

DETERMINAÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA E SUA INFLUÊNCIA NA QUALIDADE DE MÉIS BRASILEIROS

**BRUNA BÖHMER¹; FRANCINE MANHAGO BUENO COSTA²; FÁBIO CHAVES²;
JESSICA FERNANDA HOFFMANN²; RUI ZAMBIAZI³**

*¹ Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciência Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos,
Curso de Química de Alimentos- bruna_bohmer@yahoo.com.br*

*² Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial- Programa
de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos-francinembueno@yahoo.com.br*

³ Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciência Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos-zambiazi@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O mel é conhecido como sendo a única forma concentrada de açúcar disponível em todo o mundo, é considerado o produto apícola de maior facilidade de exploração e comercialização por ser utilizado em diversas indústrias, sejam elas, farmacêuticas, cosméticas e de alimentos.

O mel é um produto natural produzido principalmente a partir do néctar secretado por plantas com flores, coletado, processado e transformado pelas abelhas (*Apis mellifera*), naturalmente contém muitas substâncias, além de grãos de pólen, que são recolhidos a partir de um amplo espectro de flores, resultando em méis com diferentes cores, aromas e sabores. A composição do mel é variável e depende de alguns fatores da natureza ou do homem, como, diferentes floradas, genética de abelhas, clima, solo, manejo, processamento, armazenamento e comercialização (Alves et al., 2005; Blasa et al. 2006).

A quantidade de 5-hidroximetilfurfuraldeído (HMF) presente em mel fresco é inexistente ou muito pequena. A sua formação é ocasionada somente quando o produto é sujeito a longos períodos de armazenamento, submetidos a temperaturas elevadas ou a adulterações como a adição de xarope de açúcar invertido (Ajlouni & Sujirapinyokul, 2010; Kowaski, 2013)

A cristalização do mel durante o armazenamento é um problema tecnológico comum, e isso ocorre devido à elevada concentração de açúcares simples. O mel sólido não é bem aceito pelo mercado consumidor, de modo que muitas vezes torna-se necessário o aquecimento do produto a fim de liquefazê-lo novamente.

O Codex Alimentarius (2001) e Comissão Internacional de mel (2002) definiram como a concentração máxima de HMF permitida um valor equivalente a 40 mg.kg⁻¹ de mel a partir de regiões não tropicais e 80 mg.kg⁻¹ de mel a partir de regiões tropicais. Já a legislação brasileira preconiza valores de HMF de 60 mg.kg⁻¹ (BRASIL, 2000). Valores muito elevados (> 500 mg.kg⁻¹) de HMF são característicos de adulteração com xarope de açúcar invertido. Portanto, o HMF é considerado pelos órgãos fiscalizadores um importante meio de verificar a qualidade de méis comercializados.

2. METODOLOGIA

Um total de seis amostras de méis comerciais de diferentes origens botânicas e geográficas (Tabela 1), decorrentes de um delineamento inteiramente casualizado foram analisadas. As amostras eram provenientes três estados brasileiros, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Rio de Janeiro. Todas as amostras foram mantidas sob temperatura de refrigeração (ao redor de 5°C), em frascos estériles e na ausência de luminosidade.

Tabela 1. Amostras de méis com os respectivos dados de origem geográfica, botânica e data de coleta

Amostras	Cidade	Estado	Tipo	Data de coleta
M1	Bagé	RS	eucalipto	05/2013
M2	Pelotas	RS	eucalipto e butiá	12/2013
M3	Florianópolis	SC	composto (hortelã)	03/2013
M4	São Joaquim	SC	maçã	10/2013
M5	Nova Friburgo	RJ	silvestre	12/2013
M6	Teresópolis	RJ	silvestre	04/2013

*M (méis);

Na etapa de preparação da amostra, 5 g de mel foi diluído em balão volumétrico de 25 mL com água ultrapura (Milli-Q). Posteriormente, alíquotas das amostras foram filtradas em filtros 45 mm e injetadas diretamente no equipamento.

A separação foi realizada usando um sistema cromatográfico UFC SHIMADZU®, Modelo LC-20 da Shimadzu, acoplado a um detector de fotodiodo (DAD). A separação do analito foi realizada utilizando-se uma coluna de fase reversa Eclipse XDB-C18 (150 mm x 4,6 mm x 5µM). As fases móveis usadas foram água e ácido fórmico (pH2,6) e metanol. O volume de amostra injetada foi de 15 µL, a qual foi submetida a um gradiente de eluição, onde aos 5 min - 2% B; 10 min - 12% B.

Foram feitas soluções padrão seriadas de HMF (0,625-20 µg /mL) em água ultra pura a fim de gerar um curva de calibração a 280 nm.

Todas as determinações analíticas foram realizadas em triplicata e os resultados submetidos à análise de variância. Para comparação das médias foi utilizado o teste de Tukey, adotando-se o nível de significância de 5%, segundo os procedimentos do Statistical Analyses System (SAS, 1999).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, pode-se verificar que a metade das amostras analisadas excediam o limite proposto pela legislação brasileira de 60 mg.kg⁻¹. Provavelmente esses resultados sejam devido à adulteração pela adição de xarope invertido e ou superaquecimento por tempo prolongado, afinal os teores observados nas amostras catarinenses estavam oito vezes acima do preconizado pela ANVISA.

Diferentemente do que se pensava, nessas amostras analisadas, o envelhecimento do mel não contribuiu para o aumento em teores de HMF, onde inclusive méis mais antigos como M1, apresentou o teor mais baixo do composto estudado. Quando comparado a qualidade dos méis brasileiros, o mês do Rio

Grande do Sul estiverem bem abaixo do limite da legislação, os do Rio de Janeiro ficaram no limite e os provenientes de Santa Catarina excederam.

Esse resultado é ainda mais surpreendente se pensarmos que no Rio Grande Sul, o clima é mais frio, portanto o mel cristaliza mais rápido, o que podia, de certa forma influenciar em um super aquecimento do mel com o intuito de torna-lo viscoso antes da sua comercialização.

Fallico et al., (2004) relataram que mesmo submetendo o mel de eucalipto a temperaturas de 70°C C não era possível detectar quantidades de HMF nas primeiras 24 h de aquecimento, o que pode estar relacionado com a maior estabilidade desses méis mesmo após longos períodos de armazenamento, como o observado aqui nas amostras M1 e M2, ambas de origem de eucalipto.

Tabela 2. Teor de hidroximetilfurfural em méis provenientes do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Rio de Janeiro.

Amostras	HMF mg.kg ⁻¹
M1	4,53e
M2	5,98e
M3	483,15a
M4	436,2b
M5	51,86d
M6	82,43c

*Amostras M1 (Bagé-RS) ; M2 (Pelotas-RS); M3 (Florianópolis-SC); M4 (São Joaquim -SC), M5 (Nova Friburgo, RJ), M6 (Teresópolis-RS). Médias acompanhadas por letra diferente, deferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

4. CONCLUSÕES

Metade dos méis estudados apresentaram teores de HMF dentro padrões de qualidade exigidos pela legislação brasileira, sendo os méis de eucalipto provenientes do estado do Rio Grande do Sul aqueles que apresentaram quantidades mais baixas de 5-hidroximetilfurfuraldeído, mesmo com quase dois anos de armazenamento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJLOUNI , S., SUJIRAPINYOKUL, P.(2010) Hydroxymethylfurfuraldehyde and amylase contents in Australian honey. *Food Chemistry*, 119 1000–1005.
- ALVES, O.M.R.; CARVALHO, L.A.C.; SOUZA, A.B.; SODRÉ, S.G.; MARCHINI, C.L. (2005).Características Físico-Químicas de Amostras de Mel de Melipona mandacaia SMITH (Hymenoptera: Apidae). Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos, versão online; Campinas. p. 644 – 650. Acessado em 20 de Maio de 2015. Online. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/cta/v25n4/27630.pdf>
- BLASA, M., CANDIRACCO, M., ACCORSI, A., PIACENTINI, M.P., ALBERTINI, M.C., PIATTI, E.(2006). Raw Millefiori honey is packed full of antioxidants. *Food Chemistry*, 97, pp. 217–222.
- Codex Alimentarius Commission. (2001). Revised codex standard for honey. Codex Standard 12-1981. Rome: FAO and WHO.
- International Honey Commission. (2002). Harmonized methods of the international honey commission. Liebefeld, Switzerland: Swiss Bee Research Centre. Acessado em 26 de Maio de 2015. Online. Disponível em <http://www.bee-hexagon.net/>
- KOWALSKI , S. (2013). Changes of antioxidant activity and formation of 5-hydroxymethylfurfural in honey during thermal and microwave processing Stanisław. *Food Chemistry*, 141, 1378–1382.