

DETECÇÃO DE FRAUDES NO MEL COM ÊNFASE NA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO: REVISÃO

Roberta Ribeiro da Cruz CANGUSSU^{1*}; Leandro Soares SANTOS²

¹Doutoranda em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia;

²Docente, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

*E-mail para contato: roberta_cangussu@hotmail.com

RESUMO – *O mel é um adoçante natural que possui alto valor agregado no mercado, estando suscetível a adulteração. Muitas técnicas utilizadas nas análises de autenticidade do mel são caras, complexas e demandam um manipulador especializado. A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que é utilizada no controle de qualidade de alimentos, caracterizada por ser relativamente simples, rápida e que não demanda a utilização de solventes químicos. Nesse sentido, objetivou-se com esta revisão apresentar os diferentes estudos que estão sendo realizados utilizando a espectroscopia no infravermelho nas análises de detecção de fraudes em mel. Foram apresentados nove estudos distribuídos em uma tabela que utilizaram a técnica de espectroscopia no infravermelho como uma alternativa promissora nas análises de autenticidade no mel.*

Palavras-chave: Adulteração; FTIR; MIR; NIR.

DETECTION OF HONEY FRAUD WITH EMPHASIS ON INFRARED SPECTROSCOPY: REVIEW

ABSTRACT – *Honey is a natural sweetener that has high added value in the market, being susceptible to adulteration. Many techniques used in honey authenticity analysis are expensive, complex and require a specialized handler. Infrared spectroscopy is a technique that is used in food quality control, characterized by being relatively simple, fast and not requiring chemical solvents. In this sense, the aim of this review was to present the different studies that are being carried out using infrared spectroscopy in honey fraud detection analysis. Nine studies were presented, distributed in a table, that used the infrared spectroscopy technique as a promising alternative in the analysis of authenticity in honey.*

Keywords: Adulteration; FTIR; MIR; NIR.

1. INTRODUÇÃO

O mel é um adoçante natural, fonte de energia, que possui na sua composição principalmente os monossacarídeos glicose e frutose, e em menores quantidades aminoácidos, vitaminas, enzimas, minerais, polifenóis, dentre outros microconstituintes. Em função da espécie de abelha, tipo de florada, origem geográfica, estação ou época do ano e do modo de produção é possível obter méis com composição, principalmente dos compostos minoritários, muito diversificada, o que faz do mel um produto complexo (Siddiqui *et al.*, 2017).

Os méis estão sob constante ameaça de adulteração por motivos econômicos em razão do seu alto valor agregado, capacidade de produção menor que a demanda e extensa cadeia produtiva que tem como principais importadores os Estados Unidos e a Alemanha, e a China como principal exportadora. A complexidade da cadeia com a atuação de diversos atores que incluem apicultor, atravessadores, importadores, exportadores e indústria de alimentos, também é um fator que ajuda explicar a vulnerabilidade a fraudes na cadeia produtiva do mel. A fraude dos méis ocorre principalmente a partir da adição no mel coletado de adoçantes de baixo custo ou as próprias abelhas podem ser alimentadas com os xaropes adoçantes ao invés de floradas (Pita-Calvo *et al.*, 2017).

Geralmente os métodos de referência utilizados nas análises de qualidade do mel e detecção de fraude são técnicas caras, laboriosas e ainda necessitam de um operador especializado. Sendo assim, técnicas rápidas, precisas e menos onerosas são desenvolvidas visando a otimização das análises de rotina do mel (Ferreiro-González *et al.*, 2018). Uma das técnicas que vem sendo utilizadas no controle de qualidade do mel é a espectroscopia no infravermelho (Pita-Calvo *et al.*, 2017). É uma técnica de impressão digital, que fornece informações acerca da composição química da amostra, a partir das bandas espectrais formadas nos espectros, específico de cada molécula. É uma técnica relativamente simples, reproduzível e que requer pouco ou nenhum preparo da amostra (Movasaghi *et al.*, 2008). A impressão digital obtida de um espectro do NIR ou MIR pode ser utilizada para extrair informações acerca de um alimento. Entretanto, devido à complexidade dos espectros gerados, métodos quimiométricos devem ser utilizados visando otimizar as informações dos dados espectrais referentes à amostra analisada (Mara *et al.*, 2015).

Frente ao significativo número de trabalhos que utilizam a espectroscopia no infravermelho associado a quimiometria, como método alternativo e promissor em análises de mel, objetivou-se com este trabalho de revisão apresentar diversos estudos que utilizam esta técnica nas análises detecção de substâncias fraudulentas em amostras de mel.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada por meio das bases de dados: Scielo, Google Scholar e Science Direct. Os termos indexadores empregados para a busca (*fraud in honey*, *adulteration in honey*, *detection of fraud in honey by Near Infrared Spectroscopy*, *detection of adulteration in honey by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, e variações) foram utilizados para selecionar os artigos pertinentes ao tema, publicados entre 2010 e 2020.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fraude no mel pode acontecer de duas maneiras, a primeira indiretamente, quando as abelhas são alimentadas com os xaropes adoçantes, e o método direto, quando se tem a adição do adulterante no mel já coletado (Arroyo-Manzanares *et al.*, 2019).

No processo de adulteração do mel, são utilizados adoçantes de baixo custo, como o xarope de milho com alto teor de frutose (HFCS), xarope invertido de beterraba, xarope de maltose (Li *et al.*, 2017), açúcar de arenga, açúcar de coco (Riswahyuli *et al.*, 2020), açúcar de cana (Se *et al.*, 2018), xarope de sacarose (Huang *et al.*, 2020), xarope de “Jaggery” (Mishra *et al.*, 2010), dentre outros. Além da adulteração com adoçantes comerciais, foi relatada a adulteração com a adição de água (Arroyo-Manzanares *et al.*, 2019).

Diversas técnicas são utilizadas na detecção e quantificação de adulterantes presentes no mel, como a cromatografia em camada fina, cromatografia líquida de alta eficiência (Wu *et al.*, 2017) e cromatografia gasosa (Arroyo-Manzanares *et al.*, 2019). Muitas técnicas utilizadas na

detecção de adulterantes são caras, demandam muito tempo e necessitam de um manipulador capacitado (Huang *et al.*, 2020).

As técnicas espectroscópicas na região do MIR e NIR estão sendo muito utilizadas na identificação de adulterantes presentes em amostras de mel (Huang *et al.*, 2020) (Tabela 1). Além das vantagens já apresentadas, vale ressaltar que o equipamento a ser utilizado pode ser portátil, possibilitando a realização das análises no próprio local da colheita dos méis (Wu *et al.*, 2017).

A partir da impressão digital obtida na região do MIR associado a quimiometria, Se *et al.* (2018) detectaram e quantificaram diferentes adulterantes em amostras de mel de abelha sem ferrão (*Heterotrigona itama*) oriundos da Malásia. Enquanto Riswahyuli *et al.* (2020) diferenciaram os méis selvagens autênticos da Indonésia dos méis adulterados com açúcar comercial de Arenga (*Arenga pinnata*), palma e cana, utilizando a mesma região do infravermelho associado a estatística multivariada.

Huang *et al.* (2020) utilizaram os dados espectrais obtidos da fusão do ATR-FTIR e NIR para detectar a adulteração de méis oriundos da China, construindo um modelo para detecção de méis adulterados e naturais, com precisão, sensibilidade e especificidade de 100%.

A espectroscopia de infravermelho próximo visível (Vis-NIRS) combinado com ferramentas quimiométricas também é utilizada para detecção de adulterantes presentes no mel. Ferreiro-Gonzalez *et al.* (2018) as utilizaram na identificação e quantificação de diferentes adulterantes nos méis multiflorais com Denominação de Origem Protegida (DOP) da Granada, Espanha.

Em relação a espectroscopia na região do NIR, Li *et al.* (2017) utilizaram o espectrômetro de transformada de Fourier (FT)-NIR para detecção e quantificação dos adulterantes HFCS e xarope de maltose em amostras de mel chinesas. Para detectar o adulterante xarope de *Jaggery* em amostras de mel Indiano, Mishra *et al.* (2010) construíram um modelo de NIR combinado com Mínimos Quadrados Parciais (PLS), onde as amostras adulteradas foram preditas com um erro padrão de calibração (SEC) de 4,55 e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,81. Kumaravelu e Gopal (2015) construíram um modelo de NIR associado com PLS, que foi possível predizer o mesmo adulterante em amostras de mel, com erro padrão de calibração (SEC) de 0,00751 e coeficiente de determinação (R^2) de 0,9924.

O FT-NIR associado à Análise Discriminante PLS foi utilizado por Chen *et al.* (2011) para detecção de amostras de mel chinesa adulteradas com HFCS, obtendo taxas de classificação correta das amostras acima de 90 %.

Tabela 1. Detecção de adulterantes no mel utilizando a espectroscopia no infravermelho

Adulterante	Teor	Tipo do mel	Técnica	País	Referência
Xarope de “ <i>Jaggery</i> ”	0 a 30 %	Amostras de mel adquiridas no mercado local	NIR	Índia	(Mishra <i>et al.</i> , 2010)
HFCS	7 a 59 %	-	FT-NIR	China	(Chen <i>et al.</i> , 2011)
“ <i>Jaggery</i> ”	0 a 23,07 %	-	NIR	-	(Kumaravelu e Gopal, 2015)
HFCS e xarope de maltose	10, 20 e 40 %	Mel <i>Brassica</i> spp. e méis de diferentes origens florais	FT-NIR	China	(Li <i>et al.</i> , 2017)

Solução de açúcar de glicose e frutose e mel importado	10 %	Mel monofloral de quatro províncias da África do Sul	NIR	África do Sul	(Guelpa <i>et al.</i> , 2017)
HFCS	10 a 90 %	Mel multifloral com Denominação de Origem Protegida	Vis-NIR	Espanha	(Ferreiro-gonzález <i>et al.</i> , 2018)
Frutose, glicose, sacarose, xarope de milho e açúcar de cana	2 a 59 %	Mel de abelha sem ferrão (<i>Heterotrigona itama</i>)	MIR (FTIR-ATR)	Malásia	(Se <i>et al.</i> , 2018)
Açúcares de Arenga, coco e açúcar de cana	10 a 50 %	Mel selvagem	MIR (FTIR-ATR)	Indonésia	(Riswahyuli <i>et al.</i> , 2020)
HFCS, xaropes de arroz, beterraba, milho, maltose e sacarose	10 a 60 %	Mel de diferentes origens botânicas	MIR (FTIR) e NIR	China	(Huang <i>et al.</i> , 2020)

As técnicas espectroscópicas associadas com a quimiometria são eficientes na identificação de méis adulterados e na quantificação da substância adulterante, apresentando vantagens por serem rápidos, simples, de baixo custo e não destrutivo para a amostra analisada. Frente as vantagens apresentada das técnicas de espectroscopia, ressalta-se a importância do desenvolvimento de métodos oficiais baseado nestas técnicas para análise de controle de qualidade em méis (Li *et al.*, 2017; Pita-Calvo *et al.*, 2017).

4. CONCLUSÃO

Diante a todos os trabalhos apresentados, pode-se concluir que a espectroscopia no MIR e NIR pode ser uma alternativa estratégica em relação às metodologias oficiais para análises de autenticidade nos méis. Como o mel é um produto com alto valor agregado, estando suscetível a adulteração, a espectroscopia no infravermelho se apresenta como uma técnica eficiente para detectar os diferentes adulterantes presentes no mel.

Novos estudos ainda podem ser explorados devido a diversidade botânica e geográfica do mel, além da variedade dos xaropes adoçantes que podem ser utilizados no processo de adulteração.

5. REFERÊNCIAS

ARROYO-MANZANARES N., GARCÍA-NICOLÁS M., CASTELL A., CAMPILLO N., VIÑAS P., LÓPEZ-GARCÍA I., HERNÁNDEZ-CÓRDOBA M. Untargeted headspace gas chromatography – Ion mobility spectrometry analysis for detection of adulterated honey. *Talanta*, v. 205, 2019.

CHEN L., XUE X., YE Z., ZHOU J., CHEN F., ZHAO J. Determination of Chinese honey

- adulterated with high fructose corn syrup by near infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, v. 128, n. 4, p1110–1114, 2011.
- FERREIRO-GONZÁLEZ M., ESPADA-BELLIDO E., GUILLÉN-CUETO L., PALMA M., BARROSO C. G., BARBERO G. F. Rapid quantification of honey adulteration by visible-near infrared spectroscopy combined with chemometrics. *Talanta*, v. 188, p. 288–292, 2018.
- GUELPA A., MARINI F., DU PLESSIS A., SLABBERT R., MANLEY M. Verification of authenticity and fraud detection in South African honey using NIR spectroscopy. *Food Control*, v. 73, p. 1388–1396, 2017.
- HUANG F., SONG H., GUO L., GUANG P., YANG X., LI L., ZHAO H., YANG M. Detection of adulteration in Chinese honey using NIR and ATR-FTIR spectral data fusion. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 235, 2020.
- KUMARAVELU C., GOPAL A. Detection and Quantification of Adulteration in Honey through Near Infrared Spectroscopy. *International Journal of Food Properties*, v. 18, n. 9, p. 1930–1935, 2015.
- LI S., ZHANG X., SHAN Y., SU D., MA Q., WEN R., LI J. Qualitative and quantitative detection of honey adulterated with high-fructose corn syrup and maltose syrup by using near-infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, v. 218, p. 231–236, 2017.
- MARA B., CARVALHO A., MILLENA L., CARVALHO D., SÉLIA J., ANTÔNIO L., SOUZA E., FERREIRA W., DETMANN E., GIORDANO G., CARVALHO P. Rapid detection of whey in milk powder samples by spectrophotometric and multivariate calibration. *FOOD CHEMISTRY*, v. 174, p. 1–7, 2015.
- MISHRA S., KAMBOJ U., KAUR H., KAPUR P. Detection of jaggery syrup in honey using near-infrared spectroscopy. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, v. 6, n. 3, p. 306–315, 2010.
- MOVASAGHI Z., REHMAN S., REHMAN I. U. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 43, n. 2, p. 134–179, 2008.
- PITA-CALVO C., GUERRA-RODRÍGUEZ M. E., VÁZQUEZ M. Analytical methods used in the quality control of honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 65, n. 4, p. 690–703, 2017.
- RISWAHYULI Y., ROHMAN A., SETYABUDI F. M. C. S., RAHARJO S. Indonesian wild honey authenticity analysis using attenuated total reflectance-fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy combined with multivariate statistical techniques. *Heliyon*, v. 6, n. 4, 2020.
- SE K. W., GHOSHAL S. K., WAHAB R. A., IBRAHIM R. K. R., LANI M. N. A simple approach for rapid detection and quantification of adulterants in stingless bees (*Heterotrigona itama*) honey. *Food Research International*, v. 105, p. 453–460, 2018..
- SIDDIQUI A. J., MUSHARRAF S. G., CHOUDHARY M. I., RAHMAN A. ur. Application of analytical methods in authentication and adulteration of honey. *Food Chemistry*, v. 217, p. 687–698, 2017.
- WU L., DU B., VANDER HEYDEN Y., CHEN L., ZHAO L., WANG M., & XUE X. Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey – A challenge. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 86, p. 25–38, 2017.