

# Propriedades físico-químicas de amostras comerciais de mel com própolis do estado de São Paulo

## *Physicochemical properties of commercial samples of honey added with propolis from São Paulo state, Brazil*

Alexandre BERA<sup>1</sup>, Ligia Bicudo de ALMEIDA-MURADIAN<sup>1\*</sup>

### Resumo

O mel contém principalmente açúcares em alta concentração, provenientes do néctar das flores, e a própolis é coletada principalmente das folhas, brotos, exsudatos e resinas das mais variadas espécies botânicas. Tanto a composição química do mel quanto a da própolis podem variar conforme uma série de fatores, que podem estar direta ou indiretamente relacionados com as abelhas e o meio em que vivem. No entanto, esse produto pode sofrer adulterações e/ou problemas relacionados à qualidade ou adição de ingredientes de baixo valor comercial. Na tentativa de detectar esse problema, este trabalho teve como objetivo realizar um estudo de algumas características físico-químicas do mel com própolis, com o intuito de verificar possíveis alterações ou adulterações em amostras comerciais do Estado de São Paulo. Foram adquiridas onze amostras comerciais de mel com própolis e realizadas as análises: umidade, HMF, açúcares redutores, sacarose aparente, proteínas, reações de Fiehe, Lugol e Lund. Os resultados obtidos nas análises das amostras indicaram que todas elas continham mel verdadeiro e que não houve indícios de adulteração do produto com água, amido ou açúcar comercial.

**Palavras-chave:** mel; própolis; análises físico-químicas.

### Abstract

Honey mainly consists of sugars at high concentrations from the nectar of flowers and propolis is formed from plant secretions. The chemical composition of honey and propolis can vary according to some factors, which can be directly or indirectly related with bees and the environment. However, this product can experience adulterations and/or problems related to the quality control or addition of ingredients of lower commercial value. In the attempt to detect this problem, the aim of this work is to verify possible alterations or adulterations in eleven commercial samples of honey added with propolis from São Paulo State, using some physicochemical analysis: moisture, HMF, reducing sugars, apparent sucrose, proteins, Fiehe, Lugol and Lund reactions. The results indicated that all the samples contain real honey and there is no indication of adulteration with water, starch or commercial sugar.

**Keywords:** honey; propolis; physicochemical analysis.

## 1 Introdução

O mel e a própolis são substâncias produzidas pelas abelhas melíferas, principalmente pelas pertencentes ao gênero *Apis*. O mel é produzido a partir do néctar das flores, possuindo um alto valor nutricional. As abelhas utilizam parte desse mel para a própria alimentação e o restante é armazenado em quantidades consideráveis nos favos, para posterior abastecimento da prole num eventual período de escassez<sup>12</sup>.

Já a própolis é coletada principalmente das folhas, brotos, exsudatos e resinas das mais variadas espécies botânicas, sofrendo uma série de modificações, sendo empregada na assepsia de favos, vedação de orifícios para proteção contra o frio no inverno, além de inibir a ação de insetos predadores. A própolis possui uma composição complexa, constituída principalmente por ceras, bálsamos e óleos essenciais de origem vegetal, e tem sido utilizada como um "antibiótico natural" pelo homem, devido a suas propriedades antibacterianas<sup>18,20</sup>. O sabor e odor da própolis são característicos e, às vezes, provocam rejeição em muitos consumidores. Na tentativa de minimizar este problema, novos produtos compostos de mel com própolis foram desenvolvidos e disponibilizados no comércio<sup>22</sup>.

Conhecido desde a antiguidade, o mel sempre atraiu a atenção do homem, principalmente pelas características adoçantes, que o levaram a desenvolver técnicas cada vez mais aprimoradas, com o intuito de induzir uma maior produtividade das abelhas. Porém, no Brasil, a produção ainda não é suficiente para atender à demanda, ocasionando uma maior valorização do produto e fazendo com que este seja alvo de adulteração com ingredientes de baixo valor comercial, tais como açúcar comercial, glicose, melado e solução de açúcar invertido<sup>21</sup>. Não existem análises específicas indicadas para o mel adicionado de própolis, nem legislação específica para esta mistura, porém é possível adequar algumas análises utilizadas para o mel puro, com o intuito de verificar possíveis indícios de adulteração ou utilização de produtos de baixa qualidade na mistura (mel com própolis)<sup>3</sup>.

As análises físico-químicas indicadas pela legislação brasileira para o controle de qualidade do mel puro são: umidade, hidroximetilfurfural (HMF), açúcares redutores, sacarose aparente, cinzas, acidez livre, sólidos insolúveis em água e atividade diastásica<sup>5</sup>.

O teor de umidade é um dos principais parâmetros de análise da qualidade do mel, não sendo tolerado valores acima de 20% para o mel puro, devido à facilidade de desenvolvimento de certos microrganismos responsáveis pela fermentação<sup>9,14,16</sup>. O método mais usado emprega a medida do índice de refração num refratômetro e a conversão para o teor de umidade pelo

Recebido para publicação em 21/11/2005

Aceito para publicação em 24/1/2007 (001641)

<sup>1</sup> Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Lineu Prestes, 580, bloco 14,

Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo - SP, Brasil,

E-mail: ligiabi@usp.br

\*A quem a correspondência deve ser enviada

uso da Tabela de Chataway. O índice de refração depende do material sólido presente na amostra, que varia de acordo com o tipo de mel<sup>16,17</sup>. Muitos fatores estão diretamente relacionados com o teor de umidade, como o sabor, aroma, densidade, cor e a viscosidade do mel, sendo estes parâmetros de maior importância para as análises físico-químicas, estabilidade e conservação do produto<sup>6,9,15</sup>.

O hidroximetilfurfural (HMF) é um indicador da qualidade que auxilia na identificação de um produto fresco quando apresenta baixas concentrações, ou que tenha sido aquecido, estocado em condições inadequadas ou adulterado com xarope de açúcar invertido quando existir em altas concentrações. A reação quantitativa para o HMF utiliza método espectrofotométrico<sup>2,19</sup>. Já o Instituto Adolfo Lutz<sup>7</sup> recomenda a reação de Fiehe para indicar a presença de substâncias produzidas durante o superaquecimento do mel ou adição de xaropes de açúcar.

Para a determinação quantitativa dos açúcares redutores e não redutores (sacarose aparente), é indicado o método titulométrico<sup>5</sup>. O Instituto Adolfo Lutz recomenda a reação de Lugol (qualitativa) para pesquisar a presença de amido e dextrinas no mel<sup>7</sup>.

A presença de albuminóides no mel é realizada qualitativamente pela reação de Lund<sup>7</sup>, e a determinação quantitativa de proteínas no mel pode ser feita pelo método Micro Kjeldahl<sup>1</sup>. Estas reações podem indicar adição de substâncias protéicas ou perdas durante o processamento<sup>8</sup>.

Este trabalho teve por finalidade estudar possíveis alterações em amostras de mel com própolis comercializadas no Estado de São Paulo, por meio das suas propriedades físico-químicas.

## 2 Material e métodos

### 2.1 Material

Foram adquiridas no comércio do Estado de São Paulo onze amostras de mel com própolis, sendo que todas estavam sob supervisão sanitária do Ministério da Agricultura (selos SIF ou SISP). De acordo com informações contidas nos rótulos, as amostras número 1, 2, 3, 4 e 8 declararam conter 2% de própolis. Já as amostras de número 5 e 6 declararam a adição de 5% de própolis, e as amostras 7, 9, 10 e 11 não declararam a quantidade de própolis adicionada.

### 2.2 Métodos

#### *Determinação da umidade*

O método utilizado foi o refratométrico, preconizado pela AOAC (item 969.38B)<sup>1</sup> e pela legislação brasileira para controle de qualidade do mel puro<sup>5</sup>.

#### *Reação de Fiehe*

Esta reação qualitativa baseia-se numa reação colorimétrica cujo resultado positivo exibe uma coloração vermelha<sup>7</sup>.

#### *Determinação quantitativa de hidroximetilfurfural (HMF)*

Com este método determina-se a concentração do hidroximetilfurfural (HMF) por espectrofotometria (284 nm e 336 nm), conforme indicado pela legislação brasileira de mel puro e AOAC (item 980.23)<sup>1,5</sup>.

#### *Reação de Lugol*

Esta reação colorimétrica é qualitativa e foi realizada conforme metodologia indicada pelo Instituto Adolfo Lutz<sup>7</sup>. Considera-se positiva quando a coloração final for violeta ou azul.

#### *Determinação quantitativa de açúcares redutores e não redutores (sacarose aparente)*

Os açúcares redutores e a sacarose aparente foram quantificados por titulometria utilizando-se reagente de Fehling conforme o Codex Alimentarius<sup>10</sup> e legislação brasileira vigente para o mel puro<sup>5</sup>.

#### *Reação de Lund*

Esta reação, baseada na precipitação dos albuminóides do mel pelo ácido tânico, é considerada positiva quando o precipitado variar de 0,6 a 3,0 mL no fundo da proveta e foi realizada conforme metodologia preconizada pelo Instituto Adolfo Lutz<sup>7</sup>.

#### *Reação quantitativa para proteínas (método Micro Kjeldahl)*

Nesta análise, foi determinado o teor de nitrogênio total pelo método de Micro Kjeldahl, utilizando-se o fator 6,25 para conversão deste em proteínas<sup>1</sup>.

## 3 Resultados e discussão

Os resultados de todas as análises físico-químicas estão expressos na Tabela 1.

Todas as amostras apresentaram o teor de umidade adequado em relação às normas brasileiras para o mel puro, com exceção das amostras 8, 9 e 10 que estavam com o teor de umidade um pouco acima do limite máximo. Este fato poderia facilitar o desenvolvimento de microrganismos indesejáveis e fermentação em amostras de mel puro. No caso da adição da própolis ao mel, este pode atuar como um agente conservador do produto devido a suas propriedades antibacterianas<sup>19,21</sup>.

O teor de umidade um pouco elevado encontrado, provavelmente foi devido à adição da própolis no mel, como ocorreu no trabalho de COSTA e PEREIRA<sup>11</sup>, no qual houve um aumento gradativo da umidade conforme a porcentagem de própolis adicionada ao mel aumentava. Nesse trabalho<sup>11</sup>, adições de própolis em concentrações de 5, 10, 15 e 20% em mel que inicialmente continha 19,1% de umidade apresentaram os valores de 20,6, 21,7, 23,6 e 25%, respectivamente.

O mel normalmente apresenta quantidades mínimas de proteínas, que são, na maioria das vezes, provenientes das

**Tabela 1.** Resultado das análises físico-químicas das amostras de mel com própolis.

| Amostra | Umidade (%)         | Proteínas (%)            | HMF                     | Açúcares Redutores     | Sacarose aparente      | Reação de Lugol | Reação de Fiehe | Reação de Lund (mL) |
|---------|---------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| 1       | 17,8 ± 0,0<br>(0,0) | 0,6536 ± 0,13<br>(19,89) | 49,20 ± 2,83<br>(5,75)  | 75,62 ± 0,60<br>(0,79) | 10,22 ± 0,70<br>(6,85) | Neg             | Neg             | 2,0                 |
| 2       | 17,8 ± 0,0<br>(0,0) | 0,6044 ± 0,11<br>(18,20) | 54,73 ± 3,55<br>(6,49)  | 74,59 ± 0,78<br>(1,05) | 2,46 ± 0,27<br>(10,98) | Neg             | Neg             | 1,2                 |
| 3       | 18,2 ± 0,0<br>(0,0) | 0,3379 ± 0,03<br>(8,88)  | 8,89 ± 0,71<br>(7,99)   | 71,84 ± 1,02<br>(1,42) | 2,28 ± 0,72<br>(31,58) | Neg             | Neg             | 1,0                 |
| 4       | 18,6 ± 0,0<br>(0,0) | 0,3571 ± 0,02<br>(5,60)  | 65,56 ± 5,12<br>(7,81)  | 70,32 ± 0,96<br>(1,37) | 3,32 ± 0,49<br>(14,76) | Neg             | Neg             | 1,3                 |
| 5       | 18,2 ± 0,0<br>(0,0) | 0,4754 ± 0,03<br>(6,31)  | 22,63 ± 1,11<br>(4,91)  | 72,71 ± 1,03<br>1,42   | 1,64 ± 0,26<br>(15,85) | Neg             | Neg             | 1,0                 |
| 6       | 18,6 ± 0,0<br>(0,0) | 0,6781 ± 0,13<br>(19,17) | 75,64 ± 7,35<br>(9,72)  | 69,11 ± 0,20<br>(0,29) | 0,94 ± 0,48<br>(51,06) | Neg             | Neg             | 0,5                 |
| 7       | 18,2 ± 0,0<br>(0,0) | 0,6725 ± 0,02<br>(2,97)  | 29,19 ± 1,79<br>(6,13)  | 71,27 ± 0,84<br>1,18   | 4,61 ± 0,0<br>(0,00)   | Neg             | Neg             | 1,0                 |
| 8       | 20,2 ± 0,0<br>(0,0) | 0,7262 ± 0,08<br>(11,02) | 34,40 ± 3,15<br>(9,16)  | 72,82 ± 0,77<br>1,06   | 3,03 ± 0,50<br>(16,50) | Neg             | Neg             | 1,0                 |
| 9       | 20,6 ± 0,0<br>(0,0) | 0,5944 ± 0,03<br>(5,05)  | 26,03 ± 0,89<br>(3,42)  | 72,25 ± 0,35<br>0,48   | 2,96 ± 0,02<br>(0,68)  | Neg             | Neg             | 0,5                 |
| 10      | 20,6 ± 0,0<br>(0,0) | 0,6964 ± 0,07<br>(10,05) | 43,21 ± 2,38<br>(5,51)  | 69,43 ± 0,45<br>0,65   | 2,75 ± 0,03<br>(1,09)  | Neg             | Neg             | 1,0                 |
| 11      | 18,6 ± 0,0<br>(0,0) | 0,7093 ± 0,07<br>(8,83)  | 24,33 ± 2,48<br>(10,19) | 79,27 ± 0,62<br>0,78   | 2,99 ± 0,60<br>(20,07) | Neg             | Neg             | 0,5                 |

Resultados expressos como média ± desvio-padrão, (coeficiente de variação) Neg = resultado negativo.

abelhas e, em casos raros, de algumas espécies de plantas<sup>13</sup>. Os resultados obtidos nas análises de proteínas no mel com própolis indicaram que o teor de proteínas na mistura de mel com própolis também foi baixo, variando desde 0,34% até 0,73% nas amostras 3 e 4, respectivamente. Os valores encontrados após 24 horas na reação de Lund variaram entre 0,5 e 2,0 mL, estando dentro dos valores esperados para o mel puro<sup>7</sup>. Este resultado indica não ter havido adição de substâncias protéicas nem sua perda durante o processamento do produto.

O teste de Fiehe apresentou reação negativa para todas as amostras, não dando indícios de superaquecimento. No entanto, a reação quantitativa para HMF mostrou valores muito variáveis nas amostras de mel com própolis estando as amostras 4 (65,56 mg.kg<sup>-1</sup>) e 6 (75,64 mg.kg<sup>-1</sup>) acima do valor máximo permitido pela legislação brasileira do mel puro, que é de 60 mg de HMF.kg<sup>-1</sup> de mel. O fato de o teste qualitativo ter resultado negativo para todas as amostras indica a necessidade da análise quantitativa.

O valor mínimo de açúcares redutores permitido pela legislação brasileira é 65% para mel de flores e não existem parâmetros de comparação para o mel com própolis. Os valores obtidos para esta análise mostram uma variação entre 69,11%, na amostra n° 6, a 79,27%, na amostra n° 11. Entretanto, todos os resultados obtidos estavam de acordo com a legislação vigente do mel puro.

Todas as amostras analisadas apresentaram resultado negativo para a reação de Lugol, indicando que o produto não foi adulterado com amido.

A mistura do mel com própolis, sem o devido controle físico-químico poderia mascarar o uso de um mel e até mesmo da própolis de baixa qualidade ou ainda adulterado<sup>4</sup>.

#### 4 Conclusões

Os resultados obtidos nas análises das amostras de mel com própolis indicaram que todas elas continham mel verdadeiro e que não houve indícios de adulteração do produto com água, amido e/ou açúcares comerciais.

#### Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado concedida ao primeiro autor.

#### Referências bibliográficas

- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. Arlington: AOAC, 1990. 500 p.
- BATH, P. K.; SINGH, N. A comparison between *Helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatu* honey. **Food Chem.**, Amsterdam, v. 67, p. 389-387, 1999.
- BERA, Alexandre. **Composição Físico-Química e Nutricional do Mel Adicionado com Própolis**. São Paulo. 2004. 59 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2004.
- BERA, A., ALMEIDA-MURADIAN, L. B. Mel com própolis: considerações sobre a composição e rotulagem. São Paulo. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 61, n. 1, p. 117-121, 2005

5. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Defesa Animal. Legislações. Legislação por Assunto. Legislação de Produtos Apícolas e Derivados. Instrução Normativa n. 11, de 20 de outubro de 2000. **Regulamento técnico de identidade e qualidade do mel**. Disponível em: [http://www.agricultura.gov.br/sda/dipoa/in\\_11\\_2000.htm](http://www.agricultura.gov.br/sda/dipoa/in_11_2000.htm). Acesso em: 22 abr. 2003.
6. CANO, C. B.; FELSNER, M. L.; MATOS, J. R.; BRUNS, R. E.; WHATANABES, H. M.; ALMEIDA-MURADIAN, L. B. Comparison of methods for determining moisture content of citrus and *Eucalyptus Brazilian* honeys by refractometry. **J. Food Compos. Anal.**, Sidcup, v. 14, p. 101-109, 2001.
7. CANO, C. B.; NAGATO, L. A. F.; DURAN, M. C. colab. Açúcares e produtos correlatos. In: INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4º ed. Brasília: ANVISA, 2005. cap. 7, p. 321- 343.
8. CANO, C. B.; ZAMBONI, C. Q.; ALVES, H. I.; SPITERI, N.; ATUI, M. B.; SANTOS, M. C.; JORGE, L. I. F.; PEREIRA, U.; RODRIGUES, R. M. M. Mel: fraudes e condições sanitárias. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 52, n. 1/2, p.1-4, 1992.
9. CAVIA, M. M.; FERNÁNDEZ-MUIÑO, M. A.; GÓMEZ-ALONSO, E.; MONTES-PÉREZ, M. J.; HUIDOBRO, J. F.; SANCHO, M. T. Evolution of fructose and glucose in honey over one year: influence of induced granulation. **Food Chem.**, Amsterdam, v. 78, p. 157-161, 2002.
10. CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex standards for sugars (honey)**. Rome: FAO, 1989. 21 p.
11. COSTA, C. C.; PEREIRA, R. B. The influence of propolis on the rheological behavior of pure honey. **Food Chem.**, Amsterdam, v. 76, p. 417-421, 2002.
12. CRANE, E. **Honey**. London: Morrison and Gibb, 1975. 608 p.
13. CRANE, E. **O Livro do mel**. 2. ed. São Paulo. Livraria Nobel, 1987. p. 226.
14. FARIA, J. A. F. Shelf life testing of honey. **Cienc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 13, n. 1, p. 58-66, 1993.
15. ISENGARD, H. D.; PRÄGER, H. Water determination in products with high sugar content by infrared drying. **Food Chem.**, Amsterdam, v. 82, n. 1, p. 161-167, 2003.
16. ISENGARD, H. D.; SCHULTEIB, D. Alternatives to official analytical methods used for the water determination in honey. **Food Control**, v. 12, p. 459-466, 2001.
17. ISENGARD, H. D.; SCHULTEIB, D. Water determination in honey – Karl Fischer titration, an alternative to refractive index measurements? **Food Chem.**, Amsterdam, v. 82, n. 1, p. 151-154, 2003.
18. MARCUCCI, M. C. Propriedades biológicas e terapêuticas dos constituintes químicos da própolis. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 19, n. 5, p. 529-535, 1996.
19. NOZAL, M. J.; BERNAL, J. L.; DIEGO, J. C.; GÓMEZ, L. A.; RUIZ, J. M.; HIGES, M. Determination of oxalate, sulfate and nitrate in honey and honeydew by ion-chromatography. **J. Chromatogr., A**, Amsterdam, v. 881, n. 1/2, p. 629-638, 2000.
20. PARK, Y. K.; IKEGAKI, M.; ALENCAR, S. M. Classificação das própolis brasileiras a partir de suas características físico-químicas e propriedades biológicas. **Mensagem Doce**, São Paulo, n. 58, p. 2-7, 2000.
21. ROSSI, N. F.; MARTINELLI, L. A.; LACERDA, T. H. M.; CAMARGO, P. B.; VICTÓRIA, R. L. Análise da adulteração de méis por açúcares comerciais utilizando-se a composição isotópica de carbono<sup>1</sup>. **Cienc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 1-16, 1999.
22. SATO, T.; MIYATA, G. The nutraceutical benefit. Part III: Honey. **Nutrition**, New York, n. 16, p. 468-469, 2000.