

MINERAIS ENCONTRADOS EM AMOSTRAS DE MÉIS DE *Apis mellifera* AFRICANIZADA (HYMENOPTERA: APIDAE) PROVENIENTES DE ALGUNS MUNICÍPIOS DO ESTADO DO CEARÁ¹

GENI DA SILVA SODRÉ²; LUÍS CARLOS MARCHINI²; ORGEDA LUIZA ARAÚJO DOMINGUES ZUCCHI³; VIRGÍLIO F. NASCIMENTO FILHO⁴; AUGUSTA CAROLINA DE CAMARGO CARMELLO MORETI⁵; IVANI POZAR OTSUK⁶

¹Recebido para publicação em 03/02/05. Aceito para publicação em 12/06/05.

²Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola, ESALQ, USP, Av. Pádua Dias, 11, CEP 13418-900, Piracicaba, SP, Brasil. E-mail: gssodre@carpa.ciagri.usp.br

³Departamento de Física e Química, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, USP, Av. do Café, s/nº, CEP 14040903, Ribeirão Preto, SP, Brasil.

⁴Laboratório de Instrumentação Nuclear, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP, Av. Centenário, 303, Caixa postal 96, CEP 13416-000, Piracicaba, SP, Brasil.

⁵Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Zootecnia Diversificada, Instituto de Zootecnia, Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo, Caixa postal 60, CEP 13460-000, Nova Odessa, SP, Brasil.

⁶Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Genética e Reprodução Animal, Instituto de Zootecnia, Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo, Caixa postal 60, CEP 13460-000, Nova Odessa, SP, Brasil.

RESUMO: O Brasil tem um importante lugar dentre os países produtores de mel, uma vez que dispõe de uma flora apropriada para a apicultura. No estado do Ceará, região Nordeste do Brasil, apesar da diversidade floral e do potencial para exploração apícola, existem poucas informações sobre a presença de minerais no mel. O objetivo desse trabalho foi verificar o conteúdo de minerais em amostras de mel provenientes do estado do Ceará (Araripe: 1 amostra; Santana do Cariri: 1 amostra; Assaré: 1 amostra; Iguatu: 8 amostras; Crato: 4 amostras; Missão Velha: 2 amostras e Pacajús: 3 amostras). Todas as amostras foram coletadas diretamente de apicultores e analisadas no Laboratório de Apicultura da ESALQ (Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz") e no Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) / Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo. Os minerais foram determinados através do uso da reflexão total por fluorescência de raio-X. As médias de três repetições ($\mu\text{g.g}^{-1}$) foram: K (313,162 \pm 102,85), Ca (33,598 \pm 24,497), Ti (0,282 \pm 0,184), Cr (0,242 \pm 0,11), Mn (1,357 \pm 0,4611), Fe (2,939 \pm 1,208), Co (0,071), Ni (0,060 \pm 0,029), Cu (0,265 \pm 0,068), Zn (16,59 \pm 30,53), Se (0,054), Br (0,348 \pm 0,21), Rb (0,998 \pm 0,299), Sr (0,652 \pm 0,627), Ba (2,041), Hg (0,518) e Pb (não detectado).

Palavras-chave: mel, *Apis mellifera*, minerais, Ceará.

MINERAL CONTENT IN AFRICANIZED HONEY BEES *Apis mellifera* (HYMENOPTERA: APIDAE) HONEY SAMPLES FROM SOME MUNICIPALITIES OF THE STATE OF CEARA, BRAZIL

ABSTRACT: Brazil has an important place among honey producing countries, since it is suitable for apiculture in terms of the flowers. In State of Ceará, Northeast region of Brazil, despite of floral diversity and potential for apicultural exploration, few information exists on the presence of chemical elements in honey. The objective of this research was to verify the mineral content in honey samples produced in Ceara, NE, Brazil (Araripe: 1 sample; Santana do Cariri: 1 sample; Assare: 1 sample; Iguatu: 8 samples; Crato: 4 samples; Missão Velha: 2 samples and Pacajús: 3

samples). The samples were collected directly by the beekeepers and were analyzed at the “Laboratório de Apicultura” at ESALQ (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”) and “Laboratório de Instrumentação Nuclear” at CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) / “Universidade de São Paulo”, Piracicaba, São Paulo, Brazil. The mineral content was determined by using the total reflection X-ray fluorescence. The result mean of three replication were: K (313.162 ± 102.85), Ca (33.598 ± 24.497), Ti (0.282 ± 0.184), Cr (0.242 ± 0.11), Mn (1.357 ± 0.4611), Fe (2.939 ± 1.208), Co (0.071), Ni (0.060 ± 0.029), Cu (0.265 ± 0.068), Zn (16.59 ± 30.53), Se (0.054), Br (0.348 ± 0.21), Rb (0.998 ± 0.299), Sr (0.652 ± 0.627), Ba (2.041), Hg (0.518) and Pb (not detected) $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Key words: *Apis mellifera*, Ceara, honey, mineral content.

INTRODUÇÃO

O mel é uma substância natural, elaborada pelas abelhas a partir do néctar das flores ou de exsudações sacarínicas de outras partes vivas das plantas, que são coletadas e transformadas através da evaporação da água e da adição de enzimas (HORN *et al.*, 1996).

A composição do mel depende basicamente da composição do néctar, cada espécie vegetal produtora de néctar confere-lhe características específicas próprias. As condições de clima e solo têm influência menor (WHITE JÚNIOR, 1979).

O mel contém a maioria dos minerais essenciais para o organismo, dessa forma a sua inclusão na dieta diária ajudaria a eliminar a deficiência destes elementos. Já foram identificados no mel inúmeros minerais: Potássio (K), Sódio (Na), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Manganês (Mn), Titânio (Ti), Cobalto (Co), Molibdênio (Mo), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Lítio (Li), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Estanho (Sn), Zinco (Zn), Ósmio (Os), Bário (Ba), Gálio (Ga), Bismuto (Bi), Prata (Ag), Ouro (Au), Germânio (Ge), Estrôncio (Sr), Berílio (Be) e Vanádio (Va) (WHITE JÚNIOR, 1979). Apesar da baixa porcentagem de minerais presente no mel, eles são considerados importantes do ponto de vista alimentício por apresentarem-se em forma diretamente assimiláveis (FRIAS e HARDISSON, 1992).

Os minerais são normalmente encontrados no mel, podendo ter seu conteúdo alterado por fatores relativos às abelhas, ao manejo do apicultor, clima, solo e origem botânica (LASCEVE e GONNET, 1974; BOGDANOV *et al.*, 1997). Sendo ressaltada a possível introdução de alguns elementos químicos devido a poluição, estes têm sua origem no ar, no solo e na água e, ainda, resíduos de medicamentos usados nos

tratamentos das doenças das abelhas, resíduos de pesticidas e nos lixões visitados por abelhas (LASCEVE e GONNET, 1974; LOUVEAUX, 1985; NOBRE, 1990).

As abelhas e os produtos da colméia (mel, pólen, geléia real) são considerados importantes indicadores para monitoramento de contaminantes químicos em um ambiente restrito uma vez que estes insetos têm contato com muitas superfícies na procura por seu alimento (ISKANDER, 1996).

De acordo com CAROLI *et al.* (1999) desde 1970 utilizam-se as abelhas e seus produtos como indicadores de contaminantes químicos, visando monitoramento da poluição ambiental, entretanto, estas informações ainda são restritas.

No Brasil, existem poucas informações sobre a presença dos minerais no mel. O Estado do Ceará, região Nordeste do Brasil, vem se destacando na produção de mel, inclusive com produtores de mel orgânico. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo determinar o conteúdo de minerais presentes em amostras de méis de *Apis mellifera* do Estado do Ceará, visando verificar se as mesmas não apresentam contaminações químicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram colhidas 20 amostras de méis produzidos por *Apis mellifera* L., 1758 (Hymenoptera: Apidae) no período de fevereiro a agosto de 2002, diretamente de apicultores de diferentes municípios do Estado do Ceará (Araripe: 1 amostra; Santana do Cariri: 1 amostra; Assaré: 1 amostra; Iguatu: 8 amostras; Crato: 4 amostras; Missão Velha: 2 amostras e Pacajús: 3 amostras) (Figura 1). O maior número de amostras em dois municípios (Iguatu e Crato) justifica-se pelo fato de que neles concentra-se o maior número de produtores de mel.



Figura 1. Mapa do Estado do Ceará com os municípios nos quais foram coletadas amostras de mel, de fevereiro a agosto de 2002

As análises dos minerais das amostras dos méis foram realizadas no Laboratório de Apicultura do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Campus de Piracicaba da Universidade de São Paulo e no Laboratório de Instrumentação Nuclear do Centro de Energia Nuclear na Agricultura/Universidade de São Paulo, Piracicaba, Estado de São Paulo.

Inicialmente foram obtidas as cinzas do mel por meio da queima de aproximadamente 10 g da amostra em cadinho de porcelana por calcinação em mufla a 550°C até um peso constante, obtendo-se, assim, a porcentagem de cinzas (PREGNOLATO, 1985).

As amostras de cinzas foram submetidas à digestão via úmida (WARD *et al.* 1980) em sistema aberto usando-se $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($t = 130^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$). Após a obtenção de uma solução límpida o volume foi completado a 10 μL com água deionizada. Para um volume de 1 μL desta solução foram adicionados 10 μL de Ga (padrão interno, 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Uma alíquota de 20 μL foi pipetada no centro de um disco de lucite (3 cm de diâmetro) e seco sob ação de luz infravermelha. As amostras foram preparadas em triplicata e detectadas em espectrômetro de raio-x por 300 s.

Análise dos dados

Os dados foram processados usando o SAS (1990), obtendo-se as médias (três repetições), o intervalo de confiança e análise multivariada.

A análise de componentes principais foi utilizada para avaliar a importância de cada elemento químico estudado sobre a variação total disponível (MARDIA *et al.*, 1979). Esta técnica baseia-se na padronização e rotação dos eixos ortogonais (minerais), gerando um novo conjunto de coordenadas (componentes principais) não correlacionadas entre si (MORRISON, 1981). Foi realizado um descarte dos minerais altamente correlacionados, utilizando-se o critério proposto por JOLIFFE (1973) desprezando-se a variável de maior coeficiente em cada componente com autovalor menor que 0,70.

Para a análise de agrupamento utilizou-se a distância euclidiana média e o método UPGA (unweighted pair-group method with arithmetic average) a partir dos dados padronizados (CRUZ e REGAZZI, 1994).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores referentes às concentrações dos minerais nas 20 amostras de méis produzidos por *Apis mellifera* de diferentes municípios do Ceará estão no Quadro 1.

Quadro 1. Valores médios ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dos minerais de 20 amostras de méis de *Apis mellifera* de diferentes municípios do Ceará, colhidas de fevereiro a agosto de 2002

Amostras (Município)	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Br	Rb	Sr	Ba	Hg
1(Araripe)	284,710	14,044	nd	nd	1,166	4,366	nd	nd	0,308	0,793	nd	nd	1,919	nd	nd	nd
2(Santana do Cariri)	16,862	2,791	nd	0,404	0,164	1,284	nd	0,069	0,020	0,088	nd	0,910	0,061	0,027	nd	nd
3(Assaré)	46,686	9,715	nd	0,090	0,494	1,110	nd	nd	0,073	0,889	nd	nd	0,169	nd	nd	nd
4(Iguatu)	147,163	19,621	nd	nd	1,082	2,262	nd	nd	0,372	1,812	nd	nd	0,656	0,255	nd	nd
5(Iguatu)	718,981	38,259	nd	nd	2,396	3,861	nd	nd	0,438	2,940	nd	nd	1,202	0,403	nd	nd
6(Iguatu)	383,760	263,424	nd	0,640	1,560	13,386	nd	nd	0,220	312,589	nd	nd	1,069	4,432	2,041	0,518
7(Crato)	255,025	13,823	nd	0,393	0,958	1,907	nd	nd	0,196	0,858	nd	nd	0,716	0,265	nd	nd
8(Missão Velha)	79,734	8,277	nd	0,050	0,289	0,615	nd	0,011	0,049	1,108	nd	nd	0,201	0,143	nd	nd
9(Iguatu)	175,332	39,533	nd	0,075	1,109	2,292	nd	0,069	0,673	1,058	nd	nd	0,801	0,374	nd	nd
10(Crato)	200,961	28,329	nd	0,147	1,499	4,324	0,071	0,050	0,298	0,899	nd	nd	1,123	0,219	nd	nd
11(Crato)	328,054	14,534	nd	0,407	1,195	3,018	nd	nd	0,255	1,512	nd	nd	0,828	nd	nd	nd
12(Crato)	271,039	8,767	nd	nd	0,906	1,554	nd	nd	0,286	0,448	nd	nd	1,463	nd	nd	nd
13(Missão Velha)	154,824	10,783	nd	nd	0,502	1,047	nd	nd	0,104	1,141	nd	nd	0,585	nd	nd	nd
14(Iguatu)	222,250	7,140	0,148	0,063	0,436	1,027	nd	nd	0,100	0,579	nd	nd	0,452	nd	nd	nd
15(Iguatu)	844,092	8,496	0,462	0,160	0,759	1,587	nd	nd	0,312	1,167	nd	0,118	2,906	nd	nd	nd
16(Iguatu)	794,422	36,625	nd	0,337	2,184	3,012	nd	nd	0,428	1,214	nd	nd	1,512	0,806	nd	nd
17(Iguatu)	189,602	26,081	0,235	0,137	0,885	2,293	nd	nd	0,369	0,842	0,054	nd	0,358	0,347	nd	nd
18(Pacajus)	288,296	30,445	nd	nd	1,941	1,503	nd	0,101	0,258	0,457	nd	0,017	1,082	0,207	nd	nd
19(Pacajus)	368,424	37,571	nd	nd	3,169	3,615	nd	nd	0,199	0,525	nd	nd	1,241	0,329	nd	nd
20(Pacajus)	493,033	53,708	nd	nd	4,447	4,721	nd	nd	0,342	0,992	nd	nd	1,626	0,670	nd	nd

nd - não detectado

No Quadro 2 verificam-se os valores estabelecidos pela legislação brasileira, as médias, os intervalos de confiança, os valores mínimos e máximos de cada um dos elementos químicos analisados.

A maioria dos valores médios dos minerais ob-

tidos nas amostras de méis do Ceará encontra-se em conformidade com a legislação brasileira (BRASIL, 1965, 1998); (Quadros 1 e 2). Entretanto, no Quadro 1 podem ser observadas amostras que não estão em conformidade com a legislação brasileira (amostras 2, 6, 7, 10, 11, 15, 16, 17).

Quadro 2. Valores estabelecidos pela legislação brasileira, valor médio, intervalo de confiança (5%), mínimo e máximo para elementos químicos encontrados em 20 amostras de méis de *Apis mellifera* de diferentes municípios do estado do Ceará, colhidas de fevereiro a agosto de 2003

Mineral	Legislação Brasileira* ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Média \pm IC ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Mínimo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Máximo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
K	--	313,162 \pm 102,85	16,862	844,092
Ca	--	33,598 \pm 24,497	2,791	263,424
Ti	--	0,282 \pm 0,184	0,148	0,462
Cr	< 0,10	0,242 \pm 0,11	0,050	0,640
Mn	--	1,357 \pm 0,4611	0,164	4,447
Fe	--	2,939 \pm 1,208	0,615	13,386
Co	--	0,071***	--	--
Ni	< 5,00	0,060 \pm 0,029	0,011	0,101
Cu	< 10,00**	0,265 \pm 0,068	0,020	0,673
Zn	<50,00	16,59 \pm 0,53	0,088	312,589
Se	< 0,30	0,054***	--	--
Br	--	0,348 \pm 0,21	0,017	0,910
Rb	--	0,998 \pm 0,299	0,061	2,906
Sr	--	0,652 \pm 0,627	0,027	4,432
Ba	--	2,041***	--	--
Hg	--	0,518***	--	nd
Pb	< 0,80	nd	nd	nd

nd: não detectado

*BRASIL (1998)

**BRASIL (1965)

***presença em uma amostra

IC: Intervalo de confiança

A legislação brasileira estabelece para o elemento Cromo (Cr) um valor máximo de 0,10 $\mu\text{g.g}^{-1}$. No presente estudo foi constatada uma variação de 0,050 a 0,640 $\mu\text{g.g}^{-1}$, estando 40% das amostras acima do valor estabelecido (amostras 2, 6, 7, 10, 11, 15, 16, 17). Valores acima dos constatados no presente estudo foram evidenciados por BRAZIEWIEZ *et al.* (2002), que analisando amostras de méis da Polônia observaram uma variação de <0,5 a 6,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Para o elemento Níquel (Ni) a legislação brasi-

leira estabelece um valor máximo de 5 $\mu\text{g.g}^{-1}$. No trabalho em estudo foram constatados valores variando de 0,011 a 0,101 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo bem abaixo do estabelecido como máximo. Valores altos de até 7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o elemento Ni foram constatados por KUMP *et al.* (1996).

Foi observado o Zinco (Zn) em uma amostra (amostra 6); (5% do total) com valor bem acima do permitido (312,59 $\mu\text{g.g}^{-1}$) na legislação que estabelece valor máximo de 50 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Valores considerados altos para o Zn também foram constatados por LEITA

et al. (1996); KUMP *et al.* (1996) e CAROLI *et al.* (1999) que variaram de 65,8 a 1144 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Concentrações elevadas para os elementos Cr e Zn nas amostras analisadas podem indicar possível contaminação ambiental, conforme os trabalhos de TONG *et al.* (1975); NOBRE (1990) e CAROLI *et al.* (2000). A utilização de recipiente de aço galvanizado no processamento e armazenamento do mel pode elevar o teor de Cádmio (Cd), Cr, Cobalto (Co), Ferro (Fe), Ni, Zn e Chumbo (Pb) (MORSE e LISK, 1980).

O Cobre (Cu) teve valor médio de 0,265 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (0,020 a 0,673 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Para este elemento químico o valor estabelecido na legislação brasileira é de no máximo 10,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$; desta forma todas as amostras analisadas encontram-se em conformidade com a legislação. Valores próximos aos do presente estudo foram constatados por MARCHINI (2001) em amostras de méis do Estado de São Paulo que obteve valores variando de 0,2 a 0,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para amostras de méis de flores de *Eucalyptus*.

O elemento Selênio (Se) foi encontrado em apenas uma amostra (5% do total), com o valor de 0,054 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (amostra 17). Para este elemento químico o valor estabelecido na legislação brasileira é de no máximo 0,30 $\mu\text{g.g}^{-1}$; desta forma todas as amostras analisadas encontram-se em conformidade com a legislação. ISKANDER (1996) analisando amostras de méis do Texas (Estados Unidos) constatou para o Se valores menores que 3 $\mu\text{g.g}^{-1}$, muito superior ao encontrado nas amostras do Ceará.

O Potássio (K) foi o elemento químico que apareceu em maior quantidade em comparação com os demais elementos. O valor médio encontrado foi de 313,162 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com uma variação de 16,962 a 844,092 $\mu\text{g.g}^{-1}$. AZEREDO *et al.* (1998) constataram em amostras de méis brasileiros valores variando de 181 a 915 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Valores para este mineral, bem como para Cálcio (Ca), Titânio (Ti), Manganês (Mn), Fe, Co, Bromo (Br), Rubídio (Rb), Estrôncio (Sr), Bário (Ba) e Mercúrio (Hg). Não são previstos na legislação brasileira.

O elemento Ca, segundo elemento em quantidade, apareceu nas amostras com uma média de 33,598 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (variando de 2,79 a 263,454 $\mu\text{g.g}^{-1}$). LÓPEZ-GARCÍA *et al.* (1999) analisaram amostras de méis da Espanha e constataram para o Ca valores variando de 42 a 132 $\mu\text{g.g}^{-1}$; BRAZIEWIEZ *et al.* (2002)

trabalharam com amostras de méis da Polônia e verificaram para o Ca valores variando de 36 a 214 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

O elemento Ti foi constatado em três das amostras analisadas (15% do total) com os seguintes valores: 0,148 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (amostra 14); 0,462 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (amostra 15) e 0,235 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (amostra 17). Nos Estados Unidos TONG *et al.* (1975) analisaram amostras de méis coletados próximas de minas, indústrias, rodovias e constataram para o Ti valores variando de 0,04 a 3,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$, desta forma observa-se que os valores aqui obtidos são relativamente baixos, levando-se em conta que nos E.U.A. os locais de coleta eram bem mais poluídos do que o interior do Estado do Ceará.

A quantidade média do elemento Mn foi de 1,357 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (0,164 a 4,447 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Valores próximos aos constatados no presente estudo foram verificados por KUMP *et al.* (1996), que analisaram amostras de méis da Eslovênia e encontraram valor médio de 5 $\mu\text{g.g}^{-1}$, e CONTI (2000) que trabalhou com amostras de méis italianos e obteve para o Mn valor médio de 3 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

O Fe teve como valor médio 2,939 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (variando de 0,615 a 13,386 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Valores superiores aos constatados no presente estudo foram encontrados por MORSE e LISK (1980) que analisaram amostras de méis de diferentes países e constataram para o Fe valores variando de 5,80 a 183 $\mu\text{g.g}^{-1}$, e CONTI (2000) que encontrou para o Fe valor médio de 4,51 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

O elemento Co só foi constatado em uma amostra (5%) com o valor de 0,071 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (amostra 10). Valores acima do constatado no presente estudo foram verificados por MORSE e LISK (1980) em amostras de méis de diferentes países (0,456 a 0,770 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

O Br foi constatado em três amostra (15% do total), sendo observados os valores 0,910 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (amostra 2); 0,118 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (amostra 15) e 0,017 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (amostra 18). LASCEVE e GONNET (1974) obtiveram para Br valores variando de 0,009 a 0,27 $\mu\text{g.g}^{-1}$. BRAZIEWIEZ *et al.* (2002) trabalharam com amostras de méis da Polônia e encontraram para o Br valores variando de 0,3 a 0,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

A quantidade média de Rb foi de 0,998 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (variando de 0,061 a 2,906 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Valores bem superi-

or aos encontrado no presente estudo foram constatados por TONG *et al.* (1975) em amostras de méis americanos (0,5 a 350 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

O Sr foi constatado em 13 amostras (2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 16, 17, 18, 19, 20); 65% do total, possuindo valor médio 0,652 $\mu\text{g.g}^{-1}$. TONG *et al.* (1975) encontraram em amostras de méis americanos próximas de minas, indústrias e rodovias valores variando de 0,03 a 2,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o Sr. Pelos resultados obtidos neste experimento, verifica-se que o mel cearense possui valores de Se superior ao mel produzido próximo à minas, indústrias e rodovias.

O Ba foi constatado em apenas uma amostra (amostra 6, 5% do total; 2,041 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Valores inferiores aos encontrados no presente trabalho foram observados por LASCEVE e GONNET (1974) que constataram valores variando de 0,005 a 0,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

O Hg foi constatado apenas na amostra seis (5% do total; 0,518 $\mu\text{g.g}^{-1}$), este valor no entanto é inferior ao mínimo verificado por CELECHOVSKA e VORLOVA (2001) que analisaram amostras de méis da República Tcheca e observaram valores variando de 0,67 a 2,93 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Análise de agrupamento para os minerais

Para a análise de agrupamento de componentes principais das 20 amostras de méis do estado do Ceará e dos 16 minerais (Quadro 1), foram selecionados 10 minerais, sendo descartados 6 (Ca, Fe, Zn, Sr, Ba e Hg) que eram altamente correlacionados.

Pelos resultados das estimativas das variâncias (autovalores) verifica-se que o primeiro componente concentrou 39,33% da variância total; o segundo 57,47%; o terceiro 67,98% e o quarto 76,28%. Foram necessários quatro componentes principais para explicar 70% da variância total disponível entre os minerais, constatando-se, assim, uma considerável dispersão da variância no material estudado.

Observa-se na Figura 2 o fenograma elaborado pela distância euclidiana média e o método UPGMA envolvendo as 20 amostras de méis e os minerais. Para definição dos grupos adotou-se o gráfico da

distância de ligação nos sucessivos passos da análise de agrupamento (Figura 3). Este método baseia-se na identificação de um platô no sentido vertical, o que significa que muitos grupos foram formados na mesma distância de ligação, sendo essa distância um ponto ótimo de corte no fenograma determinando o número de grupos formados. O ponto para o corte escolhido no presente trabalho foi em 50, representado pela linha horizontal na Figura 2 e pela seta na Figura 3.

Na Figura 2 observa-se a formação de 10 grupos para as amostras estudadas, identificados a seguir: grupo 1 encontra-se uma amostra (Nº 16); grupo 2 encontra-se uma amostra (Nº 15); grupo 3 encontra-se uma amostra (Nº 5); grupo 4 encontra-se uma amostra (Nº 20); grupo 5 encontra-se uma amostra (Nº 8); grupo 6 encontram-se duas amostras (Nº 3 e 2); grupo 7 encontram-se seis amostras (Nº 14, 17, 10, 9, 13 e 4); grupo 8 encontra-se uma amostra (Nº 11); grupo 9 encontram-se duas amostras (Nº 19 e 6) e no grupo 10 encontram-se quatro amostras (Nº 7, 12, 18 e 1).

Dos minerais analisados para cada eixo (Quadro 3), o que mais contribuiu para a formação dos grupos no eixo X foram Sr, e Ca e no eixo Y o K e o Rb.

Analisando o Quadro 1 e a Figura 2 verifica-se que existe uma relação entre os grupos e as concentrações do elemento K, embora seja aconselhável que trabalhos desse tipo tenham continuidade, analisando um maior número de amostras do estado, incluindo outras regiões. Os grupos e as concentrações do K estão distribuídas da seguinte forma: grupo 1 (794,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$); grupo 2 (844 $\mu\text{g.g}^{-1}$); grupo 3 (718 $\mu\text{g.g}^{-1}$); grupo 4 (493 $\mu\text{g.g}^{-1}$); grupo 5 (79,73 $\mu\text{g.g}^{-1}$); grupo 6 (16,87 a 46,68 $\mu\text{g.g}^{-1}$); grupo 7 (147 a 222,25 $\mu\text{g.g}^{-1}$); grupo 8 (328 $\mu\text{g.g}^{-1}$); grupo 9 (368,42 a 383,76 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e no grupo 10 (255,02 a 288,29 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

De acordo com CRANE (1983) dentre os minerais no mel o K é encontrado em maior concentração que qualquer outro elemento químico, sendo 100 vezes maior que a quantidade de Fe.

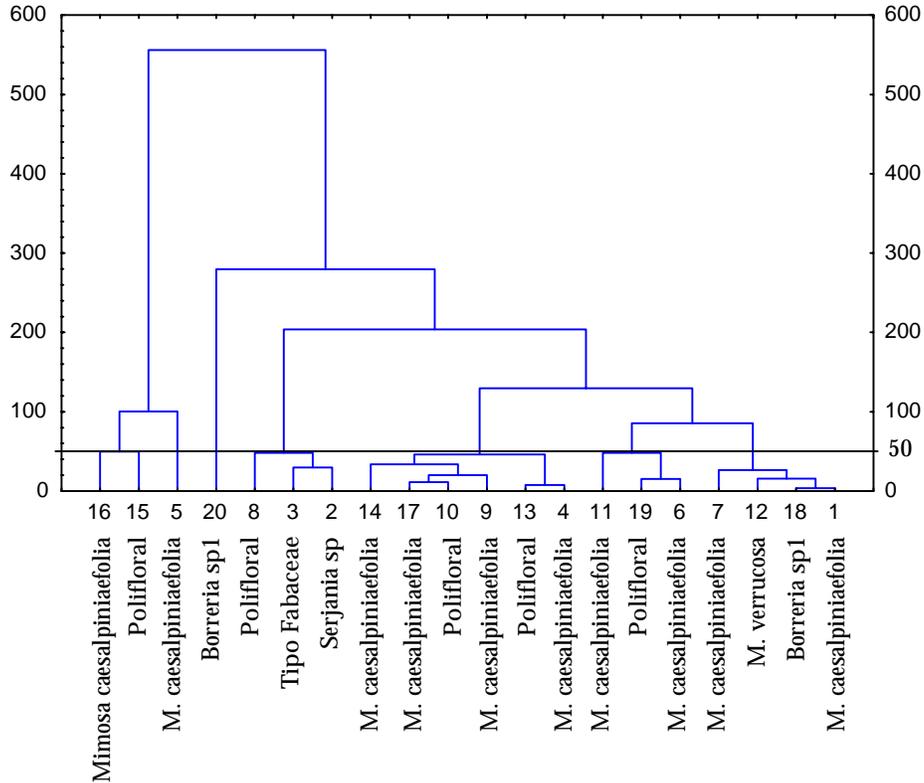


Figura 2. Fenograma obtido pela análise de agrupamento, utilizando-se a distância euclidiana média e o método UPGMA para 20 amostras de méis de *Apis mellifera* do Estado do Ceará, colhidos de fevereiro a agosto de 2002 e os 10 minerais selecionados (K, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Se, Br e Rb)

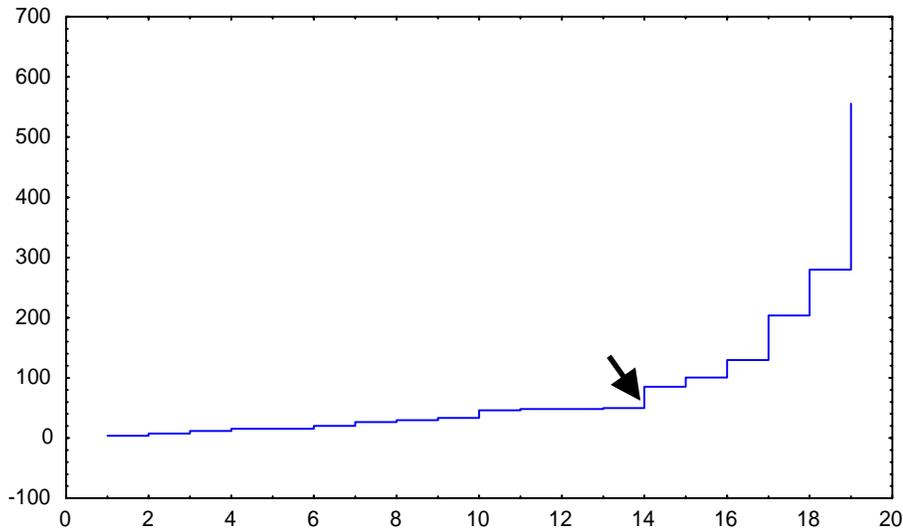


Figura 3. Gráfico das distâncias de ligação nos sucessivos passos de agrupamento utilizando a distância euclidiana média e o método do UPGMA. A seta está indicando a distância de corte no fenograma para a definição dos grupos na Figura 1

Quadro 3. Autovalores calculados para 20 amostras de méis do Estado do Ceará para os minerais analisados

Mineral	Eixo X	Eixo Y
K	0,083692	0,490138
Ca	0,393263	0,004433
Ti	-0,045243	0,202124
Cr	0,254784	-0,187707
Mn	0,083675	0,369890
Fe	0,378213	0,077623
Co	-0,010825	-0,016457
Ni	-0,061891	-0,194487
Cu	0,019508	0,379318
Zn	0,390255	-0,082646
Se	-0,026360	-0,008324
Br	-0,044443	-0,314997
Rb	0,049611	0,487979
Sr	0,394159	-0,014624
Ba	0,390007	-0,084780
Hg	0,390017	-0,084780
Pb	_____	_____

*valores em negrito indicam os maiores valores obtidos e portanto os minerais que mais interferiram na formação dos grupos.

CONCLUSÃO

Fica evidente nas análises realizadas o conteúdo acima dos estabelecidos na legislação brasileira para Cr (40% das amostras) e Zn (5,0% das amostras) o que desclassifica essas amostras, indicando que os apicultores devem ter cuidado na armazenagem do mel evitando recipientes galvanizados.

Recomenda-se a inclusão dos minerais obtidos no presente trabalho e que ainda não constam da legislação brasileira.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à FAPESP (Fundação de amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte tecnológico com fornecimento de equipamentos e reagentes, tornando viável o desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZEREDO, M.A.A.; AZEREDO L. da C.; SOARES, J. de C.A. Determinação de potássio em méis após precipitação com tetrafenilborato de sódio e separação em coluna de troca-iônica. *Quím.Nova*, v.21, n.5, p.512-515, 1998.
- BOGDANOV, S.; MARTIN, P.; LÜLLMANN, C. Harmonized methods of the european honey commission. *Apidologie*, Paris, p.1-59, 1997. Extra issue.
- BRASIL Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº. 55.871, 26 de marco de 1965. Disponível em http://www.anvisa.gov.br/legis/decreto/55871_65.html. Acesso em 15 de julho de 2004.
- BRASIL Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº. 685, 27 de agosto de 1998. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/especifica/contaminantes>. Acesso em 15 de julho de 2004.
- BRAZIEWIEZ, J.; FIJAL, I.; CZYEWski, T. et al. Pixe and XRF analysis of honey samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 187, p. 231-237, 2002.
- CAROLI, S.; FORTE, G.; ALESSANDRELLI, M. et al. A pilot study for the production of a certified reference material for trace elements in honey. *Micr. J.*, v.67, p. 227-233, 2000.
- CAROLI, S.; FORTE, G.; LAMICELI, A. L. et al. Determination of essential and toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. *Talanta*, v. 50, p.327-336, 1999.
- CELECHOVSKA, O.; VORLOVA, L. Groups of honey - physicochemical properties and heavy metals. *Acta Vet.*, v. 10, n. 1, p.91-95, 2001.
- CONTI, M. E. Lazio region (central Italy) honeys: a survey of mineral content and typical quality parameters. *Food Control*, v.11, p.459-463, 2000.
- CRANE, E. Livro do mel. São Paulo: Nobel, 1983. 226 p.
- CRUZ, C.D.; REGAZZI, A.J. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1994. p.277-374.
- FRÍAS, I.; HARDISSON, A. Estudio de los parámetros analíticos de interés en la miel. II: Azúcares, cenizas y contenido mineral y color. *Alimentaria*, v.28, n.235, p.41-43, 1992.

- HORN, H. Alunos da disciplina análise de mel da Universidade de Hoheinheim, Alemanha. Méis brasileiros: resultados de análises físico-químicas e palinológicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE APICULTURA, 11., Teresina, 1996. Anais... Teresina: Confederação Brasileira de Apicultura, 1996. p.403-429.
- ISKANDER, F.Y. Assessment of trace elements in honey produced on uranium mining reclaimed land. *The Science of the Total Environment*, v. 192, p. 119-122, 1996.
- JOLIFFE, I.T. Discarding variables in a principal component analysis. I Real date. *Applicant Statistical*, v.21, n.1, p.21-31, 1973.
- KUMP, P.; NECEMER, M.; SNAJDER, J. Determination of trace elements in bee honey, pollen and tissue by total reflection and radioisotope X-ray fluorescence spectrometry. *Spectr. Acta*, v. 51, p.499-507, 1996.
- LASCEVE, G.; GONNET, M. Analyse par radioactivation du contenu minéral d'un miel. Possibilité de préciser son origine géographique. *Apidologie*, Paris, v.5, n.3, p.201-223, 1974.
- LEITA, L.; MUHLBACHOVA, G.; CESCO, S. et al. Investigation of the use of honey bee and honey bee products to assess heavy metals contamination. *Environ. Mon. Assess.*, v. 43, p. 1-9, 1996.
- LÓPEZ-GARCIA, I.; VIÑAS, P.; BLANCO, C. et al. Fast determination of calcium, magnesium and zinc in honey using continuous flow flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 49, p.597-602, 1999.
- LOUVEAUX, J. Le miel. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, v.1, p.57-70, 1985.
- MARCHINI, L.C. Caracterização de amostras de méis de *Apis mellifera* L., 1758 (Hymenoptera: Apidae) do Estado de São Paulo, baseada em aspectos físico-químicos e biológicos. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2001. 111 f. Tese de Livre Docência.
- MARDIA, L.V.; KENI, J.T.; BIBBY, J.M. *Multivariate analysis*. London: Academic Press, 1979. 521 p.
- MORRISON, D.F. *Multivariate statistical methods*. 2 ed. Tokyo: Mc Grow Hill, 1981. 415 p.
- MORSE, R.A.; LISK, D.J. Elemental analysis of honey from several nations. *Am. Bee J., Hamilton*, v. 120, p. 522-523, 1980.
- NOBRE, A. L.da R. Determinação de metais em méis por voltametria de redissolução anódica e adsorviva. São Carlos: Universidade de São Paulo, 1990. 182 f. Tese de Doutorado.
- PREGNOLATO, W. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. In PREGNOLATO, W.; PREGNOLATO, N. P. (Coord). 3.ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. 533p. v.1
- SAS INSTITUTE. SAS/STAT: user's guide – version 6. 4. Ed. Cary, 1990.
- TONG, S.S.C.; MORSE, R.A.; BACHE, C.A. et al. Elemental analysis of honey as an indicator of pollution. Forty-seven elements in honey produced near highway, industrial and mining areas. *Arch. Environ. Health*, Washington, v.30, p.329-332, 1975.
- WARD, A.F.; MARCIELLO, L.F.; CARRARA, L. et al. Simultaneous determination of major, minor and trace elements in agricultural and biological samples by inductively coupled argon plasma spectrometry. *Spect. Letters*, v. 13, p.803-831, 1980.
- WHITE JÚNIOR, J.W. Methods for determining carbohydrates, hydroxymethylfurfural and proline in honey; Collaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Arlington, v.62, n.3, p.515-526, 1979.