

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM AMOSTRAS DE MÉIS E AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES E TIPO DE FLORADA

RESUMO

Méis são alimentos produzidos por abelhas melíferas e podem conter composição variada de elementos conforme a contaminação ambiental. O limite máximo tolerado de contaminantes inorgânicos em méis é determinado pela Instrução Normativa nº 88. O objetivo do trabalho foi avaliar a concentração de As, Cd, Pb, Na, Mg, Ca, Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Sr, Ag, Ba, Se e V em amostras de méis oriundas de diferentes municípios do Estado do Rio de Janeiro. Foram analisadas 58 amostras de méis oriundas de 16 municípios distintos, que foram classificadas quanto ao tipo de florada (10 tipos). O preparo das amostras foi realizado utilizando o digestor por micro-ondas e a quantificação dos elementos inorgânicos foi realizada pelo ICP-MS e ICP OES. Para avaliar estatisticamente os resultados, utilizou-se a técnica de PCA para verificar as inter-relações entre as variáveis. Observou-se que, para algumas amostras, a concentração de As e Pb ficaram acima do limite estabelecido pela legislação. PCA indicou haver uma diferença entre o tipo de florada e a concentração dos elementos. Desta forma, é necessário controlar a contaminação das localidades de origem desses méis, para que a concentração dos elementos no alimento não ultrapasse o LMT e não represente risco a saúde.

INTRODUÇÃO

A Instrução Normativa nº 11, de 20 de outubro de 2000 (1), define que mel é um alimento gerado por abelhas melíferas. A produção do mel pode ocorrer a partir do néctar das flores ou das secreções providas de partes vivas das plantas ou de excreções de insetos com aparelho bucal apropriado para sugar plantas que ficam sobre as partes vivas de plantas, onde as abelhas coletam, promovem uma transformação, combinam com substâncias inerentes e armazenam para, por fim, ocorrer o processo de maturação nos favos da colméia.

Além disso, esta norma destaca que o mel floral é adquirido através dos néctares das flores e pode ser classificado como: mel unifloral ou monofloral, quando é oriundo de flores de uma única família, espécie e gênero; e mel multifloral ou polifloral, quando é oriundo de flores distintas. Já o melato ou o mel de melato é classificado como o mel oriundo de secreções das partes vivas das plantas ou de conteúdos excrementícios de plantas sobrepostas a elas.

O mel pode ser produzido em diversas localidades e oriundo de diferentes floradas, o que confere diferenças na composição mineral, presença de outros elementos e coloração variável. Uma preocupação em vigilância sanitária é o controle da presença de contaminantes inorgânicos em alimentos, devido aos possíveis efeitos deletérios na saúde humana. Diante disso, a ANVISA publicou a Instrução Normativa – nº 88 (26/03/2021) (2) que estabelece os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes inorgânicos em alimentos, como $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ para Arsênio total e Cádmi e $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Chumbo em méis.

Apesar de os valores de LMT serem bem estabelecidos nesta instrução normativa, a RDC nº 487/2021 (3) determina que as quantidades de contaminantes inorgânicos em alimentos, incluindo os méis, devem ser minimizadas. Portanto, considerando-se os

malefícios à saúde humana, é importante monitorar os teores de contaminantes inorgânicos em méis.

OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi determinar a concentração de Ca, Na e Mg por ICP OES e As, Cd, Pb, Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Sr, Ag, Ba, Se e V por ICP-MS em amostras de méis oriundas de diferentes municípios do Estado do Rio de Janeiro. O objetivo específico foi realizar análise estatística dos resultados obtidos, considerando-se a relação entre a concentração dos elementos inorgânicos e as floradas.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Ao final do estudo foram analisadas 58 amostras de méis oriundas de 16 municípios distintos. Ao classificar essas amostras quanto ao tipo de florada, foram identificados 10 tipos (1 - Flor de Laranjeira, 2 - Assa-peixe, 3 - Silvestre, 4 - Eucalipto, 5 - Mil Flores, 6 - Morrão de Candeia, 7 - Copaíba, 8 - Cipó-uva, 9 - Camará e 10 - Laranjeira).

Para o preparo das amostras foi realizada uma digestão ácida por sistema fechado utilizando o micro-ondas Speed Wave Four (Berghof, Germany). Já para a identificação e quantificação dos elementos inorgânicos foi utilizado o Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS - Modelo NexION 300D (PerkinElmer) e o Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP OES – Modelo Optima 8300 (PerkinElmer).

Observou-se que, para o contaminante inorgânico Cd, nenhuma amostra apresentou concentração acima do LMT. Porém, uma amostra de flor de laranjeira e de silvestre apresentaram concentração do elemento As acima do LMT, sendo 0,5795 mg kg⁻¹ e 0,1131 mg kg⁻¹, respectivamente. Para uma amostra de silvestre, a concentração do elemento Pb também apresentou valor acima do LMT (0,3076 mg kg⁻¹) (2,3). Os valores mínimos e máximos de concentração para todos os elementos estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Concentrações (mg kg⁻¹) dos elementos inorgânicos encontrados nas 58 amostras de méis oriundas de 16 municípios do Estado do Rio de Janeiro.

Elemento	Mínimo	Máximo	Média	SD
Arsênio	0,003	0,60	0,02	0,08
Bário	0,06	1,9	0,6	0,4
Cádmio	0,0004	0,02	0,004	0,002
Cálcio	16000	224000	95000	52000
Chumbo	0,0008	0,31	0,07	0,06
Cobre	0,03	2,1	0,3	0,3
Cromo	0,007	3,8	0,7	0,8
Estrôncio	0,09	3,3	0,6	0,5
Lítio	0,001	0,09	0,01	0,01
Magnésio	7000	134000	53000	33000
Manganês	0,5	24	8	6
Níquel	0,04	0,3	0,10	0,06
Prata	0,03	0,7	0,1	0,1

Selênio	0,002	0,1	0,03	0,02
Sódio	13000	224000	68000	57000
Vanádio	0,02	0,07	0,04	0,01

Tais resultados não foram semelhantes ao encontrado no estudo realizado por Alves (2020) (4), que analisou As, Cd e Pb em méis do Brasil utilizando o ICP-MS, no qual nenhuma amostra apresentou concentração de contaminantes inorgânicos em valores acima do LMT estabelecido pela legislação. Em contrapartida, o estudo realizado por Leal (2022) (5) encontrou a concentração de Pb em amostra de mel acima do LMT determinado pela legislação brasileira, assim como a ocorrência deste presente estudo.

Considerando os trabalhos desenvolvidos por diversos autores, é considerável relatar que a variação de resultados de diferentes estudos para a análise de contaminantes de um mesmo país é esperada, pois as amostras foram provenientes de floradas e locais diversos, destacando-se as diferentes possibilidades de contaminação ambiental em cada região onde o alimento foi coletado (6,7).

A literatura científica aborda que o contaminante inorgânico Pb quando se encontra presente em organismos vivos em quantidades excessivas, pode causar diversos efeitos negativos ao sistema fisiológico. Dentre esses efeitos, citam-se: prejuízos ao sistema neurológico, acometimento do sistema hematológico, dentre outros (8).

Além deste, o As pode estar presente em alimentos e, neste contexto, provoca efeitos deletérios ao corpo humano em quadros de intoxicação, como: diminuição da produção de células brancas e vermelhas no sistema hematológico (9). O Cd é potencialmente tóxico mesmo em concentrações baixas no organismo e não exerce nenhum tipo de efeito benéfico em organismo vivo, seja ele um vegetal ou corpo humano (10).

É importante destacar que o As quantificado foi o total, sem ter havido a realização da análise por especiação química, uma vez que a maior toxicidade para o ser humano é atribuída ao As inorgânico (11). Desta forma, considera-se relevante realizar um novo estudo para, através da especiação química, identificar quais são as formas químicas do As no mel e direcionar a identificação do grau de toxicidade.

Vale ressaltar que, dentre as 58 amostras analisadas, apenas 2% e 3% apresentaram valor de Pb e As acima do LMT, respectivamente (2,3). Diante disso, é válido realizar novos estudos, a fim de confirmar o presente achado.

Na construção da matriz de dados para avaliação das interações foi utilizado 16 variáveis como colunas, sendo que as variáveis médias das concentrações dos elementos químicos em 58 amostras de méis como linhas. Os dados foram processados através do auto escalonamento, utilizando Statistica® versão 6 (StatSoft Inc., Tulsa, EUA).

Foi aplicada a análise de componentes principais (PCA), sendo que as três primeiras componentes principais acumularam 52% da variância total dos dados, logo um valor representativo e suficiente para explicar os dados obtidos do perfil mineral das amostras de méis. Os valores dos pesos para as três primeiras componentes principais (PCs), a variância total e o acúmulo da variância para análise dos dados está mostrado na Tabela 02.

TABELA 2. Valores dos pesos para as três primeiras PCs nas amostras de méis

Variável	PC1	PC2	PC3
As	-0,332	0,136	-0,169
Cd	-0,075	-0,552	-0,615
Pb	-0,283	-0,508	-0,375
Na	-0,861	0,148	-0,145
Mg	-0,854	0,110	-0,006
Ca	-0,879	0,031	-0,215
Li	-0,134	-0,161	0,598
Cr	0,050	-0,508	0,623
Mn	-0,864	0,210	-0,121
Ni	-0,157	-0,578	-0,011
Cu	-0,106	-0,683	0,056
Sr	-0,435	-0,495	0,059
Ag	-0,044	0,135	-0,087
Ba	-0,715	0,084	0,216
Se	-0,598	0,045	0,400
V	-0,618	-0,013	0,264
Variância total (%)	29	13	10
Variância acumulada (%)	29	42	52

A primeira componente (PC1) explicou 29% da variância total dos dados, obtendo-se como principais variáveis as concentrações de Na, Mg, Ca, Mn, Ba, Se e V com pesos negativos, mostrando uma correlação entre esses elementos químicos. Na PC2, com variabilidade de 13% dos dados obtidos, sendo as variáveis com maiores pesos foram as concentrações de Cd, Pb, Cr, Ni e Cu, ambas com valores próximos pesos negativos, mostrando uma também tendência entre estes elementos químicos. Por fim, na PC3 as variáveis com maiores pesos foram as concentrações de Cd e Cr, com valores de pesos negativos próximos e também com sinais contrários, com variabilidade de 10% dos dados.

Na Figura 01 (a e b) mostram os gráficos de escore entre PC2 versus PC1 e PC3 versus PC1, respectivamente, para amostras de méis, sendo que foram identificadas a partir da sua flora. Pode-se observar a predominância da flora 03 (Silvestre) dispersa em todos os quadrantes de ambos dos gráficos. As amostras com floras 02 (Assa-peixe), 08 (Cipó-uva) e 10 (Laranjeira) apresentaram baixas concentrações dos elementos químicos da PC1 e PC2, inclusive Cd, Pb, Cr, Ni e Cu, que são elementos químicos vinculados ao tráfego veicular e atividades industriais. Cobre pode estar relacionado com as emissões de desgaste do freio de veículos automotores. Adicionalmente com os aspectos da presença de Cd e Pb, sendo que estes fatos corroboram para a proximidade do apiário de cada amostra com indústrias ou rodovias (12).

No entanto, as amostras da flora 04 (Eucalipto), mostraram influência das concentrações de Na, Mg, Ca, Mn, Ba, Se e V, que são elementos químicos em abundância na crosta terrestre, inclusive no solo e no aerossol marinho (12), sendo considerados elementos essenciais para a dieta humana.

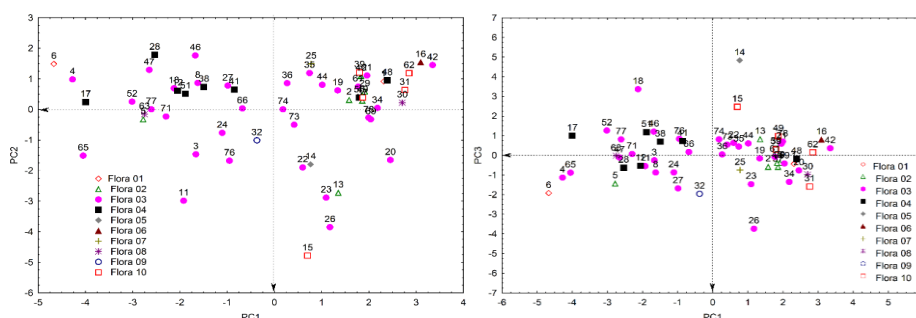


FIGURA 1. (a) Gráfico de escores PC2 x PC1 para as amostras de méis. (b) Gráfico de escores PC3 x PC1 para as amostras de méis.

CONCLUSÃO

Considerando-se os achados de concentrações de As e Pb acima do LMT estabelecido pela legislação em amostras específicas, reafirma-se a extrema importância do monitoramento da concentração de elementos essenciais e contaminantes inorgânicos em méis. Através de estudos de monitoramento é possível identificar localidades e floradas com maior índice de contaminação e desenvolver estratégias de controle, bem como avaliar os riscos à população humana. Além disso, a PCA indicou haver uma diferença entre o tipo de florada e a concentração dos elementos analisados em todas as amostras, sendo que a flora número 03 (Silvestre) apresentou maior predominância dentre as 10 floras analisadas. Entretanto, vale destacar que a flora 04 (Eucalipto) apresentou influência na concentração de elementos essenciais, o que demonstra que esse tipo de alimento pode ser uma fonte de elementos essenciais importantes para a nutrição.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. BRASIL. Instrução Normativa – IN nº 11, de 20 de outubro de 2000. Estabelece a identidade e os requisitos mínimos de qualidade que deve cumprir o mel destinado ao consumo humano direto.
2. BRASIL. Instrução normativa – IN nº 88, de 26 de março de 2021. Estabelece os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos.
3. BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 487, de 26 de março de 2021. Dispõe sobre os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos, os princípios gerais para o seu estabelecimento e os métodos de análise para fins de avaliação de conformidade.
4. ALVES, C. M. A. da C. **Determinação de As, Cd, Hg e Pb em mel empregando combustão iniciada por micro-ondas e ICP-MS**. 2020. 70 f. Dissertação. (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2020.
5. LEAL, S. S.; SOUSA, E. R.; SILVÉRIO, G.; LIMA, P. C. Perfil de elementos inorgânicos em amostras de mel do estado do Maranhão como um potencial bioindicador de origem geográfica. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – Campus Maracaná. São Luís – MA, Brasil, 2022. **Quim. Nova**, Vol. 45, No. 5, 531-536, 2022.
6. ANDRADE, C. K. de, ANJOS, V. E. dos, FELSNER, M. L.; TORRES, Y. R.; QUINÁIA, S. P. Relationship between geographical origin and contents of Pb, Cd, and Cr in honey samples from the state of Parana (Brazil) with chemometric approach. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 21, p. 12372-12381, 2014.
7. OLIVEIRA, F. A.; ABREU, A. T.; NASCIMENTO, N. O.; FROES-SILVA, R. E. S.; ANTONINI, Y.; NALINI, H. A.; LENA, J. C. Evaluation of matrix effect on the determination of rare earth elements and As, Bi, Cd, Pb, Se and In in honey and pollen of native Brazilian bees (*Tetragonisca angustula* – Jataí) by Q-ICP-MS. **Talanta**. v. 162, p. 488-494, 2017.
8. GARZA, A. VEGA, R. SOTO, E. Cellular mechanisms of lead neurotoxicity. **Med Sci Monit**, n. 12, 57-65, 2006.
9. DESESSO, J. M. Teratogen update: inorganic arsenic. **Teratology**, n. 63, p. 170-173, 2001.
10. PAULA, M. de. Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana. **Periódico Tchê Química**. Vol. 3 - N. 6 – AGO/2006. Porto Alegre – RS. Brasil.
11. CERVEIRA, C. **Especiação química de arsênio inorgânico em arroz por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos**. 77 f. Dissertação. (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2015.
12. LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; MINHO, A. S. Trace metals in the urban aerosols of Rio de Janeiro city. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23(4), 628-638, 2012.