

Hidroximetilfurfural em méis de *Apis melifera* Linnaeus (Apoidea: Apidae) armazenados à temperatura ambiente e sob refrigeração, Piauí – Brasil

Hydroxymethylfurfural in "Apis melifera" Linnaeus (Apoidea: Apidae) stored at room temperature and under refrigeration, Piauí - Brasil

MOURA, Sinevaldo Gonçalves^{1*}; SOUZA, Darcet Costa²; MURATORI, Maria Christina Sanches³; ALENCAR, Laurielson Chaves⁴

¹Universidade Federal do Piauí, Campus Cinobelina Elvas, Curso de Zootecnia, Bom Jesus, Piauí, Brasil.

²Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Zootecnia, Teresina, Piauí, Brasil.

³Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Morfofisiologia Veterinária, Curso de Medicina Veterinária, Teresina, Piauí, Brasil.

³Universidade Federal do Piauí, Campus Amilcar Ferreira Sobral, Curso Técnico em Agropecuária, Floriano, Piauí, Brasil.

*Endereço para correspondência: sinevaldo.moura@yahoo.com.br

RESUMO

Avaliou-se a variação da qualidade de méis ao longo do tempo de armazenamento em dois ambientes. O experimento foi realizado em um entreposto de mel da cidade de Teresina-PI, onde foram coletadas amostras de quatro lotes de méis para exportação da safra de 2005 e estocadas em duas condições de armazenamento. Os tratamentos consistiram em: armazém convencional e armazém refrigerado. As temperaturas dos dois ambientes foram registradas diariamente durante o experimento. Foram medidos os teores de Hidroximetilfurfural (HMF) nas amostras em zero, 15; 30; 45; 60; 75 e 90 dias de estocagem. As análises laboratoriais seguiram os métodos preconizados pela legislação brasileira vigente, descrita na Instrução Normativa Nº 11, de 20 de outubro de 2000, do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. A refrigeração foi efetiva na manutenção de temperaturas amenas no depósito aclimatado, pois se mostrou eficiente na redução da velocidade de formação do HMF em relação ao depósito mantido à temperatura ambiente. O teor de HMF nas amostras armazenadas à temperatura ambiente foram 44,78% maiores que os mantidos sob refrigeração.

Palavras-chaves: qualidade de mel, temperatura de estocagem, vida de prateleira

SUMMARY

This research was carried out to evaluate the quality of honeys throughout the storage time in two different environments. The experiment was carried out in a warehouse in the Teresina city, Brazil. The samples were collected from four batches of honey from the 2005 harvest prepared for exportation, and stored under two different conditions, the treatments consisted of: conventional storage and storage under refrigeration. The samples were analyzed for hydroxymethylfurfural (HMF) levels zero, 15; 30; 45; 60; 75 and 90 days of storage and the daily temperature were monitored in both storage environments. Laboratorial analyses were performed according to current Brazilian legislation. Refrigeration was effective in keeping mild temperatures in the acclimated storage, which was efficient in reducing the pace of HMF occurrence, when compared to the storage kept in environment temperature. The HMF content in the samples stored at environmental temperature were 44.78% higher than those kept under refrigeration.

Keywords: honey quality, storage temperature, shelf life

INTRODUÇÃO

A região Nordeste é a segunda produtora nacional, com 38,6% da produção, onde se destaca o estado do Piauí como o quinto maior produtor nacional (IBGE, 2009). A qualidade do mel depende de vários fatores, tais como: origem botânica dos néctares coletados, espécie de abelha, das condições ambientais e do solo, e também, do manejo utilizado pelo apicultor antes e após a colheita do mel (FUJII et al, 2009).

O mel deve satisfazer inúmeros critérios de qualidade e certificações antes da sua comercialização (SILVA et al., 2008). Dentre os indicadores de qualidade do mel, o mais utilizado é o Hidroximetilfurfural (HMF), um processo químico resultante da quebra de açúcares hexoses, tais como glicose e frutose, em meio ácido (ALCÁZAR et al., 2006; NAFEA et al., 2011). A importância de sua detecção no mel tem crescido, uma vez que sua formação está relacionada a méis submetidos a altas temperaturas e durante a estocagem e de suas diferentes composições (CRANE, 1983; BASTOS et al., 2002; RODRIGUES et al., 2005; SPANO et al., 2006, FINOLA et al., 2007; VÁZQUEZ et al., 2008; ABADIO FINCO et al., 2010).

As elevadas temperaturas nos países subtropicais implicam, naturalmente, em valores altos de HMF (AJLOUNI & PURIPAST, 2010). A legislação brasileira (BRASIL, 2000), estabelece 60mg/kg como valor máximo de Hidroximetilfurfural. Contudo, alguns mercados, principalmente os da União Européia, exigem valores em torno de 10mg/kg, o que tem dificultado as exportações do Brasil, em particular dos méis produzidos e processados na região Nordeste, naturalmente,

submetidos a temperaturas médias elevadas (MARCHINI et al., 2005).

Assim, essas exigências por parte dos importadores podem ser vistas como barreira de mercado, uma vez que o *Codex Alimentarius* (2001) estabelece o valor máximo de 80 mg/kg para os méis provenientes de regiões tropicais. A alternativa mais comum indicada para desacelerar o aumento do Hidroximetilfurfural dos méis é a estocagem a baixas temperaturas. Desta forma, objetivou-se neste estudo quantificar as variações do teor de Hidroximetilfurfural em méis de abelhas *Apis mellifera* Linnaeus (Apoidea: Apidae) ao longo do tempo, em ambientes de estocagem com e sem refrigeração.

MATERIAL E MÉTODO

Os ensaios foram conduzidos em um entreposto de mel de Teresina-Piauí, situada a 05° 05' 12" de latitude e 42°48' 42" de longitude. Foram utilizadas para esta avaliação méis de floradas silvestres do estado do Piauí produzido no ano de 2005. As amostras foram coletadas em tambores de produto acabado para exportação (200L) no mês de novembro de 2005, com média 60 dias de extraídos dos favos e estavam estocadas nas condições descritas para o tratamento 1. Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em potes de vidro de 300mL, estocadas em dois armazéns e submetidas às análises laboratoriais a cada 15 dias.

Os tratamentos foram: méis armazenados à temperatura ambiente (MATA), sem refrigeração; méis armazenados sob refrigeração (MAR), com sistema de ar condicionado - com refrigeração. No tratamento 1 as amostras foram estocadas no depósito do

entreposto utilizado para produto acabado destinado ao mercado interno, cujas dimensões são: 11,90m de largura, 11,90m de comprimento, com 7,40m de pé direito. No tratamento 2 as amostras foram estocadas em estrutura semelhante à anterior, utilizada para estocagem de produto acabado. Entretanto, esse depósito tem como diferencial o sistema de refrigeração, que era ligado durante 19 horas diárias e desligado no período de 17h às 22h, por motivos operacionais e de economia da empresa.

Foi realizado o monitoramento das temperaturas diárias, às 09h, por meio de termômetros de máximas e mínimas, instalados nos dois ambientes mediante utilização da fórmula citada por Medeiros (1999):

$$T_{\text{média}} = (T_x + T_n) / 2$$

Em que :

$T_{\text{média}}$ = Temperatura média

T_x = Temperatura máxima

T_n = Temperatura mínima

O experimento foi montado em um delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial com dois tipos de armazéns x sete tempos (de 15 dias) e quatro repetições (lotes de mel). Após a análise de variância, as médias dos resultados foram submetidas ao teste de SNK e análise de regressão a 5 % de significância, segundo os procedimentos do *Statistical Analyses System* (SAS INSTITUTE, 1986).

O parâmetro utilizado para avaliar a qualidade do mel nos ambientes foi o Hidroximetilfurfural. A determinação do HMF foi feita nos méis estocados nos dois armazéns em triplicata a cada 15 dias e seguiu o método preconizado pela legislação brasileira, que se encontra descrito na Instrução Normativa Nº 11 de 20 de outubro de 2000, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2000). O Hidroximetilfurfural foi determinado por meio do método quantitativo, que consiste na verificação

mediante utilização da espectrofotometria a 284 e 336nm, conforme a metodologia do AOAC (1998) nº 980.23.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As temperaturas de armazenamento são fatores preponderantes na preservação da qualidade do mel, e o seu controle imprescindível na manutenção de baixos valores para parâmetros importantes na sua comercialização, principalmente o Hidroximetilfurfural.

As temperaturas médias quinzenais para os méis armazenados sob refrigeração apresentaram diferença média de 5,85°C em relação aos méis armazenados à temperatura ambiente sem refrigeração, o que representa uma redução de 20,64% na temperatura ambiente (Tabela 1). As maiores diferenças entre os tratamentos foram registradas nos períodos iniciais do experimento, que correspondem aos dias mais quentes do ano. Esse fato é confirmado pelos dados do INMET (2006), onde a cidade de Teresina apresenta temperaturas médias para os meses em questão de: 30,90°C (novembro), 29,10°C (dezembro), 28,40°C (janeiro) e 27,80°C (fevereiro).

Observou-se para o parâmetro HMF que houve diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste SNK entre os tratamentos testados (Tabela 2). Ao final do período de estocagem, os méis submetidos ao tratamento sem refrigeração apresentaram teores médios de HMF 44,79% superiores aos com refrigeração. O teor de HMF aumentou 167,16% e 52,67% para os tratamentos sem e com refrigeração, respectivamente. Este comportamento de aumento em função da temperatura se assemelha ao relatado por Melo et al. (2003). Fallico et al. (2004),

Tosi et al. 2004, Vazques et al. (2008) e Freitas et al. (2010), o que confirma a importância da temperatura da formação do HMF colocada por Crane (1983),

que em para cada 10°C aumentado no tratamento térmico do mel, ocorre um aumento na velocidade de formação de HMF de aproximadamente 4,5 vezes.

Tabela 1. Temperaturas médias diárias (°C) registradas nos dois tipos de armazéns no período de novembro de 2005 a fevereiro de 2006, em Teresina, Piauí

Tratamento	Tempo de armazenamento (Dias)						Média
	15	30	45	60	75	90	
MATA*	30,7	28,65	27,72	26,80	28,42	27,72	28,33 ±1,45
MAR	22,25	21,13	22,01	22,90	23,67	22,95	22,48 ±0,89

*MATA = méis armazenados em temperatura ambiente; MAR = méis armazenados sob refrigeração.

Tabela 2. Acréscimo médio no teor de Hidroximetilfurfural (mg/kg¹) em méis, obtidos ao longo do tempo em função da condição de armazenamento em Teresina, Piauí

Tempo de Armazenamento (dias)	T1 (Sem refrigeração)		T2 (Com refrigeração)	
	Valor HMF (MG/kg)	Acréscimo no período	Valor HMF (MG/kg)	Acréscimo no período
Zero	10,84	—	10,84	—
15	13,92	3,10 ^{Aa}	12,10	1,26 ^{Ba}
30	16,97	3,03 ^{Aa}	13,17	1,07 ^{Bb}
45	20,22	3,25 ^{Aa}	14,04	0,87 ^{Bbc}
60	23,47	3,25 ^{Aa}	14,90	0,88 ^{Bbc}
75	26,57	3,10 ^{Aa}	15,78	0,86 ^{Bbc}
90	28,96	2,39 ^{Aa}	16,55	0,77 ^{Bc}
Média	20,14 ^A	3,02 ^{Aa}	13,91 ^B	0,95 ^B

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula e minúscula nas linhas e colunas, respectivamente, não diferem entre si pelo teste SNK (p<0,05).

Desta forma, a velocidade média da reação de formação do Hidroximetilfurfural, proporcionada pela diferença de 5,85°C, nos méis estocados sem refrigeração foi 3,18 vezes maior que os com refrigeração. Os aumentos médios diários observados de Hidroximetilfurfural foram de 0,188mg/kg e 0,059mg/kg para os méis estocados sem e com refrigeração, respectivamente. O comportamento do HMF ao longo do tempo de estocagem apresentou efeito linear com equações de regressão para o armazém convencional $Y=11,645+0,208x$ ($R^2=0,86$) e armazém

refrigerado $Y=11,307+0,064x$ ($R^2=0,87$). Desta forma, ao se estimar por intermédio das equações, para atingir o valor máximo de 60mg/kg nas mesmas condições experimentais, seriam necessários 232 e 761 dias, para o convencional e o refrigerado, respectivamente. Este comportamento para o tratamento convencional corrobora o encontrado por Silva et al. (2009). Assim, para atender a recomendação de dois anos de vida de prateleira, ao se tomar como base o HMF para as condições experimentais,

mesmo ao estocar méis recém colhidos, seria necessário refrigerar.

A correlação entre aumento na concentração de HMF com o aumento no tempo de estocagem do mel sugere perda de qualidade com o envelhecimento e possível risco à saúde dos consumidores (LEMOS et al., 2010), uma vez que, alguns estudos mostram que o HMF está entre as substâncias de risco de citotoxicidade, genotoxicidade e atividade mutagênica (LOUISE et al., 2009).

A refrigeração foi efetiva na redução da velocidade de formação do HMF em relação ao depósito mantido à temperatura ambiente.

A vida de prateleira dos méis armazenados à temperatura ambiente, nas condições experimentais estimada, ao se tomar como base o Hidroximetilfurfural é de aproximadamente um ano.

REFERÊNCIAS

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official Methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. 15th ed. Washington, D.C., 1998.1298p.

ALCÁZAR, A.; JURADO, J.M.; PABLOS, F.A.; GONZÁLEZ, G.; MARTÍN, M.J. HPLC determination of 2-furaldehyde and 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in alcoholic beverages. **Microchemical Journal**, v.82, p.22-28, 2006.

AJLOUNI, S; PURIPAST, S. Hydroxymethylfurfuraldehyde and amylase contents in Australian honey. **Food Chemistry**, v.119, p.1000–1005, 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Instrução Normativa n.11. Regulamento técnico de identidade e qualidade do mel. **Diário Oficial da União**, 23 de outubro de 2000. Seção 1, p.16-17.

BASTOS, D.H.M.; FRANCO, M.R.B.; SILVA, M.A.A. P.; JANZANTTI, N.S.; MARQUES, M.O.M. Composição de voláteis e perfil de aroma e sabor de méis de eucalipto e laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.2, p.122-129, 2002.

CAC. Codex Alimentarius Commission. **Revised codex standard for honey. Rev.2** [2001]. 24th session of the Codex Alimentarius in 2001. Disponível em: <<http://www.codexalimentarius.net/downloadstandards/310/CXSO12e.pdf>> Acesso em: 15 nov. 2010.

CRANE, E. Constituintes e característica do mel. In: CRANE, E. **O livro do mel**. São Paulo: Nobel, 1983. 204p.

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.

FALLICO, B.; ZAPPALA, M.; ARENA, E.; VERZERA A. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. **Food Chemistry**, v.85, p.305-313, 2004.

ABADIO FINCO, F.D.B.; MOURA, L.L.; SILVA, I.G. Propriedades físicas e químicas do mel de *Apis mellifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, n3, p.706-712, 2010.

FREITAS, W.E.S.; AROUCHA, E.M.M.; MENDES, I.B.; OLIVEIRA, V.R.; NUNES, G.H.S. Efeito do tratamento térmico sobre parâmetros físico-químicos do mel da florada de cajueiro. **Revista Verde**, v.5, n.5, p.40 – 45, 2010.

FUJII, I.A.; RODRIGUES, P.R.M.; FERREIRA, M.N. Caracterização físico-química do mel de guaranazeiro (*Paullinia cupana* var. *sorbilis*) em Alta Floresta, Mato Grosso. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal [online]**, v.10, n.3, p 645-653 jul/set, 2009.

IBGE. **Produção da Pecuária Municipal 2009**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 20 out. 2010.

INMET. Dados meteorológicos – Teresina. Centro de Pesquisas Meteorológicas e climáticas aplicadas à agricultura – **Agritempo** - Embrapa Informática Agropecuária. Disponível em: <<http://www.agritempo.gov.br/agroclima/sumario>>. Acesso em: 23 fev. 2006.

LOUISE, J.K.; DURLING, L.F.B.; BJÖRN, E.H. Evaluation of the DNA damaging effect of the heat-induced food toxicant 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in various cell lines with different activities of sulfotransferases. **Food and Chemical Toxicology**, v.47, p.880-884, 2009.

LEMOS, G.S.; SANTOS, J.S.; SANTOS, M.L.P. Validação de método para a determinação de 5-hidroximetilfurfural em mel por cromatografia líquida e sua influência na qualidade do produto. **Química Nova [online]**, v.33, n.8, p.1682-1685, 2010.

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.8-15, 2005.

NAFEA, E.A.; MOSELHY, W.A.; FAWZY, A.M. Does the HMF value affect the antibacterial activity of the Bee Honey?. **Egypt Academic Journal biological Science**, v.4, n.1, p.13-19, 2011.

MEDEIROS, R.M. **Estudo agrometeorológico para o estado do Piauí**. Teresina: Departamento de Hidrometeorologia, 1999. 114p.

MELO, Z.F.N.; DUARTE M.E.M.; MATA, M.E.R.M.C. Estudo das alterações do hidroximetilfurfural e da atividade diastásica em méis de abelha em diferentes condições de Armazenamento. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.5, n.1, p.89-99, 2003.

RODRIGUES, A.E; SILVA, E.M.S.; BESERRA, E.M.F.; RODRIGUES, M.L. Análise físico-química dos méis das abelhas *Apis mellifera* e *Melipona scutellaris* produzidos em duas regiões no Estado da Paraíba. **Ciência Rural**, v.35 n.5, p.1166-1661, 2005.

SILVA, M.B.L.; CHAVES, J.B.P.; MESSAGE, G.; GOMES, J.C.; OLIVEIRA, G.L. Qualidade microbiológica de méis produzidos por pequenos apicultores e de méis de entrepostos registrados no Serviço de Inspeção Federal no Estado de Minas Gerais. **Alimentos e Nutrição**, v.19, n.4, p.417-420, 2008.

SILVA, K.F.N.L.; SANTOS, D.C.;
SILVA, C.T.S.; QUEIROZ, A.J.M.;
LIMAE, A.O.N. estudo do
comportamento do hidroximetilfurfural
(hmf) em méis armazenados em
recipientes de plástico e metal. **Revista
Brasileira de Tecnologia
Agroindustrial**, v.3, n.2, p.75-80, 2009.

SPANO, N.; CASULI, L.;
PANZANELLI, A.; PILO, M.; PIU, P.C.;
SCANU, R.; TAPPARO, A.; SANNA,
G. An RP-HPLC determination of 5-
hydroxymethylfurfural in honey. The
case of strawberry tree honey. **Talanta**,
v.68, n.4, p.1390-1395, 2006.

SAS INSTITUTE. **SAS - Statistical
analysis system: system for linear
models**. Cary, 1986. 211p.

TOSI, E.A.; RÉ, E; LUCERO, H;
BULACIO, L. Effect of honey high-
temperature short-time heating on
parameters related to quality,
crystallisation phenomena and fungal
inhibition. **Lebensm-Wiss. u.-Technol**,
v.37, p.669-678, 2004.

VÁZQUEZ, L.C.; MAROTO, M.C.D.;
VIÑAS, M.A.; GONZÁLEZ, E.L.F.;
PÉREZ-COELLO, M.S. Influence of
Storage Conditions on Chemical
Composition and Sensory Properties of
Citrus Honey. **Journal Agricultural
Food Chemistry**, v.56, p.1999-2006,
2008.

Data de recebimento: 02/05/2011

Data de aprovação: 23/09/2011