidae, Apini) da amazônia. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1728-1732, 2012.

OLSON, J. A. Carotenoids and human health. **Archivos Latinoamericanos Nutrición**, v. 49, n. 1, p.7-11, 1999.

OSÉS, S. M.; PASCUAL-MATÉ, A.; FERNÁNDEZ-MUIÑO, M.A.; LÓPEZ-DÍAZ, T. M.; SANCHO, M. T. Bioactive properties of honey with propolis. **Food Chemistry**, v. 196, p. 1215-1223, 2016.

PAULA, J. **Mel do Brasil**: as exportações brasileiras de mel no período 2000/2006 e o papel do Sebrae. Brasília: Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas - SEBRAE, 2008.

PELEG, H.; BODINE, K. K.; NOBLE, A. C. The influence of acid on adstringency of alum and phenolic compounds. **Chemistry Senses**, v. 23, n. 3, p. 371-379, 1998.

PERALTA, E. D.; KOBLITZ, M. G. B. Mel. In: KOBLITZ, M. G. B. **Matérias-primas alimentícias: composição e controle de qualidade**. 1ª Ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2011.

PEREIRA, A. P. R. **Caracterização de mel com vista à produção de Hidromel**. Tese de mestrado em Qualidade e segurança alimentar. Escola Superior Agrária - Instituto Politécnico de Bragança. Bragança, 2008.

PERRY, A.; RASMUSSEN, H.; JOHNSON, E.J. Xanthophyll (lutein, zeaxanthin) content of fruits, vegetables and corn and egg products. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, p. 9-15, 2009.

PISANI, A.; PROTANO, G.; RICCOBONO, F. Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). **Food Chemistry**, v.107, p.1553-1560, 2008.

POHL, P. Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, p. 117-128, 2009.

POPEK, S.; HALAGARDA, M.; KURSA, K. A new model to identify botanical origin of Polish honeys based on the physicochemical parameters and chemometric analysis. **LWT - Food Science and Technology**, v. 77, p. 482-487, 2017.

PYRZYNSKA, K.; BIESAGA, M. Analysis of phenolic acids and flavonoids in honey. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 7, p. 893-902, 2009.

RAPP, L. M.; MAPLE, S. S.; CHOI, J. Lutein and zeaxanthin concentrations in rod outer segments membranes from perifoveal and peripheral human retina. **Investigative Ophthalmology and Visual Science**, 41 (5) (2000), pp. 1200–1209

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICEEVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, p. 1231-1237, 1999.

RIBEIRO, R. O. R.; MÁRSICO, E. T.; CARNEIRO, C. S.; MONTEIRO, M. L. G.; CONTE-JÚNIOR, C. A.; MANO, S.; DE JESUS, E. F. O. Classification of Brazilian honeys by physical and chemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF 1H NMR). **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, p. 90, 2014.

RICE-EVANS, C. A.; MILLER, N. J.; PAGANGA, G. Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 20, p. 933-956, 1996.

RIZELIO, V. M. **Caracterização química do mel catarinense: composição, atividade antioxidante e o uso da eletroforese capilar como alternativa na avaliação da qualidade**. Universidade Federal de Santa Catarina, dissertação de mestrado, Florianópolis, 2011.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. **A Guide to Carotenoid Analysis in Foods**, OMNI Research: ILSI Press: Washington D. C. 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. ILSI Press. USA, 2001.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; GODOY, H. T.; AMAYA-FARFAN, J. Updated Brazilian database on food carotenoids: factors affecting carotenoid composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 445-463, 2008.

SANTOS, J. S.; SANTOS, N. S.; SANTOS, M. L. P.; SANTOS, S. N.; LACERDA, J. J. J. Honey classification from semi-arid, Atlantic and transitional forest zones in Bahia, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 3, 2008.

SATO, T.; MIYATA, G. The nutraceutical benefit, part iii: honey. **Nutrition**, v. 16, p. 468-469, 2000.

SAXENA, S.; GAUTAM, S.; SHARMA, A. Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys. **Food Chemistry**, v. 118, p. 391-397, 2010.

SERRANO, S.; VILLAREJO, M.; ESPEJO, R.; JODRAL, M. Chemical and physical parameters of Andalusian honey classification of *Citrus* and *Eucalyptus* honeys by discriminant analysis. **Food Chemistry**, v. 87, p. 619-625, 2004.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects –A review. **Journal of functional foods**, v.18, p. 820-897, 2015.

SHAHIDI, F.; BROWN, J. A. Carotenoid pigments in seafoods and aquaculture. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, p. 1-67, 1998.

SHAHIDI, F.; CHANDRASEKARA, A. Hydroxycinnamates and their in vitro and in vivo antioxidant activities. **Phytochemistry Review**, v. 9, p. 147–170, 2010.

SHAHIDI, F. **Handbook of Antioxidants for Food Preservation**. A volume in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition: Number 276. 2015.

SILICI, S.; SAGDIC, O.; EKICI, L. Total phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of Rhododendron honeys. **Food Chemistry**, v. 21, p. 238-243, 2010.

SILVA, C. L.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Caracterização físico-química de méis produzidos no Estado do Piauí para diferentes floradas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 8, n. 2/3, p. 260-265, 2004.

SILVA, R. C. P. A.; PEIXE, B. C. S. **Estudo da cadeia produtiva do mel no contato da apicultura paranaense: uma contribuição para a identificação de políticas públicas prioritárias**. Paraná, 2006.

SILVA, R. N., MONTEIRO, V. N., ALCANFOR, J. X., ASSIS, E. M.; ASQUIERI, E. R. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n.3, p. 337-341, 2003.

SILVA, T. M. S.; CAMARA, C. A.; LINS, A. C. S.; BARBOSA-FILHO, J. M.; SILVA, E. M. S.; FREITAS, B. M.; SANTOS, F. A. R. Chemical composition and free radical scavenging activity of pollen loads from stingless bee *Melipona subnitida* Ducke. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 507-511, 2006.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora da UFRGS/Editora da UFSC, 2004.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152-178, 1999.

SNODDERLY, D. M.; BROWN, P. K.; DELORI, F. C.; AURAN, J. D. The macular pigment. I. Absorbance spectra, localization and discrimination from other yellow pigments in primate retinas. **Investigative Ophthalmology and Visual Science**, v. 25, p. 660-673, 1984.

SOMMERBURG, O. G.; SIEMS, W. G.; HURST, J. S.; LEWIS, J. W.; VAN KUIJK, F. J. G. M. Lutein and zeaxanthin are associated with photoreceptors in the human retina. **Current Eye Research**, v. 19, p. 491-495, 1999.

TAHIR, H. E.; XIAOBO, Z.; XIAOWEI, H.; JIYONG, S.; MARIOD, A. A. Discrimination of honeys using colorimetric sensor arrays, sensory analysis and gas chromatography techniques. **Food Chemistry**, v. 206, p. 37-43, 2016.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, p. 820, 2004.

TERRAB, A.; VEGA-PÉREZ, J. M.; DÍEZ, M. J.; HEREDIA, F. J. Characterization of northwest Moroccan honeys by gas chromatographic-mass spectrometric analysis of their sugar components. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, p. 179-185, 2001.

TOMÁS-BARBERÁN, F. A.; MARTOS, I.; FERRERES, F.; RADOVIC, B. S.; ANKLAM, E. HPLC flavonoid profiles as markers for the botanical origin of European unifloral honeys. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, p. 485-496, 2001.

TORNUK, F.; KARAMAN, S.; OZTURK, I.; TOKER, O. S.; TASTEMUR, B.; SAGDIC, O.; DOGAN, M. Quality characterization of artisanal and retail Turkish blossom honeys: Determination of physicochemical, microbiological, bioactive properties and aroma profile. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 124-131, 2013.

VALKO, M.; LEIBFRITZ, D.; MONCOL, J.; CRONIN, M. T.; MAZUR, M. E.; TELSER, J. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. **The International Journal of Biochemistry and Cell Biology**, v. 39, p. 44-84, 2007.

VOORHIES, E. C.; GALBRAITH, J. K.; TODD, F. E. **Economic aspects of the bee industry**. Berkeley, California Agricultural Experiment Station, v. B555, 1933.

WANG, S. Y.; LIN, H. S. Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 140-146, 2000.

WELKE, J. E.; REGINATTO, S.; FERREIRA, D.; VICENZI, R.; SOARES, J.M. Caracterização físico-química de méis de *Apis mellifera* L. da região noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 38, n. 6, 2008.

WHITE, J. W. Honey. **Advances in Food Research**, v. 24, p. 287-374, 1978.

WHITE, J. W.; RIETHOF, M.; SUBERS, M.; KUSHMIR, I. Composition of American honey. USDA. **Technical Bulletin**, v. 126, p. 1-124, 1962.

WHITE, J. W.; DONER, L. W. Honey composition and properties, Beeking in the United States. **Agricultura handbook**, n. 335, p. 82-91, 1980.

WILCZYNSKA, A. Effect of filtration on colour, antioxidant activity and total phenolics of honey. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, p. 767-774, 2014.

YAO, L.; JIANG, Y.; D'ARCY, B. Singanusong R, Datta N, Caffin N, Raymont K. Quantitative high-performance liquid chromatography analyses of flavonoids in Australian Eucalyptus honeys. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 210-214, 2004.

ZHANG, J.; SUN, Z.; SUN, P.; CHEN, T.; CHEN, F. Microalgal carotenoids: beneficial effects and potential in human health. **Food & Function**, v. 5, n. 3, p. 413-25, 2014.