



DETERMINAÇÃO DOS TEORES MINERAIS EM AMOSTRAS MÉIS DE ABELHAS DO ESTADO DO PARÁ

RONILSON FREITAS DE SOUZA

Doutorando em Química Orgânica pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará. Docente do Departamento de Ciências Naturais, Campus XIX- UEPA/Salvaterra - Ilha do Marajó.

Contato: ronilson.uepa@hotmail.com

KELSON DO CARMO FREITAS FAIAL

Mestre em Química Analítica pela Universidade Federal do Pará. Pesquisador do Instituto Evandro Chagas-Seção de Meio Ambiente.

Contato: kelson_freitas@yahoo.com.br

JOÃO DA SILVA CARNEIRO

Doutor em Química Orgânica pela Universidade Federal do Pará. Pesquisador do Grupo de pesquisa em Ciências, Educação, Saúde e Meio Ambiente da Universidade do Estado do Pará.

Contato: joaocarneiro@ufpa.br

BRUNA ALMEIDA DA SILVA

Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal do Pará. Docente do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade do Estado do Pará, Campus XIX-UEPA/ Salvaterra - Ilha do Marajó

Contato: bruna_alimentos@yahoo.com.br

DETERMINAÇÃO DOS TEORES MINERAIS EM AMOSTRAS MÉIS DE ABELHAS DO ESTADO DO PARÁ

Ronilson Freitas de Souza
Kelson do Carmo Freitas Faial
João da Silva Carneiro
Bruna Almeida da Silva

RESUMO: Este trabalho avalia a composição mineral dos méis de abelhas produzidos em diferentes municípios do Estado do Pará. O conteúdo mineral nas amostras de méis foi determinado por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma acoplado Indutivamente (ICP-OES). Os valores médios obtidos foram (mg/kg): Al ($1,5 \pm 0,28$), Ba ($1,18 \pm 0,01$), Cr ($0,40 \pm 0,02$), Cu ($2,6 \pm 0,44$), Fe ($2,33 \pm 0,30$), Mn ($3,52 \pm 0,21$), Ni ($4,47 \pm 0,15$), Ti ($0,48 \pm 0,04$), Pb ($0,88 \pm 0,20$), K ($346,80 \pm 20,0$), Ca ($34,55 \pm 1,0$), Mg ($13,47 \pm 1,65$), Na ($53,55 \pm 1,5$), Co ($2,10 \pm 0,23$), Sr ($0,42 \pm 0,06$), Zn ($2,4 \pm 0,16$). Os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Sr, Ti e Zn foram encontrados em todas as amostras. Entretanto, o potássio foi o elemento quantitativamente mais importante, enquanto Ba, Cr, Pb e Sr foram detectados em quantidades traços. Para facilitar a interpretação dos teores dos minerais encontrados, foram utilizadas as técnicas de Análise por Componentes Principais (ACP) e Análise Hierárquica por Agrupamento (AHA).

Palavras chave: Minerais; Mel de Abelha; Espectrometria de emissão.

MINERALS LEVELS DETERMINATION IN SAMPLES OF HONEY BEES IN THE STATE OF PARÁ

ABSTRACT: The following study evaluates the mineral composition of honey derived from bees and produced in different municipalities in the State of Pará. The mineral content founded in the honey samples was determined by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The average values obtained were (mg/kg); Al (1.5 ± 0.28), Ba (1.18 ± 0.01), Cr (0.40 ± 0.02), Cu ($\pm 2.6 0.44$), Fe (2.33 ± 0.30), Mn (3.52 ± 0.21), Ni (4.47 ± 0.15), Ti (0.48 ± 0.04), Pb (0.88 ± 0.20), K (346.80 ± 20.0), Ca (34.55 ± 1.0), Mg (13.47 ± 1.65), Na ($53.55 \pm 1, 5$), Co (2.10 ± 0.23), Sr (0.42 ± 0.06), and Zn (0.16 ± 2.4). The elements Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Sr, Ti and Zn

were found in all samples. However, potassium was the most important quantitative element present since Ba, Cr, Pb and Sr were only detected in trace quantity amounts. Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchic Cluster Analysis (HCA) were used to facilitate the interpretation of the levels of minerals.

Keywords: Minerals, Honey, Emission Spectrometry

INTRODUÇÃO

O teor de cinzas expressa a riqueza do mel em minerais e constitui um parâmetro bastante utilizado nas determinações que visam verificar sua qualidade. Os sais minerais encontrados no mel podem ser modificados por fatores relativos, ao clima, solo, a flora botânica e manuseio do apicultor (SILVA et al., 2009; SAXENA; GAUTAM; SHARMA, 2010). O conteúdo mineral no mel, também, considerado como um critério de qualidade, é um importante índice para avaliar uma possível poluição ambiental e indicar a origem botânica dos méis (SILVA et al., 2009; SAXENA; GAUTAM; SHARMA, 2009). Os minerais influenciam diretamente na coloração do mel, de 0,04% m/m para méis claros até 0,6% m/m para os escuros (MENDES, 2003), porém, a legislação nacional (BRASIL, 2000) estabelece um teor de cinzas no mel de no máximo 0,6% m/m. A legislação internacional (CODEX, 2001) não estabelece valores para este parâmetro.

No resíduo mineral fixo do mel já foram identificados inúmeros elementos químicos, tais como: K, Na, Ca, Mg, Mn, Ti, Co, Fe, Cu, Li, Ni, Pb, Sn, Os, Ba, Ga, Bi, Ag, Au, Ge, Sr, Be, Va, Zn. No entanto, os metais considerados essenciais à dieta humana (K, Na, Ca, Mg, P e S) podem estar presentes no mel em concentrações tais que podem qualificá-lo como boa fonte nutritiva (BULDINI et al., 2001; MENDES, 2003). Por outro lado, o mel contém metais de transição, alguns indesejáveis como os metais pesados, por sua suposta toxicidade, mesmo em concentrações traços, podem está associada à flora botânica, origem geográfica ou com a poluição ambiental da região (BULDINI et al., 2001; MENDES, 2003) ou, até mesmo, no processamento e/ou armazenamento do mel pelo apicultor.

A determinação de espécies metálicas no mel de abelha é feita para garantir a qualidade e sua autenticidade como alimento saudável para o consumo, neste sentido, as concentrações dos metais presentes atuam, principalmente, como um indicador ambiental (MENDES, 2003).

O Estado do Pará é um dos mais promissores Estados da Região para a produção de diferentes tipos de méis no país, incluindo os méis de abelhas indígenas, as quais apresentam

forte adaptação nesta região em virtude das condições climáticas, posição geográfica, diferentes solos e diversidade vegetal.

Comprovadamente o mel é uma mistura de substâncias naturais orgânicas e inorgânicas elaborado pelas abelhas a partir do néctar das flores e/ou de exsudados produzidos pelas plantas (BRASIL, 2000), os quais são coletados e transformados por meio da evaporação da água e ação de enzimas invertase, diastase e glicoseoxidase, entre outras. Dentro destas etapas ressalta-se o aspecto geográfico e climático que influencia na composição química dos méis, o qual está diretamente relacionado com a origem floral (botânica) e o solo, aspectos de processamento e armazenamento, além de poeiras e diversos agentes ambientais (BARONI et al., 2009; BERTONCELJ et al., 2007; GULER et al., 2007). Por estes fatores a caracterização dos diferentes méis torna-se de grande relevância, uma vez que permitirá a orientação técnica para especificação de padrões de qualidade, e assim, evitar a ocorrência de adulterações e contaminações, além de ajudar a classificar o mel ou discriminá-lo através de marcadores químicos.

Diversos trabalhos científicos têm relatado estudos da composição mineral de méis (ERBILIR; ERDOGRUL, 2005; MENDES, 2003; MENDES; BACCAN; CADORE, 2006; SODRÉ et al., 2007) com a finalidade verificar possíveis contaminações por metais pesados e/ou discriminar a origem geográfica, uma vez que a quantidade e a concentração dos metais estão associadas ao solo e flora apícola de cada região. Diante do exposto este trabalho tem como objetivo identificar e quantificar os minerais presentes no mel de abelhas produzidos no Estado do Pará por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma acoplado Indutivamente (ICP OES), visando contribuir para o controle de qualidade e conhecimento químico do mel paraense.

METODOLOGIA

AMOSTRAS DE MÉIS

O estudo foi realizado com dez amostras de méis de abelha produzidos em diferentes municípios do Estado do Pará, sendo três amostras do município de Moju (M1, M2 e M3; coordenadas geográficas (CG): 1°53'05.78"S e 48°45'52.20"O), três amostras de São Miguel do Guamá (M4, M5 e M6; CG: 1°37'39.75"S e 47°26'28.17"O), uma amostra de Irituia (M7; CG: 1°46'28.19"S e 47°26'28.17"O), uma amostra de Ourém (M8; localização: 1°32'51.81"S e 47°06'39.25"O) e duas de Altamira (M9 e M10; CG: 3°10'18.84"S e 52°15'44.47"O). As amostras de méis M1 a M9 são de *Apis mellifera* e M10 de *Melipona rufiventris*.

PREPARO DAS AMOSTRAS: DIGESTÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS FECHADO

Uma massa aproximadamente de 1,0 g de mel foi pesada e em seguida adicionado uma mistura de 2,0 mL de HNO₃ concentrado e 2,0 mL de H₂O₂ a 30% v/v (MENDES; BACCAN; CADORE, 2006). A mistura foi submetida ao programa de aquecimento em forno de micro-ondas fechado (marca Cem/Modelo Mars Xpress) nas condições de operação apresentadas na Tabela 1. A solução resultante foi diluída com água deionizada para 25,0 mL em um balão volumétrico antes de ser analisados por ICP OES.

Tabela 1: Condições de operação para digestão em forno de micro-ondas fechado

Etapas	1	2	3	4	5*
Tempo (min.)	1	2	5	5	20
Potência(W)	248	4	248	400	0

*Ventilação durante 20 min (etapa de resfriamento)

QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS MINERAIS

Os minerais foram analisados por ICP OES (Modelo Vista-MPX CCD simultâneo axial, VARIAN) equipado com um sistema de amostragem automático (SPS-5). As condições de operação e especificações do equipamento estão descritos na Tabela 2. O controle das condições operacionais do ICP OES foi realizado com o software ICP-Expert Vista-Varian.

Tabela 2: As especificações e as condições gerais de operação do ICP OES

CARACTERÍSTICAS	CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS
Radio Frequência do Gerador	40 MHz
Detector	CCD (70908 pixels em arranjos lineares)
Diâmetro Interno do Tubo Central da Tocha	2,3 mm
SISTEMA ÓTICO	
Policromador	Grade de difração echelle + prisma de Dispersão de CaF ₂
Densidade da Grade de Difração	95 linhas mm ⁻¹
Faixa de Comprimentos de Onda	167 – 785 nm
Distancia Focal	400 nm
Fenda de Entrada	Altura = 0,029 mm; Largura = 0,051 mm

**SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE
AMOSTRAS**

Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico

PARAMETROS OPERACIONAIS

Potencia Aplicada	1,0 KW
Tempo de Integração do Sinal	1,0 s
Vazão do Gás do Plasma	15 L/min

Os elementos (minerais) determinados foram: Al (396, 152 nm), Ba (455,403 nm), Cr (267,716 nm), Cu (327,395 nm), Fe (239,562nm), Mn (257,610 nm), Ni (231,604 nm), Ti (336,122 nm), Pb (220,353 nm), K (766,491 nm), Ca (315,887nm), Mg (279,553 nm), Na (588,995 nm), Co (238,892 nm), Sr (421,552 nm) e Zn (213,857nm). Os limites de quantificação dos elementos no ICP OES de cada elemento estão apresentados no quadro 1.

Quadro 1: Limite de quantificação (mg/kg) para Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Na, Pb, Sr, Ti e Zn

Al	0,7	Cr	0,04	Mg	0,3	Pb	0,5
Ba	0,2	Cu	0,1	Mn	0,5	Sr	0,2
Ca	0,9	Fe	0,1	Ni	0,1	Ti	0,2
Co	0,1	K	0,3	Na	0,4	Zn	0,5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TEORES DE MINERAIS NO MEL DE ABELHA

Os resultados da composição mineral (média \pm desvio padrão) das amostras de méis de diferentes Municípios do Estado do Pará são apresentados na Tabela 3.

Um total de 16 elementos foram identificados e quantificados: alumínio (Al), bário (Ba), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), titânio(Ti), chumbo (Pb), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), cobalto (Co), estrôncio (Sr) e zinco (Zn).

As amostras do município de Moju foram as que apresentaram o maior número de elementos químicos em sua composição e maior quantidade, acumulando uma concentração mineral total de 499,08 mg/Kg; 500,03 mg/Kg e 529,46 mg/Kg, para as amostras M1, M2 e M3, respectivamente. Estes resultados estão correlacionados com o teor de cinzas (M1 = $0,28 \pm 0,01\%$, M2 = $0,30 \pm 0,01\%$, M3 = $0,33 \pm 0,02\%$, M4 = $0,12 \pm 0,01\%$, M5 = $0,19 \pm 0,01\%$, M6 = $0,24 \pm 0,02\%$, M7 = $0,21 \pm 0,01\%$, M8 = $0,25 \pm 0,01\%$, M9 = $0,26 \pm 0,02\%$ e M10 = $0,28 \pm 0,06\%$), uma vez que essas amostras apresentaram valores mais elevados que as outras amostras em estudo. Os elementos Al, Fe, Ti, K, Ca, Mg, Na, Sr e Zn foram encontrados em todas as amostras. Estes resultados são semelhantes aos relatados por Baroni et al. (2009) que encontrou os elementos K, Na, Ca, Mg, Fe e Zn em todas as amostras de seu estudo.

O elemento químico quantitativamente majoritário foi o potássio. Este é responsável por 75,17% do conteúdo total de mineral quantificado em méis paraense, com uma concentração média de 346,80 mg/Kg e valor máximo de 409,01 mg/Kg (Tabela 5). Os autores Baroni et al. (2009), Sodr e et al. (2007) e Silva et al. (2009) tamb em apresentaram valores onde o potássio foi o elemento químico mais abundante na composi o mineral dos méis. No entanto, os elementos químicos Ba, Cr, Pb e Sr estão presentes em quantidades baixas, acumulando 0,025%, 0,034%, 0,057% e 0,09% do cont duo de mineral total, respectivamente.

Os elementos Cu, Ni e Zn em todas as amostras apresentaram valores inferiores aos limites máximos estabelecidos pela Legisla o Nacional (Tabela 4), enquanto as amostras M1, M2, M3 e M9 apresentam valores acima do estabelecido na Legisla o Brasileira para o cromo (Cr) (Tabela 4). As amostras de méis da região do Moju (M1, M2 e M3) apresentaram valores para os elementos Cu, Ni e Co e uma amostra da região de São Miguel do Guamá (M6) apresentou valor para o elemento cobre (Cu), de acordo com Baroni et al. (2009), há evidências de que a presença desses metais são indica oes de contamina oes durante o processamento de armazenamento ou transporte, devido   utiliza o de recipientes de a o galvanizado.

Tabela 3: Valores médios (mg/Kg ± desvio padrão da média) dos elementos químicos das 10 amostras de méis.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Al	1,19±0,12	0,71±0,04	2,9±0,15	1,69±0,02	1,07±0,01	1,09±0,02	0,93±0,01	3,34±0,30	0,85±0,02	1,14±0,15
Ba	<LOQ	<LOQ	<LOQ	nd	nd	<LOQ	<LOQ	1,18±0,01	<LOQ	<LOQ
Cr	0,39±0,01	0,83±0,02	0,25±0,001	<LOQ	<LOQ	<LOQ	nd	nd	0,12±0,01	<LOQ
Cu	3,53±0,31	2,08±0,42	3,15±0,29	<LOQ	<LOQ	1,66±0,24	<LOQ	nd	<LOQ	nd
Fe	1,45±0,25	3,76±0,58	3,47±0,31	2,3±0,02	2,18±0,41	2,42±0,56	1,44±0,28	2,35±0,32	3,2±0,55	0,77±0,03
Mn	nd	nd	3,88±0,34	4,22±0,81	3,92±0,76	3,74±0,34	3,57±0,45	3,11±0,02	3,43±0,23	2,29±0,28
Ni	4,6±1,11	4,64±0,89	4,17±0,99	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ti	0,54±0,05	0,51±0,02	0,43±0,02	0,56±0,02	0,44±0,00	0,35±0,02	<LOQ	0,51±0,02	0,40±0,02	0,61±0,01
Pb	0,62±0,03	1,3±0,02	0,72±0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
K	381,9±10,0	387,8±4,9	404±7,02	321,3±5,9	323,3±10,5	327,5±13,5	335,0±8,78	381,9±11,1	409,0±17,9	196,6±4,8
Ca	33,2±1,30	34,14±2,2	35,16±1,9	32,38±0,9	32,9±3,3	33,56±1,5	33,98±2,7	42,88±3,4	34,73±1,0	32,54±1,8
Mg	21,53±2,6	12,21±1,7	12,65±0,9	9,11±0,8	9,73±1,4	9,35±0,8	10,02±1,0	14,87±1,5	11,25±0,7	23,98±0,9
Na	47,43±3,7	48,98±4,9	53,1±2,7	52,59±1,5	50,35±3,8	53,78±2,9	61,51±5,9	61,23±4,0	53,65±2,3	52,89±3,9
Co	1,69±0,08	2,12±0,4	2,5±0,80	nd	nd	<LOQ	<LOQ	<LOQ	nd	nd
Sr	0,69±0,02	0,57±0,03	0,55±0,02	0,25±0,02	0,026±0,00	0,3±0,01	0,32±0,02	0,55±0,03	0,34±0,04	0,55±0,01
Zn	0,32±0,01	0,38±0,02	2,53±0,1	3,27±0,18	2,87±0,26	3,72±0,04	1,35±0,25	1,75±0,05	2,15±0,10	1,5±0,08
Σ	499,08	500,03	529,46	427,67	426,76	437,50	446,71	513,66	519,12	312,67

nd: não detectado (menor que o limite de detecção), LOQ (mg/kg): Limite de quantificação (Ba: 0,2; Cr: 0,04; Cu: 0,1; Ti: 0,2; Co: 0,1).

Tabela 4: Médias dos valores, mínimos e máximos, valores estabelecidos pela legislação brasileira, para os 16 elementos químicos estudados para as amostras de méis das microrregiões do Estado do Pará

Elementos químico	^a Σ	^a Média \pm dp ^b	CV (%)	^a Mínimo	^a Máximo	^a Legislação Brasileira
Al	14,90	1,5 \pm 0,28	60,50	0,715	3,34	*
Ba	1,18	1,18 \pm 0,01	264,4	<LO Q	1,18	*
Cr	1,59	0,24 \pm 0,02	162,3	<LOQ	0,83	< 0,1
Cu	10,42	2,6 \pm 0,44	137,9	<LOQ	3,53	<10,0
Fe	23,34	2,33 \pm 0,30	40,70	0,77	3,76	*
Mn	28,16	3,52 \pm 0,21	56,00	nd	4,22	*
Ni	13,41	4,47 \pm 0,15	161,3	nd	4,64	< 5,0
Ti	4,35	0,48 \pm 0,04	31,20	<LOQ	0,61	*
Pb	2,64	0,88 \pm 0,20	173,9	nd	1,30	*
		346,80 \pm 20,0	18,12			*
K	3468,3			196,6	409	
Ca	345,47	34,55 \pm 1,0	08,90	32,38	42,88	*
Mg	134,70	13,47 \pm 1,65	38,85	9,11	23,98	*
Na	535,52	53,55 \pm 1,50	8,64	47,43	61,51	*
Co	6,31	2,10 \pm 0,23	163,9	<LOQ	2,50	*
Sr	4,15	0,42 \pm 0,06	48,3	0,026	0,69	*
Zn	19,14	2,4 \pm 0,36	57,75	<LOQ	3,72	< 50,0

nd: não detectado; * ausência de limites nas legislações; ^a mg/Kg; ^b Desvio padrão médio (mg/kg); LOQ: (Ba: 0,2; Cr: 0,04; Cu: 0,1; Ti: 0,2; Co: 0,1 e Zn: 0,5).

ANÁLISE MULTIVARIADA (ACP E AHA)

Foram utilizadas duas técnicas estatísticas: análise de componentes principais (ACP) e análise hierárquica de agrupamentos (AHA). O objetivo principal da ACP é obter um número menor de variáveis capaz de conter as informações contidas nas variáveis originais. A ACP explica a estrutura de variância e covariância das variáveis pela construção de combinações lineares das variáveis originais (MINGOTI, 2005), denominadas componentes principais (CP). Estas componentes principais podem ser obtidas a partir da seguinte expressão: $X = P$ versus T ,

onde X é a matriz original dos dados, T é a matriz de “scores” das componentes principais e P é a matriz dos *loadings*, onde os elementos de cada coluna correspondem aos coeficientes das combinações lineares das variáveis.

As componentes principais são combinações lineares das variáveis originais e são obtidas em ordem decrescente de máxima variância de forma que a componente principal 1 (CP1) detém mais informação estatística que a componente principal 2 (CP2), que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 (CP3) e assim sucessivamente. O primeiro componente principal apresenta a maior variância possível dos dados e, por isso, preserva mais informação do sistema (MASSART et al., 1997; MOITA NETO; MOITA, 1998).

Para análise de componentes principais foram utilizadas as 10 amostras de mel do Estado do Pará e 16 os elementos químicos (Tabela 3). Resultados da estimativa de variância (autovalores) são apresentados na Tabela 5, pode observar que as três componentes principais foram responsáveis por explicar 81% da variância total, o primeiro responsável por 42,7%, o segundo, por 20,5% e o terceiro por 17,7% (Tabela 5).

Tabela 5: Estimação da variância (autovalores) e porcentagem proporcional e cumulativa da variância total (%) obtidos por componentes principais, considerando as 10 amostras de mel e 16 elementos químicos (minerais).

Componentes Principais	Autovalores	% proporção	% acumulação
PC1	6,8	42,7	42,7
PC2	3,3	20,5	63,3
PC3	2,8	17,7	81,0

Assim, nota-se no gráfico dos “scores” (Figura 1), que a primeira componente principal (CP1) é a responsável pela separação (discriminação) dos méis da região de Moju dos méis das demais regiões. Verifica-se a formação de um grupo I, com as amostras da região de Moju (M1, M2 e M3); um grupo II com as amostras M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10. Entretanto, a amostra M8 apresentou uma dissimilaridade com o seu grupo.

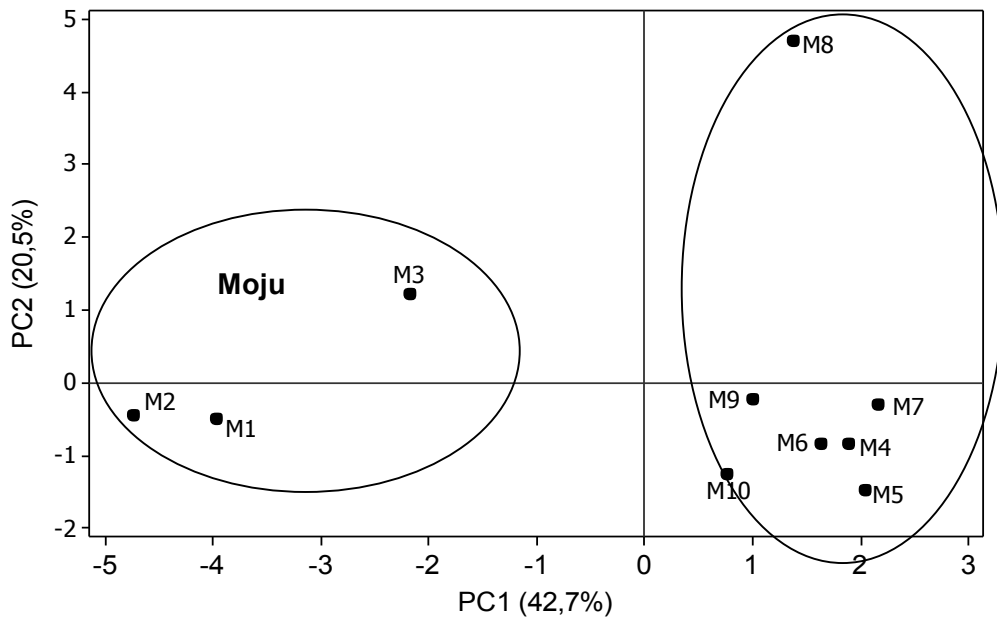


Figura 1: Gráfico dos “scores” (10 amostras de méis)

Observando a sobreposição dos gráficos dos “scores” (Figura 1) e “loadings” (Figura 2) verifica-se que as variáveis mais importantes são cromo, cobre, níquel, chumbo e cobalto e para CP2 são as variáveis alumínio, bário, cálcio e sódio, pois explicam a separação em grupos das amostras de méis de diferentes municípios do Estado do Pará.

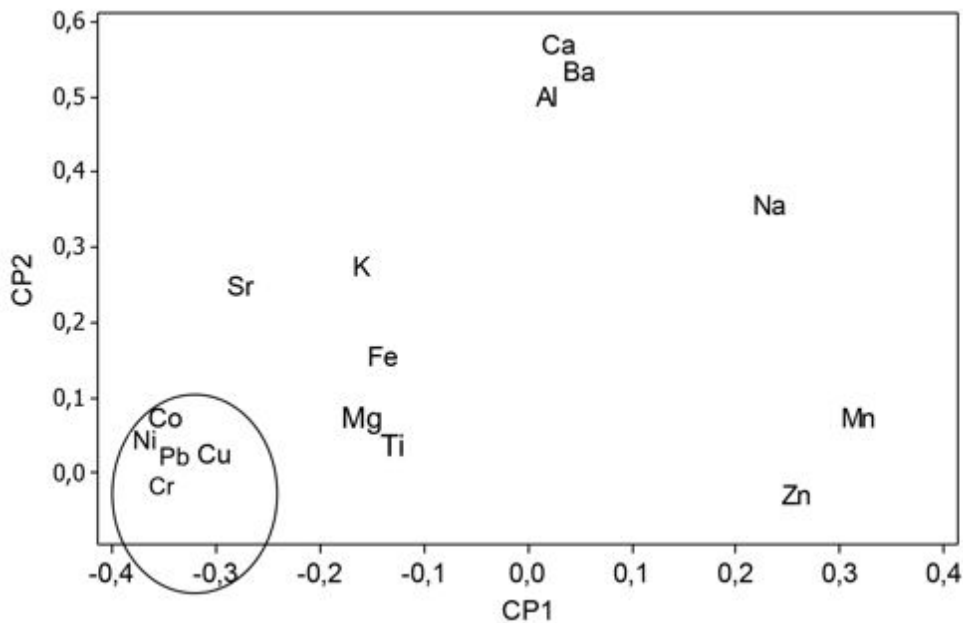


Figura 2: Gráfico dos “Loadings” (16 elementos químicos)

Estas observações obtidas através dos componentes principais são confirmadas através da AHA, esta é uma técnica estatística que objetiva identificar os possíveis agrupamentos (*cluster*) dos elementos de uma matriz em grupos, de forma que os elementos pertencentes a um mesmo grupo sejam similares entre si em relação às variáveis, e os elementos em grupos diferentes sejam heterogêneos às estas mesmas variáveis. Ou seja, AHA possibilita determinar similaridades e dissimilaridades de uma série de dados (MINGOTI, 2005). Para isto, utilizam-se as distâncias entre os elementos da matriz os quais são representados em diagramas conhecidos como dendograma. Há vários métodos de agrupamentos hierárquicos: ligação simples ou vizinho mais próximo (*single linkage*), ligação completa ou vizinho mais distante (*complete linkage*) e média (aritmética ou ponderada) das distâncias (*average linkage*) (MINGOTI, 2005).

Na análise, resumida na Figura 3, observa-se a formação de dois grupos: grupo I (M1, M2 e M3) e grupo II (M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10). Nesta análise de agrupamento verifica-se que a amostra M8 faz parte do grupo II, no entanto, apresenta maior dissimilaridade entre as outras amostras.

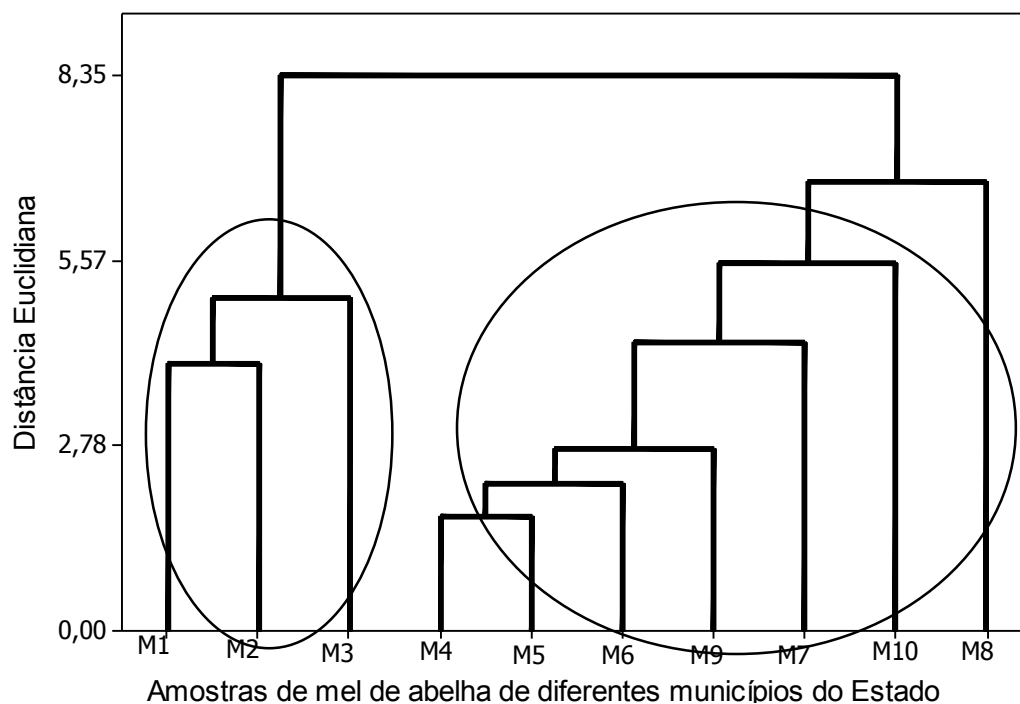


Figura 3: Dendrograma utilizando as distâncias euclidianas das 10 amostras de méis e os 16 elementos químicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os minerais, alumínio, bário, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel, titânio, chumbo, potássio, cálcio, magnésio, sódio, cobalto, estrôncio e zinco foram identificados e quantificados nas amostras de méis paraenses, no entanto, potássio é o mais abundante dos elementos determinados. Nas amostras de méis da região do Moju foram quantificados os minerais cobre, níquel e cobalto, os quais são indicações de contaminações durante o processamento de armazenamento ou transporte. Análise multivariada dos resultados permitiu a visualização da formação de um grupo I, com as amostras da região de Moju (M1, M2 e M3); um grupo II com as amostras M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10. Entretanto, a amostra M8 apresentou uma dissimilaridade com o seu grupo.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D. **Espécies de abelhas (Hymenoptera:Apoidea) e tipificação dos méis por elas produzidas em áreas de Cerrado do município de Pirassununga** - São Paulo. 2002. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo, 2002.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 11, de 20 de outubro de 2000. **Estabelece o regulamento técnico de identidade e qualidade do mel**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 23 out. Seção 1, p.16-17, 2000.
- BULDINI, P. L.; CAVALLI, S.; MEVOLI, A.; SHARMA, J. L.; **Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey**. Food Chemistry. n.4, p.487-495, 2001.
- BARONI, M. V.; ARRUA, C.; NORES, M. L.; FAYÉ, P.; DÍAZ, M. P.; CHIABRANDO, G. A.; WUNDERLIN, D. A. **Composition of honey from Córdoba (Argentina): Assessment of North/South provenance by chemometrics**. Food Chemistry. n.2, p.727-733, 2009.
- BERTONCEL, J. J.; DOBERŠEK, U.; JAMNIK, M.; GOLOB, T. **Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey**. Food Chemistry. n.2, p.822-828, 2007.
- CODEX, Revised Codex Standard for Honey. CODEX STAN 12-1981. **Codex Alimentarius Commission**. FAO/OMS, 2001, 03 de Agosto de 2009. Disponível em http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.do?lang=en. Acesso em 03 de Agosto de 2009.
- ERBILIR, F.; ERDOĞRUL, Ö. **Determination of Heavy Metals in Honey in Kahramanmaraş City**. Turkey Environmental Monitoring and Assessment. p.181-187, 2005.

GULER, A.; BAKAN, A.; NISBET, C.; YAVUZ, O. Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose (*Saccharum officinarum* L.) syrup. *Food Chemistry*. n.3, p.1119–1125, 2007.

LEGISLAÇÃO BRASILEIRA EM VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=22>, acesso em 28 de novembro de 2009.

MENDES, T. M. F. **Determinação de espécies metálicas em mel de abelhas por ICP OES.** (102). 2003. Tese (Doutorado) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

MENDES, T. M. F. F.; BACCAN, N.; CADORE, S. **Sample Treatment Procedures for the Determination of Mineral Constituents in Honey by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*. n.1, p.168-176, 2006.

SILVA, L. R.; VIDEIRA, R.; MONTEIRO, A. P.; VALENTÃO, P.; ANDRADE, P. B. Honey from Luso region (Portugal): **Physicochemical characteristics and mineral contents.** *Microchemical Journal*. n.1, p.73-77, 2009.

SAXENA, S.; GAUTAM, S.; SHARMA, A. **Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys.** *Food Chemistry*. n. 2, p.391-397, 2010.

SODRÉ, G. S.; MARCHINI, L. C.; ZUCCHI, O. L. A. D.; NASCIMENTO-FILHO, V. F.; OTSUK, I. P.; MORETI, A. C. C. C. **Determination of chemical elements in africanized *Apis mellifera* (hymenoptera: apidae) honey samples from the State of Piauí, Brazil.** *Química Nova*, n.4, p 920-924, 2007.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada.** Belo Horizonte: Editora UFMG. 2005.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S.; LEWI, P. J. **Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A.** Elsevier: Amsterdam. p. 867, 1997.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. **Uma introdução à análise exploratória de ados multivariados.** *Química nova*. n.4, p.467-468, 1998.