

ÁCIDOS FENÓLICOS EM MÉIS DE DIFERENTES LOCALIDADES

BRUNA BÖHMER¹; FRANCINE MANHAGO BUENO COSTA¹; SUZANA TREPTOW²; JESSICA FERNANDA HOFFMAN¹; FÁBIO CLASEN CHAVES¹; RUI CARLOS ZAMBIAZI³

1 Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial- Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos- bruna_bohmer@yahoo.com.br; francinembueno@yahoo.com.br; jessicafh91@hotmail.com; fabio.chaves@ufpel.edu.br

2 Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciência Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Curso de Tecnologia de Alimentos- suh_treptow@hotmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

Os méis apresentam composição variada e contém enzimas, aminoácidos, ácidos orgânicos, açúcares, minerais e compostos bioativos incluindo compostos fenólicos (AZEREDO et al., 2003; KUÇUK et al., 2007). A presença de compostos bioativos na sua composição propicia propriedades terapêuticas bastante valorizadas na medicina popular (OLIVEIRA et al., 2012).

Os compostos fenólicos abrangem um grupo heterogêneo de metabólitos especializados caracterizados por possuir em sua estrutura pelo menos uma hidroxila ligada a um anel aromático (KARAKAYA, 2004). Os ácidos fenólicos são amplamente distribuídos na natureza e podem ser derivados do ácido benzóico (*p*-hidroxibenzoíco, vanílico e siringíco) ou do ácido cinâmico (caféico, ferúlico, *p*-cumárico e sinápico) (MARTINS et al., 2011). São compostos com potencial antioxidante, com capacidade de reduzir o estresse oxidativo e suas consequências no organismo humano (SHAHIDI, 2004).

Devido à baixa disponibilidade de mel no mercado mundial, países como o Brasil, tendem a alavancar as suas exportações, impulsionados por essa demanda cada vez maior. Os compostos fenólicos presentes nos méis, dependem da origem do pólen e são considerados marcadores de florada.

Por fim, a proposta desse trabalho foi contribuir para caracterização do potencial fenólico de méis de diferentes origens.

2. METODOLOGIA

Oito amostras de méis comerciais de diferentes origens botânicas e geográficas (Tabela 1) foram analisadas. As amostras foram mantidas sob refrigeração (4°C), em frascos estéreis e na ausência de luminosidade.

Os ácidos fenólicos totais foram quantificados de acordo com o método descrito por Mazza et al. (1999), sendo a absorbância verificada a 320 nm. Uma curva de calibração foi construída utilizando ácido cafeico em solução alcoólica (0 a 0,8mg.mL⁻¹; R² = 0,9992), e os resultados foram expressos em miligramas de ácido caféico por cem gramas de mel (AC mg.100g⁻¹).

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

Amostras	País	Cidade	Tipo
M1	China	Dahlian	<i>Osmanthus yunnanensis</i>
M2	Holanda	Amsterdam	silvestre
M3	Uruguai	Rivera	palma
M4	Tailandia	Pattaya	logan
M5	Brasil	Embu-guaçu	silvestre
M6	Brasil	Nova Friburgo	silvestre
M7	Brasil	São Joaquim	maçã
M8	Brasil	Santo Antônio da Patrulha	silvestre

*M (mel) – Tipo definido conforme informado no rótulo do produto.

A determinação de ácidos fenólicos individuais foi realizada conforme método de Baltrusaitė et al. (2007). Para a identificação e quantificação de seis padrões de ácidos fenólicos foi usada a extração em fase sólida (EFS) em conjunto com cromatografia líquida de alta eficiência (UFLC Shimadzu®, acoplado a um detector por arranjo de diodos). Foram monitorados dois comprimentos de onda específicos, 280nm (ácidos gálico, hidroxibenzoico, siringico) e 320 nm (ácidos cafeico, cumárico e ferulico). Foi utilizada uma coluna de fase reversa Eclipse XDB-C18 (150 mm x 4,6 mm x 5µM; Agilent) e sistema de injeção automática com volume de 15 µL. As fases móveis usadas foram água e ácido fórmico (A; pH 2,6) e metanol (B). 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

O método espectrofotométrico utilizado no presente estudo foi adaptado do utilizado para a determinação de ácidos fenólicos em vinhos (Mazza et al., 1999). Assim como o vinho, o mel também possui um valor agregado de acordo com a sua composição bioativa e determinações que forneçam uma estimativa desses compostos são necessárias como análise de rotina em laboratórios de controle de qualidade.

Os méis analisados por espectrofotometria continham teores totais de ácidos fenólicos variando de 17,67 (Brasil, RJ) a 65,47mg.100g⁻¹ (Brasil, RS) (Tabela 2).

Tabela 2. Teor de ácidos fenólicos em méis comerciais

Amostras	Ácidos fenólicos mg CA.100g ⁻¹ de mel
M1	24,95d
M2	42,69c
M3	18,65d
M4	23,56d
M5	56,58b
M6	17,67d
M7	38,04c
M8	65,47a

Amostras: M1 (China); M2 (Holanda); M3 (Uruguai); M4 (Tailândia), M5 (Brasil-SP), M6 (Brasil-RJ), I (Brasil-SC); M8 (Brasil-RS). Médias acompanhadas por letra diferente diferem entre si pelo teste Tukey ($p<0,05$).

De acordo com os resultados obtidos utilizando a técnica de cromatografia líquida (Tabela 3), o mel silvestre oriundo de São Paulo - Brasil (M5) diferiu dos demais, apresentando o maior somatório de ácidos fenólicos ($57,11 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$), sendo os predominantes para este mel, o cafeico ($24,03 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$) e siríngico ($19,82 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$).

As amostras oriundas da Tailândia (M4) e do Rio de Janeiro (M6) apresentaram o menor somatório de ácidos fenólicos comparados às demais ($1,29 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$ e $1,03 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$, respectivamente) e não diferiram entre si, sendo o ácido *p*-hidroxibenzólico ($0,76 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$) predominante para M4 e o o *p*-cumárico ($0,41 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$) para a M6.

Tabela 3. Teores de ácidos fenólicos individuais ($\text{mg.}100\text{g}^{-1}$) determinados por cromatografia líquida em méis comerciais

Amostras	Ferúlico	Cumárico	Siríngico	Cafeico	Hidroxib.	Gálico	Somatório
M1	5,76b	0,35f	0,43e	0,04e	3,45b	13,77a	23,81c
M2	2,22e	3,76c	14,27b	1,86d	7,18a	5,10b	34,40b
M3	2,75d	6,86a	0,27e	0,70e	2,46bc	5,23b	18,26d
M4	0,02f	nd	nd	nd	0,76de	0,51c	1,29f
M5	6,77a	4,81b	19,82a	24,03a	1,67cd	0,02c	57,11a
M6	0,23f	0,41e	nd	0,38e	nd	0,02c	1,03f
M7	3,45c	2,28d	4,85c	5,49b	1,90cd	2,22c	20,19c
M8	3,75c	1,98d	1,32d	2,93c	nd	nd	9,99e

*Amostras: M1 (China); M2 (Holanda); M3 (Uruguai); M4 (Tailândia), M5 (Brasil-SP), M6 (Brasil-RJ), M7 (Brasil-SC) ; M8 (Brasil-RS). Médias acompanhadas por letras diferentes na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$).**Hidroxib.(ácido *p*-hidrobenzólico). Nd - abaixo do limite de detecção.

Para a maioria das amostras a análise por espectrofotometria indicou teores de ácidos fenólicos totais superiores ao somatório dos ácidos individuais analisados por cromatografia líquida. A diferença é mais marcante para as amostras M4, M6 e M8. Esta diferença sugere que os ácidos fenólicos predominantes nestas amostras são outros que não os analisados neste estudo.

Na amostra oriunda da China (M1) o teor de ácido gálico representou 57.8% do total de ácidos fenólicos analisados. O ácido siríngico representou 41.5% do total de ácidos fenólicos na amostra oriunda da Holanda, para a amostra M3 (Uruguai) o ácido *p*-cumárico representou 37.6%, para M4 (Tailândia) o ácido *p*-hidroxibenzólico representou 58.9%, em M5 (São Paulo) o ácido cafeico representa 42.1%, para M6 (Rio de Janeiro) o ácido cumárico representa 39.8%, para M7 (Santa Catarina) o cafeico representa 22.2%, para M8 (Rio Grande do Sul) o ferúlico representa 37.53% do total. O ácido ferúlico foi único dos ácidos fenólicos avaliados que estava presente em todas as amostras.

4. CONCLUSÕES

Os perfis cromatográficos dos ácidos fenólicos diferiram qualitativamente e quantitativamente nas amostras analisadas. Em cada amostra houve predomínio de ácidos fenólicos distintos o que sugere que estes compostos podem ser considerados marcadores de florada e/ou de origem geográfica. A amostra oriunda de São Paulo se destacou com o maior teor de ácidos fenólicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZEREDO, L.C., AZEREDO, M.A.A., SOUZA, S.R., DUTRA, V.M.L. Protein contents and physicochemical properties in honey samples of *Apis mellifera* of different floral origins. **Food Chemistry**, 80, 249–254, 2003.
- BALTRUSAITYTE, V., VENSKUTONIS, P.R., CEKSTERYT, V. Radical scavenging activity of different floral origin honey and bee bread phenolic extracts. **Food Chemistry**, 101, 502-514, 2007.
- KARAKAYA, S. Bioavailability of phenolic compounds. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.** 44, 453–464, 2004.
- KUÇUK, M., KOLAYLI, S., KARAOGLU, S., ULUSOY, E., BALTAZI, C., CANDAN, F. Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. **Food Chemistry**, 100, 526–534, 2007.
- MAZZA, G., FUKUMOTO, L., DELAQUIS, P., GIRARD, B., EWERT, B., Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet Franc, Merlot, and Pinot Noir wines from British Columbia. **J. Agric. Food Chem.**, 47, 4009-4017, 1999.
- OLIVEIRA, P.S., MULLER, R.C.S., DANTAS, K.G.F., ALVES, C.N.; VASCONCELOS, M.A.M., VENTURIEI, G.C. Ácidos fenólicos, flavonoides e atividade antioxidante em méis de *Melipona fasciculata*, *M. flavolineata* (Apidae, Meliponini) e *Apis mellifera* (Apidae, Apini) da Amazônia. **Química Nova**, 35, 9, 2012.
- SAS Institute Inc. (1999). SAS/STAT User's Guide, Version 8, vol 2. SAS Institute, Inc., Cary, NC.
- SHAHIDI, F. Functional foods: their role in health promotion and disease prevention. **Journal of Food Science**, v.69, n.5, p.146-149, 2004.