



Licenciatura em Ciências da Nutrição

**Qualidade de produtos apícolas portugueses e sua utilização na
composição de alimentos**

Trabalho de Investigação

Elaborado por Ana Catarina Tomás Melo Tavares

Aluno nº 200791484

Orientador: Prof. Doutor Paulo Figueiredo

Barcarena

Junho 2011

Universidade Atlântica

Licenciatura em Ciências da Nutrição

**Qualidade de produtos apícolas portugueses e sua utilização na
composição de alimentos**

Trabalho de Investigação

Elaborado por Ana Catarina Tomás Melo Tavares

Aluno nº 200791484

Orientador: Prof. Doutor Paulo Figueiredo

Barcarena

Junho 2011

O autor é o único responsável pelas ideias expressas neste relatório

Qualidade de produtos apícolas portuguesas e a sua utilização na composição de alimentos - Licenciatura em Ciências da Nutrição

Resumo

Qualidade de produtos apícolas portuguesas e sua utilização na composição de alimentos

Os parâmetros de qualidade do mel são descritos na Directiva 2001/110/EC de 21 de Dezembro de 2001 e são aceites na Europa como os critérios mínimos de qualidade que devem ser respeitados. No entanto, o valor do mel como alimento funcional é apoiado pela sua actividade biológica que depende dos seus microcomponentes. Estes componentes do mel (compostos minerais, flavonóides, aminoácidos, compostos voláteis, etc.) dão uma elevada contribuição para a individualidade de cada tipo de mel e o seu carácter como produto alimentar nutracêutico. O principal objectivo deste trabalho é avaliar a actividade antioxidante e a composição mineral do mel português obtido de diferentes origens geográficas e botânicas e correlacionar esta propriedade com as características físico-químicas. As amostras de mel foram obtidas de produtores locais e armazenadas no escuro a 20 °C, até ao momento da análise. A actividade antioxidante foi estudada usando três testes diferentes: actividade antiradicalar do DPPH^{*}, poder redutor antioxidante férrico (FRAP) e reacção de Folin-Ciocalteu. Alguns parâmetros físico-químicos (acidez livre, acidez lactónica, acidez total, pH, condutividade e teor de humidade) foram igualmente determinados. Os méis monoflorais estudados foram obtidos da região algarvia e correspondem às seguintes origens botânicas: rosmaninho, laranjeira, tomilho, medronheiro e alfarrobeira. Foram também incluídos neste trabalho méis multiflorais (Algarve, Minho e Açores) e méis comerciais adicionados com própolis e geleia real (Beira). O mel de medronheiro e alfarrobeira apresentaram um actividade antioxidante claramente mais alta que os outros méis, em todos os testes utilizados. O mel de tomilho apresentou valores intermédios na actividade antioxidante, enquanto o mel de laranjeira e rosmaninho apresentaram os valores mais baixos nesta propriedade. A composição mineral dos méis monoflorais mostrou uma forte correlação com a actividade antioxidante. Alguns méis multiflorais do Minho apresentaram níveis elevados de actividade antioxidante, de cálcio e de magnésio. Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que em particular o mel monofloral de espécies botânicas específicas pode ser uma boa fonte de antioxidantes.

Além disso, foi observado que méis com cores mais claras, normalmente com maior aceitação pelo consumidor, apresentaram valores mais baixos de actividade antioxidante. Os dois méis com adição de antioxidantes (própolis ou geleia real) não mostraram uma actividade antioxidante particularmente elevada, quando comparado com outras espécies naturais de mel.

Palavras-chave: mel, parâmetros físico-químicos, composição mineral, actividade antioxidante

Abstract

Portuguese quality of bee products and their use in food composition

The quality parameters of honey are described in Directive 2001/110/EC of 21 December 2001 and are accepted in Europe as the minimum quality criteria that must be respected. However, the value of honey as a functional food product is also supported by its biological activity that depends on its microcomponents. These components of honey (mineral components, flavonoids, amino acids, volatile compounds, etc.) give a major contribution to the individuality of each kind of honey and the character of this nutraceutical food product. The main purpose of this work is to evaluate the antioxidant activity and mineral composition of Portuguese honey obtained from different bothanical and geographical origins and to correlate this property with their physico-chemical characteristics. The honey samples were obtained from local producers and stored in the dark, at 20°C until analysis. The antioxidant activity was studied using three different tests: DPPH[•] radical scavenging activity, ferric reduction antioxidant power (FRAP) and Folin-Ciocalteu reaction. Some physicochemical parameters (free, lactic and total acidity, pH, conductivity and water content) of the honey samples were also determined. The monofloral honeys studied were obtained from the Algarve region and corresponded to the following botanical origins: rosemary, orange, thyme, arbutus, and locust podshrub. Multifloral honeys (Algarve, Minho and Açores) and commercial honeys with propolis or royal jelly (Beira) were also included in this work.

Arbutus and locust podshrub honeys showed an antioxidant activity clearly higher than the other, in all tests used. Thyme honey had intermediate values of antioxidant activity while orange and rosemary honeys showed the lowest values of this property. The monofloral honeys mineral composition showed a good correlation with their antioxidant activity. Some multifloral honeys from Minho also presented high antioxidant activity and high levels of calcium and magnesium. The results obtained in this work indicate, in particular monofloral honey from specific botanical origins can be a good source of antioxidants. Furthermore it was observed that honeys with light color, usually with wider consumer acceptance showed the lower values for antioxidant activity. The two honeys with antioxidant additives (propolis or royal jelly) did not showed a particular high activity when compared with the more active samples of natural honey.

Keywords: Honey, physicochemical parameters, mineral components, antioxidant activity

Qualidade de produtos apícolas portuguesas e a sua utilização na composição de alimentos - Licenciatura em Ciências da Nutrição

Índice

Resumo	v
Abstract.....	vi
Índice	ix
Índice de Figuras.....	x
Índice de tabelas.....	x
Lista de abreviaturas e siglas	xi
1. Introdução	1
2. Parte experimental	3
2.1. Amostragem	3
2.2. Análise Laboratorial	4
2.2.1. Determinação de parâmetros físico-químicos de mel	4
2.2.1.1. Acidez livre, acidez lactónica e acidez total	4
2.2.1.2. pH.....	4
2.2.1.3. Condutividade eléctrica.....	5
2.2.1.4. Teor de humidade.....	5
2.2.2. Determinação da composição mineral de mel	5
2.2.3. Determinação da actividade antioxidante de mel.....	5
2.2.3.1. Sequestração do radical DPPH*	5
2.2.3.2. Poder antioxidante de redução férrica (FRAP)	6
2.2.3.3. Determinação de compostos fenólicos totais	6
2.3. Análise dos dados	6

3. Resultados/Discussão.....	7
3.1. pH, acidez livre, acidez lactónica, acidez total, índice de refração, teor de humidade e condutividade	7
3.2. Composição Mineral	10
3.3. DPPH [*] e Folin	10
3.4. FRAP	12
3.5. Correlações	13
4. Conclusão.....	13
Bibliografia	14

Índice de Figuras

Figura 1 - Composição mineral maioritária das amostras estudadas.....	10
Figura 2 - Inibição do radical DPPH [*] e Folin	11
Figura 3 - Teste de FRAP em mg de FeSO ₄ /kg de mel	12

Índice de tabelas

Tabela 1 - Tabela resultados parâmetros físico-químicos	9
---------------------------------------------------------------	---

Lista de abreviaturas e siglas

DPPH* - 1,1-diphenilo-2-picrilhidrazilo

Eq – Equivalentes

FOLIN - Folin-Ciocalteu

FRAP - Capacidade Redutora Férrica

mEQ – Miliequivalentes

Milli-Q – Água ultra pura fornecida pela Millipore Corporation

pH – Potential Hidrogeniónico

SPSS®- Statistical Package for the Social Sciences

Qualidade de produtos apícolas portuguesas e a sua utilização na composição de alimentos - Licenciatura em Ciências da Nutrição

1. Introdução

A utilização de produtos apícolas quer para uso alimentar quer para uso terapêutico é uma das práticas universais que remontam às mais antigas civilizações. São diversos os produtos da colmeia entre os quais se destacam a cera, o pólen, o própolis, a geleia real, a apitoxina e o mel (FNAP, 2007). Segundo na Directiva 2001/110/CE do Conselho de 20 de Dezembro de 2001 relativa ao mel entende-se por mel a “substância açucarada natural produzida pelas abelhas da espécie *Apis mellifera* a partir do néctar de plantas ou das secreções provenientes de partes vivas das plantas ou de excreções de insectos sugadores de plantas que ficam sobre partes vivas das plantas, que as abelhas recolhem, transformam por combinação com substâncias específicas próprias, depositam, desidratam, armazenam e deixam amadurecer nos favos da colmeia”.

O mel contém cerca de 200 substâncias (Ferreira, *et al*, 2009) (Kucuk, *et al*, 2007) (Silva, *et al*, 2009) das quais se destacam, em primeiro lugar, os hidratos de carbono e em segundo lugar os aminoácidos, as vitaminas, os lípidos, as proteínas, os ácidos orgânicos e os minerais (Bertoncelj, *et al*, 2007) (Finola, Lasagno, Mario, 2007) flavonóides, ácidos fenólicos, enzimas e outros fitoquímicos (Bertoncelj, *et al*, 2007) o sabor e o aroma (Silva, *et al*, 2009).

O mel tem sido alvo de estudo no que diz respeito à performance desportiva. Kreider *et al*. estudaram o mel, em condições controladas, como fonte de hidratos de carbono nos atletas e demonstraram que o mel aumenta significativamente a frequência cardíaca e os níveis de glucose durante a performance e não promove sinais físicos ou fisiológicos de hipoglicémia em atletas em jejum ou durante um treino de resistência (Bogdanov *et al.*, 2008). O mel é considerado um produto nutracêutico (Mcinerney, 1990) (Morris, 2002) (Sato, Miyata, 2000). O mel apresenta propriedades funcionais na promoção da saúde humana, propriedades essas que, dependem da origem botânica (Estevinho, *et al*, 2008). O mel tem sido relatado como efectivo na cura de queimaduras, distúrbios gastrointestinais, asma, feridas infectadas e/ou crónicas, úlceras da pele, cataratas e apresenta uma actividade antioxidante, antibacteriana,

antimicrobiana e bacteriostática (Al-Mamary, Al-Meer, Al-Habori, 2002) (Ferreira, *et al.*, 2009). A propriedade antibacteriana tem sido relacionada com os níveis de peróxido de hidrogénio determinado pelos níveis de glucose oxidase e catalase. (Estevinho, *et al.*, 2008). A actividade antibacteriana do mel é bastante estudada e está relacionada com diversas propriedades do mel. O mel tem uma capacidade antimicrobiana directa e uma capacidade antimicrobiana indirecta. Em relação à primeira esta pode ocorrer devido ao peróxido de hidrogénio ou a outros factores tais como pH e acidez (Bogdanov S., 2011). O peróxido de hidrogénio pode ser destruído pelo calor, armazenamento e luz (Bogdanov D., *et al.*, 2008). Kirnpal-Kaur *et al.*, demonstraram que a acidez do mel contribui para uma grande parte da sua propriedade antimicrobiana.

O mel apresenta glucose oxidase que produz peróxido de hidrogénio (antibacteriano) e catalase que quebra o peróxido de hidrogénio, ou seja, quando o mel apresenta uma elevada concentração de catalase apresenta uma baixa acção antimicrobiana. (Bogdanov S., 2011). Dold *et al.*, determinaram a actividade antibacteriana de mel e descobriram fortes correlações entre a capacidade de produção de peróxido de hidrogénio (a partir da glucose oxidase) e os valores de inibição do crescimento de microorganismos (Bogdanov S., 2011). Snowdon and Cliver em 1996, avaliaram a contribuição dos compostos fenólicos, lisozima e flavonoides em relação a actividade antioxidante e antibacteriana. Para além disso, existem alguns minerais como o cobre e o ferro cuja presença no mel levam a que haja uma alta reactividade com grupos hidroxilo como parte do sistema antibacteriano (Kirnpal-Kaur, *et al.*, 2011). Os compostos fenólicos são o grupo mais importante e exibem actividade anticarcinogénica, anti-inflamatória, anti-trombótica, analgésica, anti-terogénica e antioxidante (Kirnpal-Kaur, *et al.*, 2011). O pH, a diferença química de origem e os ácidos aromáticos podem também ser responsáveis pela actividade antibacteriana (Bogdanov D., *et al.*, 2008). Em relação à acção antimicrobiana indirecta esta diz respeito à activação do sistema imunológico, anti-inflamatório e actividade prebiótica (Bogdanov S., 2011). O uso do mel é bastante bom no que diz respeito ao combate de bactérias, uma vez que ao contrário dos agentes quimioterapêuticos convencionais, este não leva ao desenvolvimento de bactérias resistentes aos antibióticos (Ramos, 2010). A

composição do mel é especialmente influenciada pela espécie de planta, condições ambientais e contribuição do apicultor (Silva, *et al.*, 2009). Estevinho *et al.*, estudaram os compostos fenólicos de mel escuro e de mel claro com actividade antibacteriana contra bactérias gram-positiva e gram-negativa. O estudo demonstrou que os compostos fenólicos são parcialmente responsáveis pela actividade antioxidante e antimicrobiana. Demonstraram também que os compostos fenólicos obtidos a partir do mel escuro apresentavam uma actividade antioxidante maior.

O mel pode ser utilizado em tratamento hospitalar. O Departamento de Oncologia Pediátrica do Hospital Infantil da Universidade de Bonn usa Medihoney® no tratamento de feridas cirúrgicas ou locais de drenagem de linfomas e outras formas de cancro. (Simon, *et al.*, 2005)

O mel pode ser usado na indústria alimentar uma vez que é capaz de inibir o crescimento de organismos patogénicos e organismos capazes de deteriorar alimentos, assim pode ser usado como conservante alimentar (Mundo, Padilla-Zakour, Worobo, 2004). Mundo *et al.*, realizaram um estudo sobre a capacidade do mel inibir o crescimento de organismos capazes de provocar deterioração em alimentos e de patogénicos alimentares. Averiguaram que o mel inibe o crescimento bacteriano devido à elevada concentração de açúcar, o que reduz a actividade da água, devido à produção de peróxido de hidrogénio e componentes proteicos presentes no mel (Mundo, Padilla-Zakour, Worobo, 2004).

2. Parte experimental

2.1. Amostragem

Neste trabalho foram analisadas 34 amostras de mel de 2010/2011, sendo 5 de mel monofloral e 29 mel multifloral, fornecidas pelos produtores, em embalagens comerciais. Dois dos méis multiflorais têm adição de componentes antioxidantes (própolis e geleia real). As 5 amostras de mel monofloral incluem variedades botânicas

mais comuns como rosmaninho e laranjeira mas também variedades menos conhecidas como medronheiro ou alfarrobeira. As regiões do país onde se efectuou a amostragem foram o Minho, o Algarve, Açores e Beira.

2.2. Análise Laboratorial

Este trabalho tem uma base laboratorial pelo que a recolha de dados é do tipo analítico. Todas as análises descritas foram efectuadas em duplicado. As técnicas utilizadas na obtenção dos dados experimentais são as seguintes:

2.2.1. Determinação de parâmetros físico-químicos de mel

2.2.1.1. Acidez livre, acidez lactónica e acidez total

A acidez livre, a acidez lactónica e a acidez total foram determinadas pelo método titrimétrico. Pesaram-se 10 g de mel e adicionaram-se 75 mL de água Milli-Q. Homogeneizou-se a amostra com agitação magnética. Titulou-se a amostra com NaOH, gota a gota, até se atingir um pH de 8,5 (acidez livre), imediatamente foi adicionado 10 mL de NaOH. De seguida, a amostra foi titulada com HCl, gota a gota, até se atingir um pH de 8,3 (acidez lactónica). A acidez total foi obtida pela soma da acidez livre e lactónica (AOAC, 1990). Os resultados da acidez livre foram comparados com a presente directiva do mel (Directiva 2001/110/CE).

Acidez livre = (mL 0,05N NaOH gastos – mL branco) × 50/ g amostra

Acidez lactónica = (10,00 – mL 0,05 N HCl gastos) × 50/ g amostra

2.2.1.2. pH

A medição do pH foi efectuada com um medidor portátil de pH (HANNA HI 8424) a partir de uma solução de 10 g de mel em 75 mL de água Milli-Q à temperatura ambiente (AOAC, 1990).

2.2.1.3. Condutividade eléctrica

A condutividade eléctrica foi determinada com um condutímetro (Mettler Toledo MC 226) a partir de uma solução de aproximadamente 20 g de mel em 75 mL de água Milli-Q.

2.2.1.4. Teor de humidade

O teor de humidade foi calculado a partir do índice de refração recorrendo a tabelas (AOAC, 1990). O índice de refração de mel não diluído foi determinado, a 20 °C, com um refractómetro de Abbe.

2.2.2. Determinação da composição mineral de mel

As amostras de mel foram mineralizadas a 100°C mediante tratamento com ácido nítrico e com peróxido de hidrogénio. A sua composição mineral foi determinada por espectrometria de absorção atómica com emissão de chama (Zeenit 700, Specanalítica). Foram analisados os seguintes elementos: magnésio, sódio, cálcio, ferro, zinco, alumínio, cádmio, cobre e níquel.

2.2.3. Determinação da actividade antioxidante de mel

2.2.3.1. Sequestração do radical DPPH[•]

A actividade de soluções metanólicas de mel relativamente à sequestração do radical 2,2-di-phenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH[•]) (Fluka) foi determinada em duplicado por espectrofotometria de UV-VIS. Dissolveram-se 1,2 g de mel em 8 mL de metanol e homogeneizou-se. Retiraram-se 3 mL desta solução e adicionaram-se 1,5 mL de reagente DPPH[•] (0,02 mg/mL). Esta mistura reaccional foi colocada no escuro durante 15 minutos à temperatura ambiente. A absorvância das amostras foi lida a 517 nm (Pharmacia LKB, Novaspec II), contra um branco de metanol.

A actividade de sequestração do radical DPPH[•] foi calculada da seguinte forma:

$$\% \text{ de Inibição do DPPH}^{\bullet} = ((\text{Abs}_{\text{branco}} - \text{Abs}_{\text{amostra}}) / \text{Abs}_{\text{branco}}) \times 100$$

2.2.3.2. Poder antioxidante de redução férrica (FRAP)

O poder antioxidante de redução férrica de soluções aquosas de mel foi avaliado através da formação de um complexo corado entre os iões férricos (Fe^{2+}) e um reagente específico, sendo a concentração desse complexo seguida por espectroscopia de UV-VIS ao comprimento de onda de 593 nm. Dissolveram-se 0,1 g de mel em 1 mL de água Milli-Q e homogeneizou-se. Retiraram-se 0,2 mL desta solução e adicionaram-se 1,8 mL de reagente FRAP (0,2 mg/mL) mantido a 37 °C. De seguida incubaram-se as misturas reaccionais durante 5 minutos (em banho a 37 °C). As absorvâncias das misturas foram lidas a 593 nm. Construiu-se uma recta de calibração com padrões de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ numa gama de 0,1 a 1 mM ($y = 2,0571x - 0,0667$; $R^2 = 0,9976$).

2.2.3.3. Determinação de compostos fenólicos totais

Os compostos fenólicos totais de soluções aquosas de mel foram determinados pela reacção de Folin-Ciocalteu monitorizada por espectroscopia de UV-VIS ao comprimento de onda de 760 nm. O teste de Folin-Ciocalteu foi adaptado de Bertonec et al. (2007). Cada amostra de mel (0,4 g) foi dissolvida em 4 mL de água Milli-Q e homogeneizada. A 0,5 mL de cada solução preparada foi adicionado 2,5 mL de reagente Folin (0,2 N). Deixou-se reagir durante 5 minutos e adicionou-se 2 mL de carbonato de sódio (10%). Após incubação no escuro, à temperatura ambiente, durante 2 horas, mediu-se a absorvância de cada amostra a 760 nm contra um branco de água Milli-Q. Construiu-se uma recta de calibração com padrões de ácido gálico numa gama de 25 a 150 mg/L ($y = 0,0122x + 0,0836$; $R^2 = 0,9962$).

2.3. Análise dos dados

Os métodos analíticos utilizados são métodos descritos em normas de análise ou foram alvo de validação interna no laboratório. As correlações entre os dados obtidos

foram estudadas recorrendo ao teste T e correlações de Pearson do programa estatístico SPSS® 17.0.

3. Resultados/Discussão

Os parâmetros pH, acidez livre, acidez lactónica, acidez total, índice de refração, teor de humidade e condutividade foram determinados nas amostras incluídas neste trabalho de forma a obter a sua caracterização geral e verificar se obedecem aos critérios definidos na Directiva 2001/110/CE do Conselho de 10 de Dezembro de 2001 relativa ao mel. (2001/100/CE, 2002).

3.1. pH, acidez livre, acidez lactónica, acidez total, índice de refração, teor de humidade e condutividade

Os valores de pH variaram de 3,23 e 4,11, apresentando um valor médio de $3,63 \pm 0,23$. Utilizando o SPSS® 17.0 verificou-se que não existem diferenças estatisticamente significativas ($p=0,874$) entre os méis monoflorais e os méis multiflorais, pois o valor obtido está acima de 0,05.

Segundo a Directiva 2001/110/CE, o valor máximo do teor de ácidos livres do mel é de 50 mEq/kg. Os resultados das amostras variaram entre 14,68 mEq/kg e 66,83 mEq/kg, com um valor médio de $33,45 \pm 13,05$ mEq/kg. Apenas 3 amostras ultrapassam este limite o que pode significar que apresentam alguma contaminação microbiológica. Utilizando o teste de T do SPSS® 17.0 verificou-se que existem diferenças estatisticamente significativas ($p=0,003$) entre os méis monoflorais e os méis multiflorais, uma vez que o valor foi abaixo de 0,05.

A análise da acidez lactónica revelou valores compreendidos entre 0,25 mEq/kg e 8,48 mEq/kg, apresentando um valor médio de $4,45 \pm 2,57$ mEq/kg. Analisando os dados verificou-se que não existem diferenças estatisticamente significativas entre os méis monoflorais e os méis multiflorais uma vez que o valor de p é de 0,772, sendo que o valor está acima de 0,05.

Na acidez total, obteve-se valores mínimos de 19,16 mEq/kg e valores máximos de 75,3 mEq/kg, com uma média de $37,90 \pm 13,72$ mEq/kg. O mel do Algarve apresenta valores de acidez mais elevados quando comparado com méis dos Açores e Minho. Utilizando o teste de T do SPSS® 17.0 verificou-se que existem diferenças estatisticamente significativas ($p=0,006$) entre méis monoflorais e multiflorais, pois o valor de p encontra-se abaixo de 0,05.

O teor de humidade máximo permitido por lei é de 20 %, com excepção do mel de urze. Este parâmetro nas amostras testadas variou entre 14,10 % e 18,64 %, apresentando um valor médio de $16,75 \pm 1,25$ %. Usando o teste de T não se encontraram diferenças estatisticamente significativas ($p=0,010$) entre méis monoflorais e multiflorais, pois o valor obtido é superior a 0,05.

A condutividade eléctrica máxima permitida pela directiva é de 0,8 mS/cm. Na condutividade obtiveram-se valores entre 0,13 mS/cm e 1,48 mS/cm, com um valor médio de $0,44 \pm 0,32$ mS/cm, pelo que todas as amostras se encontram dentro dos limites previstos pela Directiva 2001/110/CE. Utilizando o teste de T do programa SPSS® 17.0 verificou-se que não existem diferenças estatisticamente significativas entre os méis monoflorais e os méis multiflorais ($p=0,874$), uma vez que o valor obtido está acima de 0,05. Na tabela 1 apresentam-se todos os resultados da análise destes parâmetros físico-químicos.

Tabela 1 - Tabela resultados parâmetros físico-químicos

Amostras	pH	Acidez Livre (mEq/kg)	Acidez Lactónica (mEq/kg)	Acidez Total (mEq/kg)	Índice de Refracção (%)	Teor de Humidade (%)	Condutividade (mS/cm)
1	3,66	54,52	7,47	61,99	1,4980	15,46	0,594
2	3,52	48,69	1,25	49,94	1,4980	15,46	a)
3	3,78	66,83	8,48	75,31	1,4930	17,40	0,835
4	4,11	52,90	0,98	53,89	1,5015	14,10	0,957
5	3,33	30,70	1,00	31,70	1,4975	15,64	0,15745
6	3,37	31,47	2,23	33,70	1,4955	16,44	0,16865
7	3,38	46,68	6,46	53,14	1,4965	16,04	0,2345
8	3,40	43,69	3,25	46,94	1,4990	15,08	0,2645
9	3,44	49,50	6,00	55,50	1,4975	15,64	a)
10	3,42	25,79	0,50	26,28	1,4985	15,28	0,1328
11	4,04	38,73	6,50	45,22	1,4940	17,00	0,75
12	3,57	39,30	0,25	39,55	1,4945	16,83	0,481
13	4,04	37,19	3,22	40,41	1,4925	17,60	0,7795
14	3,36	42,93	8,24	51,16	1,4970	15,84	0,294
15	3,23	48,53	6,93	55,47	1,4960	16,24	0,322
16	3,39	43,85	4,21	48,06	1,4935	17,20	0,404
17	3,53	19,83	3,72	23,55	1,4995	14,88	0,282
18	3,73	23,16	5,97	29,13	1,4952	16,60	0,2895
19	3,58	26,48	0,50	26,98	1,4960	16,24	0,289
20	3,60	20,89	4,23	25,11	1,4908	18,28	0,26
21	3,69	19,46	6,49	25,95	1,4900	18,60	a)
22	3,64	23,47	7,49	30,95	1,4942	16,93	0,241
23	3,66	30,46	7,24	37,70	1,4935	17,20	0,3455
24	4,01	31,59	4,23	35,82	1,4920	17,76	1,4795
25	3,59	25,96	2,75	28,70	1,4910	18,20	0,231
26	4,04	24,91	2,99	27,90	1,4900	18,60	1,044
27	3,71	19,71	0,50	20,21	1,4980	15,46	0,201
28	3,87	14,68	4,48	19,16	1,4940	17,00	0,313
29	3,71	18,95	5,98	24,93	1,4915	18,00	0,1865
30	3,70	21,14	6,47	27,60	1,4900	18,60	0,295
31	3,63	25,80	5,46	31,26	1,4920	17,80	0,284
32	3,79	22,87	6,96	29,83	1,4897	18,64	0,8935
33	3,795	20,39	6,71	17,41	1,4950	16,64	0,1744
34	3,81	20,66	6,22	17,46	1,4951	16,6	0,208

Nota: a) não houve quantidade suficiente de amostra para proceder à sua análise

3.2. Composição Mineral

A composição mineral foi determinada por espectrometria de absorção atómica. Seleccionaram-se os 4 componentes minerais maioritários do mel: magnésio, sódio, cálcio e ferro.

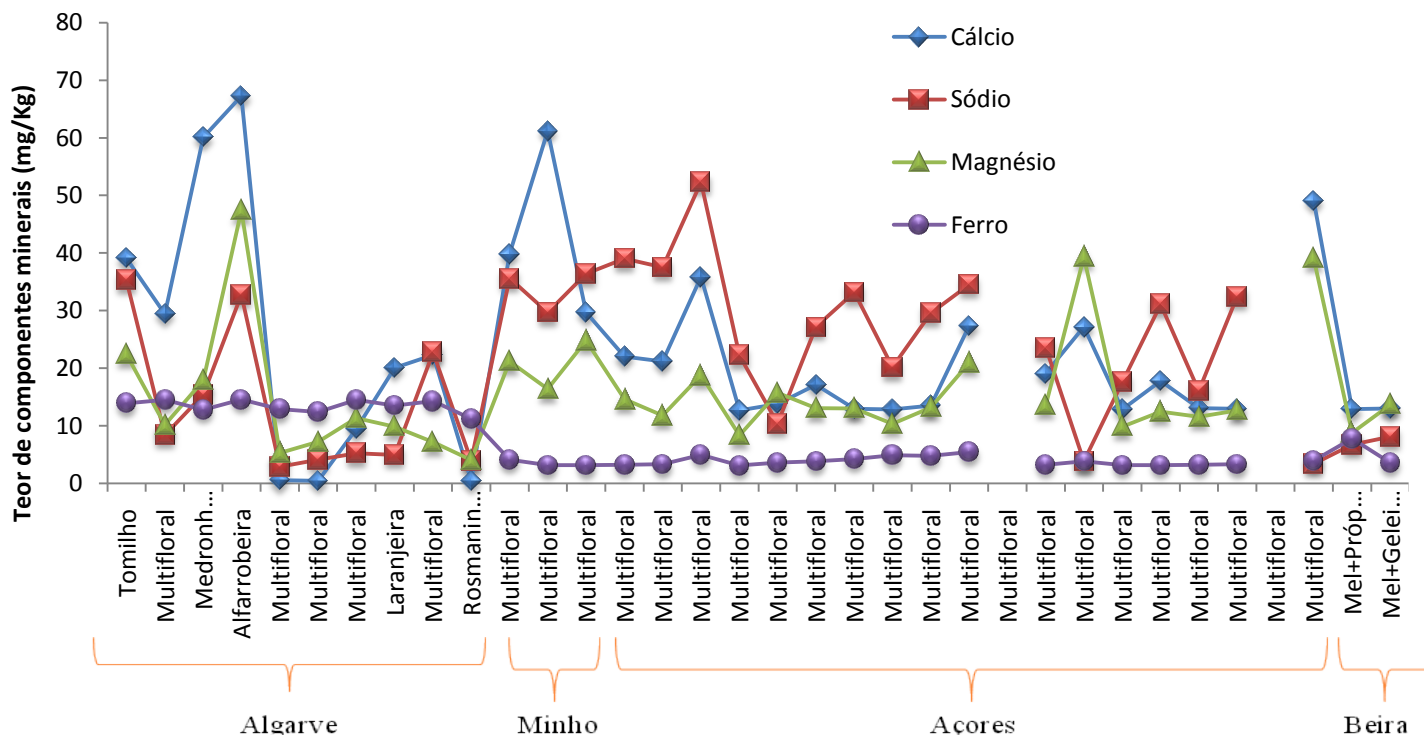


Figura 1 - Composição mineral maioritária das amostras estudadas

Foi também efectuada a determinação de zinco, alumínio, cádmio, cobre e níquel, no entanto, constatou-se que estes elementos estavam presentes abaixo do limite de detecção da técnica. Analisando os resultados através do teste de T verifica-se que não existem diferenças estatisticamente significativas entre os méis monoflorais e multiflorais ($p=0,095$), uma vez que o valor está acima de 0,05.

3.3. DPPH' e Folin

Após a aplicação do método verificou-se que os valores da percentagem de inibição do radical DPPH' variaram entre 5,8 e 58,1 % (média de $25,97 \pm 15,48$ %). A maior inibição do radical DPPH' foi obtida para os méis de medronheiro e alfarrobeira (Algarve), bem como eucalipto e urze (Minho). Os méis dos Açores apresentaram

valores baixos de inibição do DPPH', excepto uma com um valor superior a 40 %. Utilizando o teste de T do SPSS® 17.0 verificou-se que não existem diferenças estatisticamente significativas entre méis monoflorais e méis multiflorais ($p=0,135$), pois o valor obtido foi acima de 0,05.

Em relação à quantificação de compostos fenólicos pelo método de Folin obtiveram-se valores equivalentes de ácido gálico entre 77,38 e 1368,16 mg/kg. As amostras apresentam um valor médio de equivalentes de ácido gálico de $432,49 \pm 366,406$ mg/kg. Encontraram-se diferenças estatisticamente significativas, usando o teste de T, pois o valor encontrado está abaixo de 0,05, ($p=0,004$) entre méis monoflorais e méis multiflorais.

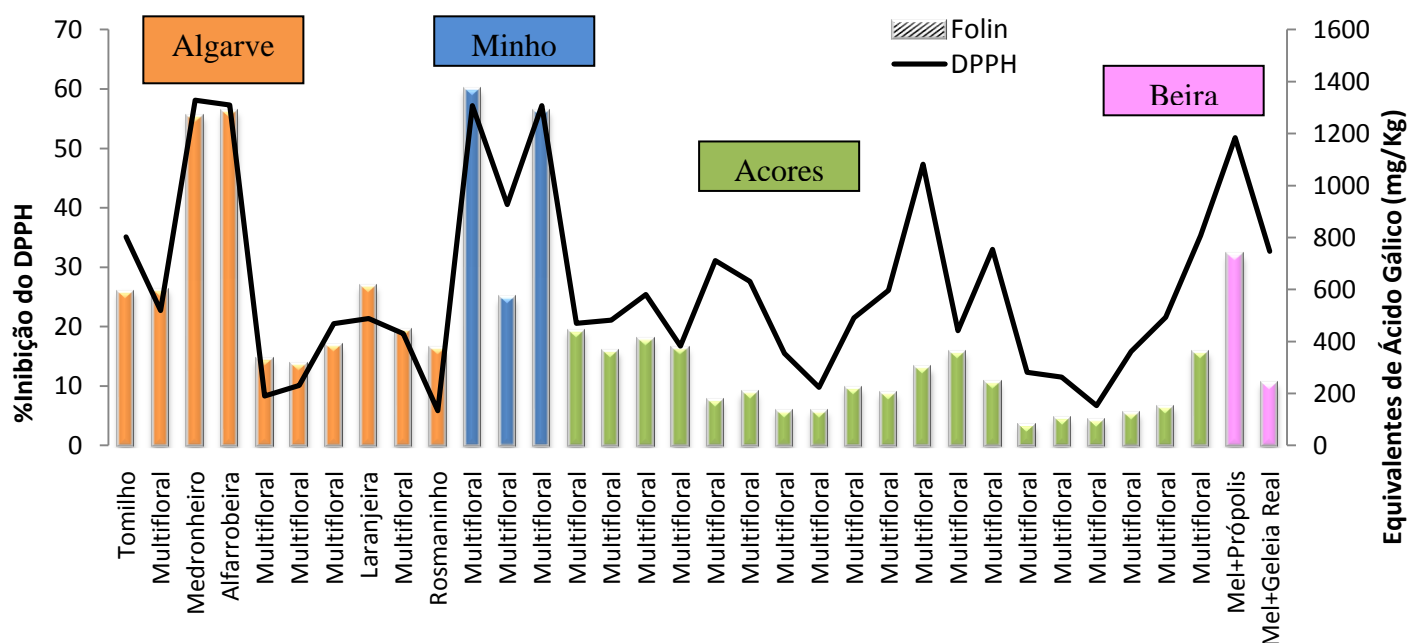


Figura 2 - Inibição do radical DPPH' e Folin

3.4. FRAP

As amostras de mel apresentaram valores de actividade de redução férrica expressa em equivalentes de FeSO_4 entre 197,58 e 2646,01 mg/kg (média de $765,43 \pm 618,19$ mg/kg). Os valores mais elevados obtiveram-se para méisdo Algarve (medronheiro e alfarrobeira) e do Minho (urze e eucalipto). Encontraram-se diferenças estatisticamente significativas ($p=0,007$) entre méis monoflorais e multiflorais, uma vez que o valor obtido foi abaixo de 0,05).

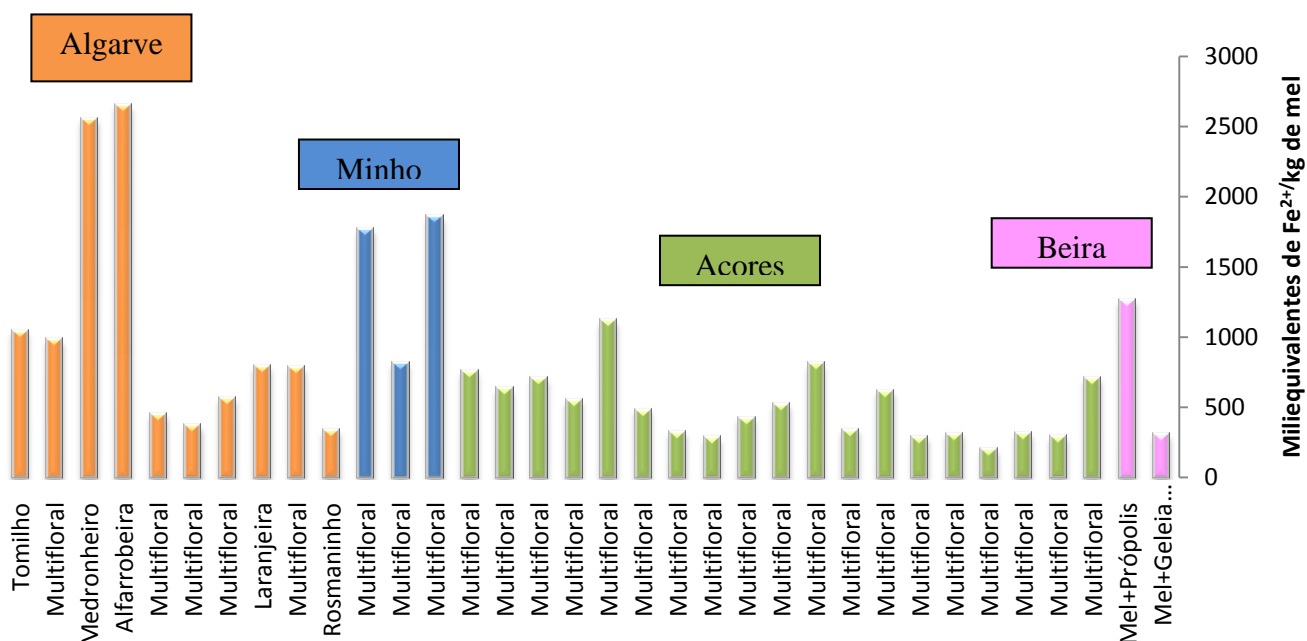


Figura 3 - Teste de FRAP em mg de FeSO_4 /kg de mel

De uma forma geral observou-se uma actividade antioxidante maior, bem como um maior teor de compostos fenólicos para os méis de alfarrobeira e medronheiro (Algarve), urze e eucalipto (Minho), mesmo quando comparados com méis comerciais com aditivos antioxidantes como o própolis ou a geleia real. Estes resultados indicam que os méis acima referidos têm uma qualidade nutracêutica importante, provavelmente devida a um elevado conteúdo de antioxidantes fenólicos, o que lhes confere interesse no combate ao “stress oxidativo”.

Estes méis com maior actividade antioxidante são também aqueles que apresentam maior teor de minerais com valores na ordem dos mg/kg para cálcio, magnésio, sódio e ferro, pelo que têm valor nutritivo relativamente a estes elementos.

3.5. Correlações

Recorrendo ao programa SPSS® 17.0 compararam-se os valores obtidos para todos os parâmetros avaliados, através de uma análise de coeficientes de correlação de Pearson (P).

Obtiveram-se correlações positivas fortes entre DPPH^{*} e FRAP (P=0,844), Folin e FRAP (P=0,918) o que confirma que são provavelmente os compostos fenólicos determinados pelo método de Folin os principais responsáveis pela actividade antiradicalar relativa ao DPPH^{*} e pela actividade redutora férrica.

A acidez total apresenta também uma correlação positiva forte (P=0,978) com a acidez livre, o que é expectável pois a primeira é calculada a partir da segunda que tem um maior contributo do que a acidez lactónica.

O somatório de componentes minerais principais está fortemente correlacionado com o teor de cálcio (P= 0,888), pois este é o componente mineral com concentração mais elevada entre os quatro considerados.

Observaram-se boas correlações positivas (coeficientes de Pearson entre 0,5 e 0,8) entre parâmetros físico-químicos como a acidez total e livre ou o pH, tanto com parâmetros de actividade antioxidante como Folin ou FRAP, como com parâmetros de composição mineral. Este resultado indica que os vários parâmetros de qualidade estudados são influenciados de forma análoga pela origem botânica e geográfica do mel.

4. Conclusão

Este trabalho abordou diversos parâmetros de avaliação do mel, nas suas propriedades físico-químicas, alimentares e nutracêuticas.

Os resultados obtidos evidenciam que este alimento apesar de constituído maioritariamente por açúcares, contém uma variedade de compostos bioactivos que lhe confere propriedades funcionais, mais especificamente a actividade antioxidante.

Também a nível mineral o mel apresenta teores de elementos como cálcio ou magnésio com relevância nutricional ao contrário de outros suplementos alimentares adoçantes.

Por fim verificou-se que a composição do mel e portanto as suas propriedades variam substancialmente com as suas origens botânicas e geográficas pelo que estas devem ser tidas em consideração na avaliação da qualidade deste alimento.

Bibliografia

2001/100/CE, D. (2002). Directiva 2001/110/CE do conselho de 20 de Dezembro de 2001 relativa ao mel. *Jornal oficial das Comunidades Europeias*, 47-52.

Official Methods of Analysis (1990), *Association of Official Analytical Chemists*, 5ª Edição

Al-Mamary, M., Al-Meerri, A., Al-Habori, M. (2002). Antioxidant Activities and Total Phenolics of Different Types of Honey. *Nutrition Research*, **22**, 1041-1047.

Bertoncelj, J., Dobersek, U., Jamnik, M., Golob, T. (2007). Evaluation of the Phenolic Content, Antioxidant Activity and Colour of Slovenian Honey. *Food Chemistry*, **105**, 822-828.

Bogdanov, D., Jurendic, T., Sieber, R., Gall, a. P. (2008). Honey for Nutrition and Health: A Review. *American Journal of the College of Nutrition*, **27**, 677-689.

Bogdanov, S. (2011). Honey as Nutrient and Functional Food: A Review. *Bee Product Science* , **33**.

Estevinho, L., Pereira, A. P., Moreira, L., Dias, L. G., Pereira, E. (2008). Antioxidante and Antimicrobial Effects of Phenolic Compounds Extracts of Northeast Portugal Honey. *Food and Chemical Toxicology*, **46**, 3774-3779.

Ferreira, I., Aires, E., Barreira, J. C., Estevinho, L. M. (2009). Antioxidant Activity of Portuguese Honey Samples: Different Contributions of the Entire Honey and Phenolic Extract. *Food Chemistry*, **114**, 1438-1443.

Finola, M. S., Lasagno, M. C., Mario, J. M. (2007). Microbiological and Chemical Characterization of Honeys from Central Argentina. *Food Chemistry*, **100**, 1649–1653.

FNAP. (Abril de 2007). *Programa Apícola Nacional 2008-2010*. Obtido em 22 de 04 de 2011, de Federação Nacional dos Apicultores de Portugal: http://www.fnap.pt/gestor/doc_up/documento_cnt_papicula_48.pdf

Kirnpal-Kaur, B. S., Tan, H.-T., Boukraa, L., Gan, S.-H. (2011). Different Solid Phase Extraction Fractions of Tualang (*Koompassia excelsa*) Honey Demonstrated Diverse Antibacterial Properties Against Wound and Enteric Bacteria. *Journal of ApiProduct and ApiMedical Science*, **3**, 59 - 65.

Kreider, R. B., Rasmussen, C. L., Kerksick, C. (2002). Honey: An Alternative Sports Gel. *National Strength&Conditioning Association*, **24** (1), 50-51.

Kucuk, M., Kolayl, S., Karaoglu, S., Ulusoy, E., Baltacı, C., Candan, F. (2007). Biological Activities and Chemical Composition of Three honeys of Different Types from Anatolia. *Food Chemistry*, **100**, 526–534.

Mcinerney, R. J. (1990). *Journal of the Royal Society of Medicine*. **83**, 127.

Morris, J. B. (2002). Food, Industrial, Nutraceutical, and Pharmaceutical Uses of Sesame Genetic Resources. 153–156.

Mundo, M. A., Padilla-Zakour, O. I., Worobo, R. W. (2004). Growth Inhibition of Foodborn Pathogens and Food Spoilage Organism by Select Raw Honeys. *International Journal of Food Microbiology*, **97**, 1-8.

Qualidade de produtos apícolas portuguesas e a sua utilização na composição de alimentos - Licenciatura em Ciências da Nutrição

Ramos, A. (2010). *Tese Final de Mestrado*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Sato, T., Miyata, G. (2000). The nutraceutical benefit, part iii: honey. **16**, 468–469 .

Silva, L. R., Videira, R., Monteiro, A., Valentão, P., & Andrade, P. (2009). Honey from Luso Region (Portugal): Physicochemical Characteristics and Mineral Contents. *Microchemical Journal*, **93**, 73-77.

Simon, A, Sofka, K, Wiszniewsky G, Blaser ,G, Bode, U, Fleischhack, G, (2005) Wound Care With Antibacterial Honey (Medihoney) in Pediatric Hematology-oncology, *Support Care Cancer* **14** (1), pp. 91-97.

Snowdon, J. A., & Cliver, D. O. (1996). Microorganisms in honey. *International Journal of Food Microbiology*, **31**, 1-26.