

**Congresso  
Internacional da  
Agroindústria**  
25 a 27 de setembro



**Ciência,  
Tecnologia e  
Inovação: do  
campo à mesa**

## **AUTENTICIDADE DE MÉIS: UMA BREVE REVISÃO SOBRE *FINGERPRINTS* E MARCADORES QUÍMICOS**

### **AUTHENTICITY OF HONEYS: A BRIEF REVIEW ON FINGERPRINTS AND CHEMICAL MARKERS**

Silvana Katia Tischer Seraglio<sup>1</sup>; Greici Bergamo<sup>2</sup>; Luciano Valdemiro Gonzaga<sup>3</sup>; Roseane Fett<sup>4</sup>; Ana Carolina Oliveira Costa<sup>5</sup>

#### **Resumo**

A adulteração do mel representa uma ameaça à segurança alimentar desse produto, tornando-se uma questão ainda mais crítica quando se trata de méis com alta demanda e valor de mercado agregado. Nesse sentido, a busca por ferramentas que possam auxiliar na identificação de fraudes tanto por meio da adição de compostos ao mel como por meio da mistura de diferentes méis vem sendo alvo de pesquisas ao longo das últimas décadas. Portanto, esta revisão teve como objetivo abordar principalmente o uso do “*fingerprint*” cromatográfico/espectrométrico e da análise alvo (marcadores químicos) como ferramentas na avaliação da autenticidade de méis. Com base nas informações apresentadas, foi possível verificar o potencial dessas abordagens na detecção de fraudes em méis e a importância da contínua investigação dessas e de outras ferramentas para a avaliação da autenticidade de méis.

**Palavras-Chave:** Análise alvo, Impressão cromatográfica/espectrométrica, Mel, Metabolômica.

#### **Abstract**

The adulteration of honey represents a threat to the food security of this product, making it an even more critical issue when it comes to honey with high demand. In this sense, the search for tools that can assist in the identification of frauds both by adding compounds to honey and by mixing different honeys has been the subject of researches over the past few decades. In this sense, this review aimed to address mainly the use of the chromatographic/spectrometric fingerprint and the target analysis (chemical markers) as tools in assessing the authenticity of honey. Based on the information presented, it was possible to verify the potential of these approaches in detecting fraud in honeys and the importance of the continuous investigation of these and other tools for the evaluation of the authenticity of honeys.

**Keywords:** Target analysis, Chromatographic/spectrometric printing, Honey, Metabolomics.

<sup>1</sup> Pós-doutoranda (CNPq Scholarship - Brazil (160175/2019-4)), Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, [siluanaseraglio@hotmail.com](mailto:siluanaseraglio@hotmail.com)

<sup>2</sup> Doutora, Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, [greici.bergamo@hotmail.com](mailto:greici.bergamo@hotmail.com)

<sup>3</sup> Técnico de laboratório, Universidade Federal de Santa Catarina, [lvgonzaga@hotmail.com](mailto:lvgonzaga@hotmail.com)

<sup>4</sup> Professora, Doutora em Química Orgânica, Universidade Federal de Santa Catarina, [roseane.fett@ufsc.br](mailto:roseane.fett@ufsc.br)

<sup>5</sup> Professora, Doutora em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, [ana.costa@ufsc.br](mailto:ana.costa@ufsc.br)

## 1 Introdução

De acordo com organizações regulamentadoras, o mel é definido como sendo um produto elaborado pelas abelhas do gênero *Apis mellifera* a partir do néctar de flores (mel floral) ou de secreções adocicadas de partes vivas de plantas e/ou de excreções de insetos sugadores de plantas (mel de melato) (BRASIL, 2000; CODEX ALIMENTARIUS, 2001; EUROPEAN COMMISSION, 2002; MERCOSUL, 1999).

Esse alimento é utilizado milenarmente como adoçante e com fins medicinais (KATEEL et al., 2018; KHALIL et al., 2015). O mel é composto majoritariamente de açúcares, majoritariamente frutose e glicose, constituindo aproximadamente de 60 a 80% da sua composição. A água consiste no segundo principal constituinte presente em méis, correspondendo por volta de 15 a 20%. Além desses macronutrientes, centenas de outros micronutrientes são encontrados nos méis, incluindo ácidos orgânicos, minerais, compostos voláteis, vitaminas, carotenoides, compostos fenólicos, produtos de degradação de açúcares, enzimas, aminoácidos, proteínas, peptídeos, compostos aromáticos, dentre outros (BERGAMO et al., 2018, 2019; CAN et al., 2015; ESCUREDO et al., 2013; FECHNER et al., 2016). Devido à composição, o mel também está associado a efeitos promotores da saúde, que incluem principalmente atividade antioxidante, antimicrobiana e anti-inflamatória (CAN et al., 2015; GHAMH; KHAN; ALSHEHRI, 2018; SERAGLIO et al., 2019).

Portanto, sendo um alimento amplamente conhecido e presente na mesa de consumidores do mundo inteiro, o mel torna-se alvo de ações fraudulentas. A adulteração intencional do mel representa um potencial risco à saúde do consumidor além de ser uma prática criminosa, a qual se torna ainda mais crítica quando se trata de méis com características específicas. Essa ação pode ocorrer por meio da adição intencional de xaropes de açúcar, água, dextrinas e outros constituintes ao mel, bem como pela mistura de méis de baixa qualidade ou de baixo valor comercial a méis de alto valor a fim de aumentar o rendimento e lucro (BERGAMO et al., 2019; CAMINA; PELLERANO; MARCHEVSKY, 2012; WU et al., 2017). Além disso, a mistura de diferentes méis também pode ocorrer naturalmente pela ação das próprias abelhas, de acordo com a disponibilidade de recursos melíferos e de pólen. Esse é o caso da mistura de mel de melato de bracinga com mel floral durante os períodos inicial e final de safra, no qual existe a disponibilidade de néctar e de exsudato concomitantemente (BERGAMO et al., 2018; MARENDA et al., 2011). Nesse contexto, a busca por ferramentas que possam auxiliar na identificação de fraudes em méis tem sido alvo de pesquisas nas últimas décadas, empregando-se essencialmente técnicas analíticas associadas a tratamentos estatísticos (PITA-CALVO; VÁZQUEZ, 2018; SERAGLIO et al., 2019). Nesse cenário, a busca por perfis cromatográficos e espectrométricos, gerando padrões conhecidos como “*fingerprint*” (ou

impressão digital), além disso a investigação de marcadores químicos de autenticidade também tem se destacado.

Nesse sentido, essa breve revisão teve como objetivo abordar principalmente o uso do *fingerprint* cromatográfico/espectrométrico e da análise alvo (por meio de marcadores químicos) como ferramentas de avaliação da autenticidade de méis.

## **2 Metabolômica**

A metabolômica consiste em uma ciência interdisciplinar relacionada à caracterização de metabólitos de baixa massa molar (<1500 Da) de determinada matriz empregando tecnologias analíticas sofisticadas e métodos estatísticos (CUADROS-RODRÍGUEZ et al., 2016; IBÁÑEZ et al., 2013; PUTRI et al., 2013).

A “metabolômica de alimentos” (do inglês, *food metabolomics*) ou “foodômica” (do inglês, *foodomics*) (CIFUENTES, 2009; CUADROS-RODRÍGUEZ et al., 2016; IBÁÑEZ et al., 2013; KIM et al., 2016) é o segmento da metabolômica relacionada aos alimentos. Esta extensão surgiu principalmente visando atender as demandas relacionadas a garantia da segurança alimentar, a qualidade e a rastreabilidade de alimentos empregando métodos analíticos eficientes e de baixo custo (CASTRO-PUYANA; HERRERO, 2013). Nesse contexto, essa ciência apresenta grande potencial nas temáticas de autenticação de alimentos e identificação de fraudes (JUMHAWAN et al., 2015; KUSÍ; VAN RUTH, 2015; MIAO et al., 2015; SON et al., 2008).

A qualidade dos alimentos, que envolve a sua composição, aroma, sabor, entre outros atributos, é extremamente importante para a sua aceitação por parte do consumidor. Além disso, essas características também podem estar relacionadas à agregação de valor a um produto, tornando esses alimentos susceptíveis a fraudes. No caso do mel, a origem botânica é um fator extremamente determinante para a sua aceitação pelo consumidor, fato que afeta diretamente o valor do produto e por isso estimula a ocorrência cada vez mais rotineira de fraudes envolvendo misturas de diferentes tipos de méis, incluindo mel artificial, bem como a adição de outras substâncias a esses produtos (BERGAMO et al., 2018; JANDRIĆ et al., 2015; WANG et al., 2015; WU et al., 2017).

Por envolver a investigação de uma vasta diversidade de compostos químicos presentes em matrizes alimentares, a análise metabolômica de alimentos se torna complexa. A fim de facilitar esse estudo, algumas estratégias foram criadas, tais como:

- Análise alvo: identificação e/ou quantificação de analitos de interesse, sendo também referenciados como marcadores químicos, de identificação ou de autenticidade (CASTRO-VÁZQUEZ et al., 2014; GAŠIĆ et al., 2015);

- Perfil metabólico: caracterização de um grupo de metabólitos com relação entre si ou provindos de uma via metabólica específica (CASTRO-PUYANA; HERRERO, 2013);

- Impressão digital (*fingerprint*): comparação de padrões de metabólitos entre amostras, como cromatogramas/espectros, sem necessitar obrigatoriamente da identificação e/ou quantificação desses metabólitos. Dependendo da origem desses compostos, este pode ser referenciado ainda como impressão metabólica, cromatográfica ou espectrométrica (CASTRO-PUYANA; HERRERO, 2013; CUADROS-RODRÍGUEZ et al., 2016; GARCÍA-CAÑAS et al., 2010; IBÁÑEZ et al., 2013; PIZARRO et al., 2013; SÂRBU et al., 2012; SOUTO et al., 2010; URBANO et al., 2006).

## 2.1 *Fingerprint* cromatográfico/espectrométrico

A impressão digital associada à análise estatística multivariada pode indicar diferenças expressivas entre amostras o que permite que padrões específicos sejam determinados para certos grupos de alimentos. Nesse sentido, a busca por *fingerprints* oriundos do uso das técnicas de cromatografia e espectrometria têm se destacado na área de alimentos, inclusive em méis (CASTRO-PUYANA; HERRERO, 2013).

Dentre os métodos que podem ser empregados na determinação de *fingerprints* cromatográficos/espectrométricos em alimentos, podem ser destacadas as técnicas vibracionais espectroscópicas, como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (CUBERO-LEON; PEÑALVER; MAQUET, 2014); e as técnicas de separação cromatográfica e eletroforética, como a cromatografia a gás (ALIFERIS et al., 2010; JUMHAWAN et al., 2015; MIAO et al., 2015), cromatografia líquida de alta eficiência (KUSÍ; VAN RUTH, 2015), eletroforese capilar (HAN et al., 2012) e espectrofotometria ultravioleta/visível (BERGAMO et al., 2020; PIZARRO et al., 2013; SÂRBU et al., 2012; SOUTO et al., 2010; URBANO et al., 2006).

Associada aos métodos de detecção das impressões digitais, a análise estatística multivariada é massivamente empregada para o tratamento dos dados. Dentre as principais ferramentas estatísticas utilizadas, podem ser destacadas a análise de *cluster* (SÂRBU et al., 2012), análise de componentes principais (CASTRO-PUYANA; HERRERO, 2013; CHEN et al., 2008; KUSÍ; VAN RUTH, 2015; WORLEY; POWERS, 2013), análise discriminante de projeções ortogonais para estruturas latentes, análise hierárquica de projeções ortogonais para estruturas latentes (ALIFERIS et al., 2010; JANDRIĆ et al., 2015; JUMHAWAN et al., 2015), análise de algoritmos baseados na regra do vizinho mais próximo (KUSÍ; VAN RUTH, 2015), análise discriminante linear (PIZARRO et al., 2013; SÂRBU et al., 2012; SOUTO et al., 2010), entre outros. Dentre as ferramentas citadas, a análise de componentes principais destaca-se pelo seu amplo uso, possivelmente por tratar-se de uma análise que permite uma inspeção visual da

similaridade ou discrepância entre as amostras, tornando a interpretação dos dados mais fácil (MIAO et al., 2015).

A seguir serão apresentados alguns estudos de sucesso voltados à aplicação do *fingerprint* cromatográfico/espectrométrico na autenticidade de méis.

A diferenciação de 62 amostras de méis florais Poloneses de seis origens distintas (*Brassica napus* L. var *oleifera* Metzger, *Fagopyrum esculentum* Moench, *Calluna vulgaris* (L.) casco, *Centaurea cyanus* L., *Robinia pseudoacacia* L. e *Tilia* spp) foi realizada no estudo de Kuś e Van Ruth (2015) a partir do uso da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD, do inglês *high performance liquid chromatography-diode array detector*) associada ao uso da análise de componentes principais e de algoritmos baseados na regra do vizinho mais próximo. Com base nos resultados obtidos, os autores puderam concluir que o uso da impressão cromatográfica provinda da HPLC-DAD juntamente com a análise quimiométrica dos dados fornecem um padrão universal e podem ser empregados na classificação de méis florais.

Em outro estudo, a impressão cromatográfica de 77 amostras de méis florais gregos de sete origens diferentes (*Castanea sativa*, *Gossypium hirsutum*, *Abies* spp., *Erica manipuliflora*, *Pinus* spp., *Corydothymus capitatus* e *Citrus* spp.) foi investigada a partir do uso da cromatografia a gás associada à espectrometria de massas. Por meio do uso da microextração em fase sólida no modo “*headspace*”, compostos voláteis foram extraídos e em seguida submetidos a análise cromatográfica. Diferentes ferramentas estatísticas foram utilizadas no tratamento dos dados, a saber: análise de componentes principais, análise discriminante de projeções ortogonais para estruturas latentes, análise hierárquica de projeções ortogonais para estruturas latentes e modelagem independente e flexível por analogia de classe. Os autores verificaram que a combinação das impressões cromatográficas associada à análise hierárquica de projeções ortogonais para estruturas latentes resultou na separação correta de 98% dos méis investigados, demonstrando o potencial do uso dessa abordagem na discriminação e classificação de méis de acordo com a sua origem botânica (ALIFERIS et al., 2010).

O potencial da impressão espectrométrica na discriminação do mel de melato de bracinga de méis florais de diferentes origens botânicas oriundos do Brasil foi investigado por Bergamo et al. (2020). Por meio da avaliação do perfil espectrofotométrico visível (380 a 800 nm) de ambos os méis associado a análise de componentes principais, foi possível verificar a existência de um perfil específico para o mel de melato de bracinga, independente do ano de coleta, o qual permitiu a sua satisfatória diferenciação de méis florais da mesma região geográfica e, possivelmente de outros méis de melato de diferentes origens botânicas e geográficas. Segundo os autores, a impressão espectrométrica construída a partir das amostras contribuiu para a avaliação da autenticidade do mel de melato de bracinga.

## **2.2 Marcadores de autenticidade: análise alvo**

Ao contrário da impressão digital no qual não é necessária a identificação e quantificação dos metabolitos, na análise alvo essas práticas são necessárias e utilizadas para a verificação da autenticidade e diferenciação de méis, tanto por meio da sua origem botânica como geográfica (CASTRO-VÁZQUEZ et al., 2014; GAŠIĆ et al., 2015), uma vez que a composição do mel é influenciada por diversos fatores como espécie da planta, condições ambientais e climáticos, processamento e estocagem, dentre outros (PISANI; PROTANO; RICCOBONO, 2008; PYRZYNSKA; BIESAGA, 2009). Ainda, o conhecimento prévio dos analitos possivelmente presentes na amostra alvo é importante para que seja então escolhido o método mais adequado para sua detecção.

A seguir serão reportados alguns dos principais grupos de compostos presentes nos méis e alvos comuns da busca por marcadores químicos de autenticidade.

### **2.2.1 Açúcares**

Além da presença majoritária dos monossacarídeos frutose e glicose (entre 60 e 80% da composição do mel), normalmente são também encontrados, em menores concentrações, especialmente di e trissacarídeos como sacarose, maltose, isomaltose e rafinose (KAMAL; KLEIN, 2011; NAYIK; DAR; NANDA, 2015; PASCUAL-MATÉ et al., 2018), os quais vêm sendo investigados principalmente como marcadores de origem botânica e também de diferenciação entre méis de melato e méis florais (BERGAMO et al., 2019; CAN et al., 2015; DE LA FUENTE et al., 2011; ESCUREDO et al., 2013; KAŠKONIENĚ; VENSKUTONIS; ČEKSTERYTĚ, 2010; MANZANARES et al., 2011; OUCHEMOUKH et al., 2010).

Em 77 méis da Espanha (53 méis florais e 24 méis de melato), os açúcares frutose, glicose, sacarose, maltose, isomaltose, trealose, turanose e melezitose foram avaliados utilizando HPLC acoplado ao detector de índice de refração diferencial por Manzanares et al. (2011). Os autores observaram que as concentrações de trealose e isomaltose eram maiores em méis de melato quando comparados aos méis florais, enquanto para a glicose, sacarose, turanose e melezitose as concentrações encontradas foram menores. Segundo os autores, o perfil de açúcares aliado à análise estatística multivariada pode contribuir na discriminação de méis florais e méis de melato.

A contribuição do perfil e concentração de açúcares na discriminação entre méis de melato e méis florais também foi investigada por Bergamo et al. (2019a) utilizando eletroforese capilar acoplada a detector de arranjo de diodos. Maiores concentrações de maltose e menores concentrações de glicose e sacarose foram encontradas em méis de melato de bracatinga, os quais contribuíram fortemente para a discriminação entre os dois tipos de méis (melato e floral) utilizando a análise de componentes principais.

Em outro estudo, 108 méis uniflorais e multiflorais espanhóis foram investigados por De La Fuente et al. (2011) quanto ao seu perfil e concentração de açúcares por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas. As maiores concentrações foram encontradas para a frutose seguida da glicose. Dissacarídeos, como turanose, maltulose, isomaltose, maltose, kojibiose e trealulose, e outros oligossacarídeos, como erlose, rafinose, 1-kestose e melezitose, também foram encontrados, porém em menores concentrações e com ampla variabilidade dentro da mesma origem botânica. Entretanto, alguns açúcares foram identificados como possíveis indicadores da origem botânica do mel, como a teanderose e panose em méis de alecrim; a 6-kestose para méis de *Rosaceae*; a sacarose para méis de citrus; e rafinose e 1-kestose para méis de urze. Sendo assim, esses açúcares podem contribuir na classificação dos méis citados acima.

Além da variabilidade no perfil e concentrações de açúcares a partir da origem botânica e geográfica, outros fatores como a ação de enzimas e reações durante o armazenamento e processamento resultam em uma variabilidade adicional da composição de açúcares em méis (DE LA FUENTE et al., 2011). Dessa forma, a exploração da composição de carboidratos como marcadores de diferenciação de origem botânica e geográfica, bem como de adulterações, apresenta potencial, mas ainda requer estudos complementares.

### **2.2.2 Minerais**

Os minerais compõem pequena quantidade da composição dos méis (normalmente até 1%), sendo encontrados em maiores concentrações em méis escuros, como méis de melato ou méis florais de tonalidade escura como de eucalipto (BOBIS et al., 2020; GONZÁLEZ-MIRET et al., 2005; SERAGLIO et al., 2019; VANHANEN; EMMERTZ; SAVAGE, 2011).

É reconhecido que o perfil e concentração desses compostos em méis está diretamente relacionado à quantidade e tipos desses elementos absorvidos pelas plantas por meio do solo e água (GONZÁLEZ-MIRET et al., 2005). Dessa forma, esses elementos também trazem consigo informações quanto à contribuição do próprio ambiente (GAŠIĆ et al., 2015; TUZEN et al., 2007). Considerando essas características, os minerais presentes no mel são um reflexo da característica da região onde o mel foi elaborado, apresentando enorme potencial para ser explorado como marcador de origem geográfica e diferenciação entre méis de melato e méis florais.

No estudo conduzido por Madejczyk e Baralkiewicz (2008), a composição de minerais de amostras de mel monofloral de colza e de mel de melato oriundos de diferentes regiões da Polônia foram investigados. Os elementos potássio, magnésio, cálcio, ferro, zinco, cobre, alumínio, boro, manganês, níquel e cromo foram quantificados, sendo as maiores concentrações de sódio, magnésio e zinco encontradas nos méis de melato e de cálcio e manganês nos méis

monoflorais de colza. Por meio do uso da análise de agrupamento hierárquico, foi possível a diferenciação entre os dois tipos de méis (melato e colza) e os distinguir geograficamente.

Em outro estudo, com base nos minerais potássio, cálcio, sódio, magnésio e manganês, Bergamo et al. (2018) propuseram um modelo de classificação para a diferenciação entre méis de melato de bracatinga puros de méis florais e méis de melato de bracatinga adulterados com 5, 15 e 25% de méis florais. O modelo de classificação proposto apresentou resultados promissores, podendo contribuir na verificação da autenticidade e detecção de fraudes relacionado ao mel de melato de bracatinga.

### 2.2.3 Compostos voláteis

As características especialmente sensoriais, como aroma e sabor, de cada tipo de mel são influenciados em grande parte pela composição e concentração da sua fração volátil (ESCRICHE et al., 2009; SORIA; MARTÍNEZ-CASTRO; SANZ, 2007, 2008). Esses compostos são constituintes minoritários do mel provenientes de diversas fontes como do néctar, pólen e/ou melato (ALISSANDRAKIS et al., 2003; CASTRO-VÁZQUEZ et al., 2009); produzidos pela abelha; do processo de maturação do mel; da manipulação e condições pós-colheita (ROWLAND et al., 1995). Nesse último caso, a presença de compostos derivados de furano, como furfural e 5-hidroximetilfurfural, podem ser detectados quando o mel foi submetido a aquecimento e/ou estocagem prolongada, ocasionando o decréscimo da sua qualidade e indicando assim possível deterioração do produto (CASTRO-VÁZQUEZ; DÍAZ-MAROTO; PÉREZ-COELLO, 2006). Além disso, os compostos voláteis apresentam grande potencial na busca por marcadores de autenticidade.

Por meio da investigação da composição volátil de 16 méis de melato e 29 méis florais da Espanha, Soria et al. (2004) observaram que 70% das amostras foram corretamente diferenciadas principalmente com base nos compostos borneol-álcool terpenóide (maior concentração no mel de melato) e 1-(2-furanil)-etanona (característico dos méis florais).

Em outros estudos com méis espanhóis, três compostos (*erythro*-2,3-butanediol, *treo*-2,3-butanediol, 1-hidroxi-2-propanona e 3-hidroxi-2-butanona) foram sugeridos como indicadores de méis de melato, uma vez que só foram encontrados nesse tipo de mel (ESCRICHE et al., 2009; SORIA et al., 2005). Ainda, o *trans*-carvalho lactona foi proposto como indicador de origem botânica de mel de melato de carvalho (CASTRO-VÁZQUEZ; DÍAZ-MAROTO; PÉREZ-COELLO, 2006).

Elevada abundância dos ácidos benzoico, fenilacético, 2-hidroxibenzoico e 4-hidroxifenilacético aliada a baixa abundância do 4-hidroxifeniletanol e dos ácidos 4-hidroxibenzoico e 4-metoxibenzoico foram sugeridos como possíveis marcadores químicos do mel de melato de *Salix* spp. (JERKOVIĆ et al., 2010).

Em outro estudo, 55 compostos voláteis foram identificados em méis de *Pinus* spp. de diferentes regiões da Grécia, sendo estes pertencentes as classes de ésteres, álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos e outros (KARABAGIAS et al., 2014). Segundo os autores, a utilização dos compostos voláteis contribui com maior precisão para a discriminação geográfica desses méis, do que quando empregados parâmetros como físico-químicos.

Portanto, considerando a diversidade de compostos presentes na fração volátil de méis, esse grupo de compostos apresentam elevado potencial para ser explorado na busca de marcadores químicos de autenticidade de méis e indicação de fraudes. Portanto, a continua investigação

### **3 Considerações finais**

Nessa breve revisão, principalmente o uso do *fingerprint* cromatográfico/espectrométrico e da análise alvo (marcadores químicos) foram abordados como ferramentas na avaliação da autenticidade de méis. Com base nas informações levantadas foi possível verificar que a análise alvo, por meio da busca de marcadores químicos específicos, vem sendo mais explorada do que o *fingerprint* cromatográfico/espectrométrico. Minerais, açúcares e compostos voláteis podem ser citados como os principais grupos de compostos com potencial para identificação de marcadores químicos. Entretanto, outras classes de compostos presentes em méis, como aminoácidos e proteínas, também podem ser exploradas na busca de marcadores químicos, bem como a continua investigação de possíveis *fingerprints* apresenta promissor potencial. Sendo assim, nessa revisão foi possível entender a importância da continuidade da investigação dessas e outras ferramentas para a avaliação da autenticidade de méis, visto o promissor potencial apresentado por essas ferramentas na detecção de fraudes e garantia da autenticidade de méis.

### **4 Agradecimentos**

Os autores gostariam de agradecer o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES; código de financiamento 001) pelas bolsas de estudo e suporte financeiro.

### **5 Referências**

ALIFERIS, K. A. et al. Botanical discrimination and classification of honey samples applying gas chromatography/mass spectrometry fingerprinting of headspace volatile compounds. **Food Chemistry**, v. 121, p. 856–862, 2010.

- ALISSANDRAKIS, E. et al. Ultrasound-assisted extraction of volatile compounds from citrus flowers and citrus honey. **Food Chemistry**, v. 82, p. 575–582, 2003.
- BERGAMO, G. et al. Mineral profile as a potential parameter for verifying the authenticity of bracatinga honeydew honeys. **LWT - Food Science and Technology**, v. 97, p. 390–395, 2018.
- BERGAMO, G. et al. Physicochemical characteristics of bracatinga honeydew honey and blossom honey produced in the state of Santa Catarina: an approach to honey differentiation. **Food Research International**, v. 116, p. 745–754, 2019.
- BERGAMO, G. et al. Use of visible spectrophotometric fingerprint and chemometric approaches for the differentiation of *Mimosa scabrella* Bentham honeydew honey. **Journal of Food Science and Technology**, *in press*, 2020.
- BOBIS, O. et al. Eucalyptus honey: quality parameters, chemical composition and health-promoting properties. **Food Chemistry**, v. 325, p. 126870, 2020.
- BRASIL. MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 11, de 20 de outubro de 2000. Aprova Regulamento técnico de Identidade e Qualidade do Mel. p. 1–4, 2000.
- CAMINA, J. M.; PELLERANO, R. G.; MARCHEVSKY, E. J. Geographical and botanical classification of honeys and apicultural products by chemometric methods. a review. **Current Analytical Chemistry**, v. 8, p. 408–425, 2012.
- CAN, Z. et al. An investigation of Turkish honeys: their physico-chemical properties, antioxidant capacities and phenolic profiles. **Food Chemistry**, v. 180, p. 133–141, 2015.
- CASTRO-PUYANA, M.; HERRERO, M. Metabolomics approaches based on mass spectrometry for food safety, quality and traceability. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 52, p. 74–87, 2013.
- CASTRO-VÁZQUEZ, L. et al. Differentiation of monofloral citrus, rosemary, eucalyptus, lavender, thyme and heather honeys based on volatile composition and sensory descriptive analysis. **Food Chemistry**, v. 112, p. 1022–1030, 2009.
- CASTRO-VÁZQUEZ, L. et al. Floral origin markers for authenticating Lavandin honey (*Lavandula angustifolia* x *latifolia*). Discrimination from Lavender honey (*Lavandula latifolia*). **Food Control**, v. 37, p. 362–370, 2014.
- CASTRO-VÁZQUEZ, L.; DÍAZ-MAROTO, M. C.; PÉREZ-COELLO, M. S. Volatile composition and contribution to the aroma of Spanish honeydew honeys. Identification of a new chemical marker. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 4809–4813, 2006.
- CHEN, Y. et al. Quality control and original discrimination of *Ganoderma lucidum* based on high-performance liquid chromatographic fingerprints and combined chemometrics methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 623, p. 146–156, 2008.
- CIFUENTES, A. Food analysis and foodomics. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 7109, 2009.
- CODEX ALIMENTARIUS. Revised codex standard for honey, standards and standard methods. **Codex Alimentarius Commission FAO/OMS**, v. 11, p. 1–7, 2001.

- CUADROS-RODRÍGUEZ, L. et al. Chromatographic fingerprinting: an innovative approach for food “identification” and food authentication – a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 909, p. 9–23, 2016.
- CUBERO-LEON, E.; PEÑALVER, R.; MAQUET, A. Review on metabolomics for food authentication. **Food Research International**, v. 60, p. 95–107, 2014.
- DE LA FUENTE, E. et al. Carbohydrate composition of Spanish unifloral honeys. **Food Chemistry**, v. 129, p. 1483–1489, 2011.
- ESCRICHE, I. et al. Influence of simulated industrial thermal treatments on the volatile fractions of different varieties of honey. **Food Chemistry**, v. 112, p. 329–338, 2009.
- ESCUREDO, O. et al. Nutritional value and antioxidant activity of honeys produced in a European Atlantic area. **Food Chemistry**, v. 138, p. 851–856, 2013.
- EUROPEAN COMMISSION. European Commission Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 relating to honey. **Official Journal of the European Communities**, p. 10–47, 2002.
- FECHNER, D. C. et al. Multivariate classification of honeys from Corrientes (Argentina) according to geographical origin based on physicochemical properties. **Food Bioscience**, v. 15, p. 49–54, 2016.
- GARCÍA-CAÑAS, V. et al. Advances in nutrigenomics research: novel and future analytical approaches to investigate the biological activity of natural compounds and food functions. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 51, p. 290–304, 2010.
- GAŠIĆ, U. M. et al. Chemical markers for the authentication of unifloral *Salvia officinalis* L. honey. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 44, p. 128–138, 2015.
- GHRAMH, H. A.; KHAN, K. A.; ALSHEHRI, A. M. A. Antibacterial potential of some Saudi honeys from Asir region against selected pathogenic bacteria. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 26, p. 1278–1284, 2018.
- GONZÁLEZ-MIRET, M. L. et al. Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 2574–2580, 2005.
- HAN, L. et al. Simultaneous chromatographic fingerprinting and quantitative analysis of flavonoids in pollen *Typhae* by high-performance capillary electrophoresis. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 2, p. 602–609, 2012.
- IBÁÑEZ, C. et al. Metabolomics, peptidomics and proteomics applications of capillary electrophoresis-mass spectrometry in foodomics: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 802, p. 1–13, 2013.
- JANDRIĆ, Z. et al. Discrimination of honey of different floral origins by a combination of various chemical parameters. **Food Chemistry**, v. 189, p. 52–59, 2015.
- JERKOVIĆ, I. et al. Molecular diversity of volatile compounds in rare willow (*Salix* spp.) honeydew honey: identification of chemical biomarkers. **Molecular Diversity**, v. 14, p. 237–248, 2010.
- JUMHAWAN, U. et al. Application of gas chromatography/flame ionization detector-based

metabolite fingerprinting for authentication of Asian palm civet coffee (*Kopi Luwak*). **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 120, p. 555–561, 2015.

KAMAL, M. A.; KLEIN, P. Determination of sugars in honey by liquid chromatography. **Saudi journal of biological sciences**, v. 18, p. 17–21, 2011.

KARABAGIAS, I. K. et al. Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics. **Food Chemistry**, v. 146, p. 548–557, 2014.

KAŠKONIENĖ, V.; VENSKUTONIS, P. R.; ČEKŠTERYTĖ, V. Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 801–807, 2010.

KATEEL, R. et al. Antibacterial action of tropical honey on various bacteria obtained from diabetic foot ulcer. **Complementary Therapies in Clinical Practice**, v. 30, p. 29–32, fev. 2018.

KHALIL, M. I. et al. Cardioprotective effects of Tualang Honey: amelioration of cholesterol and cardiac enzymes levels. **BioMed Research International**, v. 2015, p. 286051, 2015.

KIM, S. et al. Food metabolomics: from farm to human. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 37, p. 16–23, 2016.

KUŚ, P. M.; VAN RUTH, S. Discrimination of Polish unifloral honeys using overall PTR-MS and HPLC fingerprints combined with chemometrics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, p. 69–75, 2015.

MADEJCZYK, M.; BARALKIEWICZ, D. Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP-MS and F-AAS/AES. **Analytica Chimica Acta**, v. 617, p. 11–17, 2008.

MANZANARES, A. B. et al. Differentiation of blossom and honeydew honeys using multivariate analysis on the physicochemical parameters and sugar composition. **Food Chemistry**, v. 126, p. 664–672, 2011.

MARENDA, T. A. et al. Desenvolvimento de um sistema para classificação do mel em floral e melato por parâmetros físico químicos combinados com redes neurais artificiais. **Evidência**, v. 11, p. 61–74, 2011.

MERCOSUL. Regulamento Técnico MERCOSUL “Identidade e Qualidade do Mel”. MERCOSUL/GMC/RES. N° 89/99. p. 1–6, 1999.

MIAO, Q. et al. GC-FID coupled with chemometrics for quantitative and chemical fingerprinting analysis of *Alpinia oxyphylla* oil. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 102, p. 436–442, 2015.

NAYIK, G. A.; DAR, B. N.; NANDA, V. Physico-chemical, rheological and sugar profile of different unifloral honeys from Kashmir valley of India. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, p. 3151–3162, 2015.

OUCHEMOUKH, S. et al. HPLC sugar profiles of Algerian honeys. **Food Chemistry**, v. 121, p. 561–568, 2010.

PASCUAL-MATÉ, A. et al. Sugar composition and sugar-related parameters of honeys from

the northern Iberian Plateau. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 74, p. 34–43, 2018.

PISANI, A.; PROTANO, G.; RICCOBONO, F. Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). **Food Chemistry**, v. 107, p. 1553–1560, 2008.

PITA-CALVO, C.; VÁZQUEZ, M. Honeydew Honeys: A Review on the characterization and authentication of botanical and geographical origins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, p. 2523–2537, 2018.

PIZARRO, C. et al. Classification of Spanish extra virgin olive oils by data fusion of visible spectroscopic fingerprints and chemical descriptors. **Food Chemistry**, v. 138, p. 915–922, 2013.

PUTRI, S. P. et al. Current metabolomics: technological advances. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, p. 9–16, 2013.

PYRZYNSKA, K.; BIESAGA, M. Analysis of phenolic acids and flavonoids in honey. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, p. 893–902, 2009.

ROWLAND, C. Y. et al. Comparison of organic extractives found in leatherwood (*Eucryphia lucida*) honey and leatherwood Flowers and leaves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 753–763, 1995.

SÂRBU, C. et al. Classification and fingerprinting of kiwi and pomelo fruits by multivariate analysis of chromatographic and spectroscopic data. **Food Chemistry**, v. 130, p. 994–1002, 2012.

SERAGLIO, S. K. T. et al. An overview of physicochemical characteristics and health-promoting properties of honeydew honey. **Food Research International**, v. 119, p. 44–66, 2019.

SON, H. S. et al. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance-based metabolomic characterization of wines by grape varieties and production areas. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 8007–8016, 2008.

SORIA, A. C. et al. Characterization of artisanal honeys from Madrid (Central Spain) on the basis of their melissopalynological, physicochemical and volatile composition data. **Food Chemistry**, v. 85, p. 121–130, 2004.

SORIA, A. C. et al. Estimation of the honeydew ratio in honey samples from their physicochemical data and from their volatile composition obtained by SPME and GC-MS. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 817–824, 2005.

SORIA, A. C.; MARTÍNEZ-CASTRO, I.; SANZ, J. Estimation of recovery by multistep purge-and-trap gas chromatographic-mass spectrometric analysis of honey volatiles. **Journal of chromatography. A**, v. 1157, p. 430–436, 2007.

SORIA, A. C.; MARTÍNEZ-CASTRO, I.; SANZ, J. Some aspects of dynamic headspace analysis of volatile components in honey. **Food Research International**, v. 41, p. 838–848, 2008.

SOUTO, U. T. C. P. et al. UV-Vis spectrometric classification of coffees by SPA-LDA. **Food Chemistry**, v. 119, p. 368–371, 2010.

TUZEN, M. et al. Trace element levels in honeys from different regions of Turkey. **Food Chemistry**, v. 103, p. 325–330, 2007.

URBANO, M. et al. Ultraviolet–visible spectroscopy and pattern recognition methods for differentiation and classification of wines. **Food Chemistry**, v. 97, p. 166–175, 2006.

VANHANEN, L. P.; EMMERTZ, A.; SAVAGE, G. P. Mineral analysis of mono-floral New Zealand honey. **Food Chemistry**, v. 128, p. 236–240, 2011.

WANG, S. et al. Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v. 172, p. 669–674, 2015.

WORLEY, B.; POWERS, R. Multivariate analysis in metabolomics. **Current Metabolomics**, v. 1, p. 92–107, 2013.

WU, L. et al. Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey – a challenge. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 86, p. 25–38, 2017.