

# **Determinação dos teores de Ca, Mg, Mn, Ni e Cr em águas, cogumelos e méis provenientes do Sítio de Morais**

**Marta Isabel Pais Magalhães**

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança  
para obtenção do Grau de Mestre em Qualidade e Segurança  
Alimentar*

Orientado por  
**Professora Doutora Elsa Ramalhosa**  
**Professora Doutora Marina Castro**

Esta dissertação inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

**Bragança**  
**2011**



*Dissertação apresentada na Escola Superior  
Agrária do Instituto Politécnico de Bragança para  
efeito de obtenção do Grau de Mestre em  
Qualidade e Segurança Alimentar.*

*Aos meus pais, José e Fernanda*

*Ao meu namorado, Cédric*

*Aos meus irmãos, Rui e Liliana*

## **Agradecimentos**

*Às minhas orientadoras de tese, Professoras Elsa Ramalhosa e Marina Castro pela oportunidade de ter estado inserida no projecto de investigação intitulado “Percorra Milhões de anos Geológicos nos 12878 ha do Sítio de Morais”.*

*Às Técnicas da ESTIG do IPB, Dra.s Maria João Afonso, do Laboratório de Processos Químicos, e Paula Plasencia Matos, do Laboratório de Química Analítica, por terem contribuído para que realizasse as determinações por espectrofotometria de absorção atómica com chama para os metais analisados e efectuasse as determinações reológicas de méis.*

*Ao Eng. Daniel Saraiva, Técnico do Departamento de Ambiente e Recursos Florestais da ESA, pela ajuda nas recolhas das amostras analisadas nesta dissertação.*

*À Céu Fidalgo, Técnica do Departamento de Produção e Tecnologia Vegetal, pelo apoio no laboratório.*

*À Ana Martins, pelo apoio mútuo nas tarefas desenvolvidas.*

*A todos manifesto o meu Muito Obrigada, pela contribuição para a realização desta Tese de Mestrado.*

## RESUMO

Na presente dissertação pretendeu-se caracterizar em termos físico-químicos águas potáveis, cogumelos e méis colhidos na Freguesia de Morais, conhecida pelos seus solos ultrabásicos, os quais podem apresentar níveis elevados de certos metais, tais como, o Cr, Ni e Mn. Desse modo, no presente trabalho pretendeu-se avaliar o nível da contaminação nas amostras recolhidas, dando-se particular atenção aos teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni. Em paralelo, também se pretendeu estudar a reologia de méis.

Ao longo do presente trabalho foram realizadas diversas amostragens. As águas foram recolhidas em dez locais diferentes (2 bebedouros, 7 fontes e uma torneira) em cinco amostragens. Em relação aos cogumelos, colheram-se 19, dos quais cinco eram comestíveis. Relativamente aos méis, três foram adquiridos a apicultores da zona de Morais e optou-se por comprar mais três méis na Casa do Mel em Bragança, para servirem de controlo. As análises para determinação dos metais foram realizadas por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama, enquanto nos estudos reológicos do mel se utilizou um viscosímetro de cilindros concêntricos.

Em termos gerais, os resultados obtidos para as águas mostram diferenças significativas entre os locais estudados e as recolhas efectuadas. Verificou-se que para o cálcio e crómio todas as águas analisadas apresentaram concentrações inferiores ao máximo permitido por lei, 100 mg Ca/L e 30 µg Cr/L, respectivamente. Relativamente ao magnésio, manganês e níquel, em algumas situações verificaram-se valores superiores aos limites legais. Para o Mg foram encontrados 5 locais na 4ª e 5ª recolhas com valores superiores a 50 mg Mg/L; já para o Mn e Ni só foi encontrado um local onde os limites legais foram ultrapassados, designadamente a Torneira junto à Escola Primária e a Fonte 4, respectivamente. Em relação aos cogumelos, verificou-se que os resultados obtidos para os níveis de concentração de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni não foram preocupantes, sendo idênticos aos descritos na literatura para outros locais. Nos méis provenientes de apicultores de Morais foram encontrados níveis superiores de níquel, quando comparados com os méis comerciais. Já em relação aos restantes elementos, esses méis não se destacaram dos restantes.

Os estudos reológicos mostraram que os méis analisados apresentaram, na sua maioria, comportamento de um Fluido Newtoniano. Apenas o mel de Urze à temperatura de

50°C e o mel de Rosmaninho à temperatura de 95°C demonstraram ter comportamento de um Fluido Pseudoplástico.

**Palavras-chave:** Sítio de Morais, Metais, Águas, Cogumelos, Méis, Comportamento Reológico.

## ABSTRACT

In the present work, it was intended to characterize drinking water, mushrooms and honey, harvested in the Village of Morais, in terms of physicochemical characteristics. The soils present in Morais are known for being ultrabasic, which may have elevated levels of certain metals, such as Cr, Ni and Mn. Thus, the present study aimed to assess the level of contamination in the samples collected. Particular attention was given to the levels of Ca, Mg, Mn, Cr and Ni. In parallel, it was also intended to study the rheology of honey produced in this area.

Throughout this work several sampling campaigns were performed. The waters were collected in ten different locations (2 troughs, 7 fountains and 1 tap) in five periods. In relation to mushrooms, 19 were picked up, five of which were edible. In relation to the honeys, three were purchased from beekeepers of Morais and, so it was decided to buy three more honeys in the *Casa do Mel* in Bragança, to serve as control. The analyses for metals were performed by Flame Atomic Absorption Spectroscopy, while the rheological studies of honey were performed in a concentric cylinders viscosimeter.

In general, the results obtained for water showed significant differences between the sites studied and the sampling campaigns. It was found that calcium and chromium for all water samples had concentrations below the maximum permitted by law, 100 mg Ca/L and 30 µg Cr/L, respectively. Relatively to magnesium, manganese and nickel, in some situations higher values than the legal limits were determined. For Mg, 5 locations in the 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> sampling campaigns were found with values above 50 mg Mg/L. For Mn and Ni only one place was found where the legal limits have been exceeded, including the tap near the Primary School and the Fountain 4, respectively. In relation to the mushrooms, it was found that the results obtained for the concentrations of Ca, Mg, Mn, Cr and Ni were not worrying, being identical to those described in the literature for other locations. Higher levels of nickel were found in the honeys from beekeepers of Morais, when compared with the commercial ones. In relation to other elements, these honeys do not stand out from the rest. The rheological studies showed that the majority of the honeys analyzed in the present work behaved as a Newtonian Fluid. Only Heather honey at a temperature of 50°C and Rosemary honey at a temperature of 95°C had demonstrated the behavior of a Pseudoplastic Fluid.

**Keywords:** *Morais*, Metals, Waters, Mushrooms, Honeys, Rheologic Behaviour.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Justificação e objectivos.....	1
1.2. Morais: breve descrição do local de estudo.....	2
1.3. Rochas ultrabásicas .....	3
1.4. Caracterização geral do Ca, Mg, Mn, Ni e Cr.....	5
1.5. Presença de metais em alguns produtos alimentares.....	7
1.5.1. Água .....	7
1.5.2. Cogumelos.....	9
1.5.3. Mel .....	15
1.6. Reologia do mel .....	17
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	19
2.1. Amostragens realizadas.....	19
2.1.1. Águas.....	19
2.1.2. Cogumelos.....	21
2.1.3. Mel .....	24
2.2. Trabalho laboratorial realizado .....	24
2.2.1. Lavagem do material .....	25
2.2.2. Recolha e preparação das amostras .....	25
2.2.3. Determinações analíticas.....	26
2.2.3.1. Águas.....	26
2.2.3.2. Cogumelos.....	26
2.2.3.3. Mel .....	27
2.2.3.4. Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama .....	28
2.2.3.5. Efeito do calor sobre o comportamento reológico do mel.....	29
2.3. Análise estatística.....	30
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
3.1. Águas.....	31
3.2. Cogumelos.....	40
3.3. Mel .....	47
3.3.1. Caracterização do mel .....	47
3.3.2. Teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni nos méis estudados .....	49
3.4. Efeito do calor sobre comportamento reológico do mel .....	51
4. CONCLUSÃO FINAL.....	59
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores paramétricos e respectivas unidades para alguns parâmetros químicos e indicadores para a água destinada ao consumo humano (Fonte: Decreto-Lei nº. 306/2007 de 27 de Agosto) .....	9
Tabela 2 - Teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinados em cogumelos e descritos na literatura.....	11
Tabela 3 - Teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinados em méis e descritos na literatura.....	17
Tabela 4 - Gama de concentrações (mg/L) e comprimentos de onda (nm) usados na determinação do Ca, Mg, Mn, Cr e Ni nas amostras de águas, cogumelos e méis analisados no presente trabalho. ....	29
Tabela 5 - Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de cálcio (mg/L) por local amostrado.....	34
Tabela 6 - Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de cálcio (mg/L) por recolha. ....	35
Tabela 7 - Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de magnésio (mg/L) por local amostrado.....	38
Tabela 8 - Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de magnésio (mg/L) por recolha. ....	39
Tabela 9 - Teores de Humidade, de Cinzas e valores do pH para os méis comerciais de Urze (1 e 2) e de Rosmaninho, e para os provenientes de Morais, de Sobreda e dos Apicultores A e B. ....	48
Tabela 10 - Tempo que os méis demoraram a atingir as temperaturas de 30, 50, 70 e 95°C. ....	51
Tabela 11 - Relação linear entre a tensão de corte e a velocidade de deformação e intervalos de confiança do declive e ordenada na origem para as temperaturas de 30°C (A), 50°C (B), 70°C (C) e 95°C (D) para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais). ....	53
Tabela 12 - Lei da Potência, intervalo de confiança do declive e tipo de fluido para os méis de Urze, Sobreda e Rosmaninho às temperaturas de 30, 50, 70 e 95°C. ....	56

Tabela 13 - Valores médios das viscosidades para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais) para as temperaturas onde mostraram ter comportamento Newtoniano. .... 58

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Localização da área de estudo.....	2
Figura 2 - Locais de recolha das águas para avaliação do teor em metais. ....	19
Figura 3 – Localização das amostragens realizadas. ....	21
Figura 4 - Espécies de cogumelos colhidos na Freguesia de Morais. ....	22
Figura 5 – Méis analisados. ....	24
Figura 6 - Valores de pH determinados em águas recolhidas a Dezembro 2010 e a Janeiro, Março, Maio e Julho de 2011 para os Bebedouros 1 e 2. ....	31
Figura 7 - Valores de pH determinados em águas recolhidas a Dezembro 2010 e a Janeiro, Março, Maio e Julho de 2011 para a Torneira 1 e para sete fontes existentes na Freguesia de Morais. ....	31
Figura 8 - Concentrações de cálcio (mg/L) determinadas em águas recolhidas a Dezembro 2010 e a Janeiro, Março, Maio e Julho de 2011 nos bebedouros, torneira e fontes existentes na Freguesia de Morais. ....	33
Figura 9 - Gráfico de extremos quartis para as concentrações de cálcio (mg/L) em função dos locais amostrados. ....	34
Figura 10 - Gráfico de extremos quartis para as concentrações de cálcio (mg/L) em função das recolhas realizadas.....	35
Figura 11 - Concentrações de magnésio (mg/L) determinadas em águas recolhidas a Dezembro 2010 e a Janeiro, Março, Maio e Julho de 2011 nos bebedouros, torneira e fontes existentes na Freguesia de Morais. ....	36
Figura 12 - Gráfico de extremos quartis para as concentrações de magnésio (mg/L) em função dos locais amostrados. ....	37
Figura 13 - Gráfico de extremos quartis para as concentrações de magnésio (mg/L) em função das recolhas realizadas.....	38
Figura 14 - Concentrações de Ca, Mg, Mn e Ni, expressas em $\mu\text{g/g}$ , em função dos cogumelos recolhidos em quatro locais na Freguesia de Morais. ....	41
Figura 15 - Gráficos de extremos quartis dos níveis de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni em função dos locais onde foram recolhidos os cogumelos. ....	46

Figura 16 - Aspecto visual dos méis do Apicultor B, de Rosmaninho, de Sobreda e dos dois méis comerciais de Urze. ....	47
Figura 17 - Concentrações de Ca, Mg, Mn e Ni nos méis: 1 – PNM Urze (1); 2- PNM Urze (2); 3- PNM Rosmaninho; 4 – Sobreda; 5 – Apicultor A (Morais); 6 – Apicultor B (Morais). ....	49
Figura 18 - Perfis de temperatura para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais). ....	51
Figura 19 - Tensão de corte em função da taxa de corte para as temperaturas de 30°C (A), 50°C (B), 70°C (C) e 95°C (D) para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais). ....	52
Figura 20 - Viscosidade em função da taxa de corte para as temperaturas de 30°C (A), 50°C (B), 70°C (C) e 95°C (D) para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais). ....	54
Figura 21 - $\ln \tau$ em função do $\ln \dot{\gamma}$ para as temperaturas de 30°C (A), 50°C (B), 70°C (C) e 95°C (D) para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais). ....	55
Figura 22 - Gráficos de extremos quartis da viscosidade para os três méis estudados a 30, 50, 70 e 95°C que apresentaram comportamento Newtoniano. ....	57

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Justificação e objectivos

O presente trabalho enquadra-se num estudo de valorização ambiental do Monte de Morais - *Percorra Milhões de anos Geológicos nos 12878 ha do Sítio de Morais* protocolado entre a Escola Superior Agrária e a Câmara Municipal de Macedo de Cavaleiros.

O Monte de Morais, encerra valores florísticos e geológicos únicos à escala nacional e muito relevantes à escala europeia ou mundial, esta singularidade confere a este território elevado potencial de desenvolvimento turístico centrado nos valores naturais. É neste contexto, que surge este projecto de desenvolvimento e valorização ambiental cujos estudos de base têm vindo a ser desenvolvidos pela ESAB.

Entre estes estudos de base, destacamos a vertente ligada à saúde pública, que constituiu o objecto desta memória. Este trabalho centrou-se na monitorização do efeito da presença de metais pesados das rochas ultrabásicas nos bens e produtos consumidos pela população local. Desse modo, os objectivos específicos foram os seguintes:

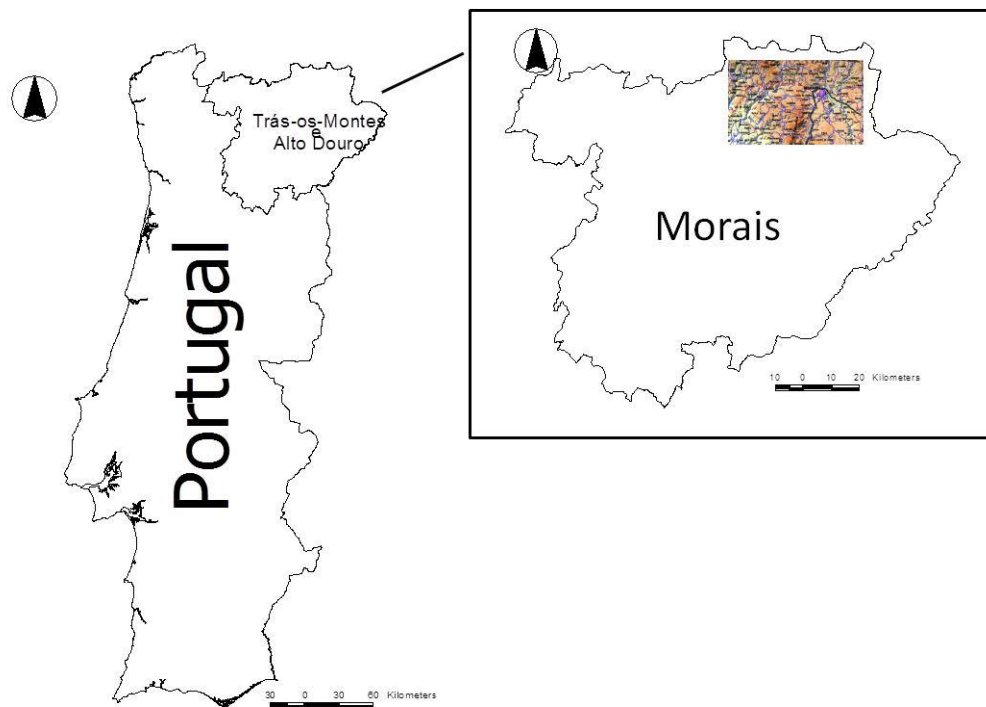
- Caracterizar em termos físico-químicos águas potáveis, cogumelos e méis colhidos no Sítio de Morais, em relação aos metais cálcio (Ca), magnésio (Mg), manganês (Mn), níquel (Ni) e crómio (Cr);
- Avaliar o nível de contaminação dessas amostras;
- Avaliar a variação sazonal da qualidade das águas potáveis que abastecem o Sítio de Morais;
- Avaliar o comportamento reológico de méis.

O presente trabalho encontra-se dividido em 4 secções, relativas à Introdução, Material e Métodos, Resultados e Discussão, e, por fim, a Conclusão final. Na Introdução fez-se uma breve descrição da Freguesia de Morais, das rochas ultrabásicas, dos metais Ca, Mg, Mn, Ni e Cr e descreveu-se sobre a presença destes elementos em alguns produtos alimentares e sobre a reologia do mel. Relativamente ao Material e Métodos, explicaram-se as amostragens realizadas e as técnicas analíticas utilizadas. Em relação aos Resultados e Discussão, descreveram-se os valores obtidos para as águas, cogumelos e méis colhidos em Morais. De seguida, compararam-se os resultados com

os estabelecidos na lei portuguesa para a qualidade da água para consumo humano e com valores descritos na literatura no caso dos cogumelos e méis. Desse modo discutiram-se os resultados em termos da sua potencial toxicidade. No caso dos méis, fez-se ainda um estudo reológico a méis colhidos em Morais e compararam-se os mesmos com méis comerciais. A conclusão final inclui os aspectos mais relevantes que o presente trabalho permitiu constatar.

## 1.2. Morais: breve descrição do local de estudo

Morais é uma freguesia do concelho de Macedo de Cavaleiros, distrito de Bragança, situada na margem direita do rio Sabor, com uma área total de 50,8 km<sup>2</sup>. Fazem parte desta freguesia Morais, Sobreda e Paradinha de Besteiros [1,2].



**Figura 1 – Localização da área de estudo.**

Segundo os dados relativos aos censos de 2001, a freguesia de Morais é habitada por 709 pessoas, das quais 367 do sexo masculino e 342 do sexo feminino [3].

Morais é uma freguesia rural cuja actividade económica dominante se centra na actividade pecuária e agricultura de subsistência. A olivicultura, assim como a actividade florestal associada à produção de cortiça têm alguma relevância na economia local. A produção de mel e a colheita de cogumelos são actividades que têm também alguma expressão. [3].

Do ponto de vista natural, o chamado “*Monte de Moraes*” corresponde a uma área montanhosa de média altitude que forma uma das maiores unidades contínuas de serpentinitos, conferindo-lhe grande interesse geológico e botânico. É dominado por azinheira (*Quercus rotundifolia*) e sobreiro (*Quercus suber*) em menor extensão; o *Sítio de Moraes* integra a rede natura 2000 e ocupa uma área de 12878 ha [4].

Do ponto de vista geológico, é um sítio de interesse porque é um dos poucos locais do mundo com vestígios do processo de formação do planeta Terra, sendo designado por “umbigo do Mundo”. É um local que resultou da colisão de massas que originou uma cadeia de montanhas. No mundo inteiro, existem apenas cinco lugares com semelhanças a este, mas Moraes apresenta as sequências contidas num menor espaço, com testemunhos muito visíveis [5].

Para melhor entender a grande importância do sítio de Moraes é necessário conhecer o início da sua história. Quando apenas existiam dois supercontinentes, Laurússia, formado pela América do Norte, Europa e Ásia do Norte, e Gondwana, formado por África, Madagáscar, Índia, Austrália e Antárctida, e apenas um oceano, Rheic, estes dois chocaram e esta colisão deixou marcas nas rochas, que podem ser observadas no Maciço de Moraes. Esta zona é de grande importância para os cientistas, uma vez que permite compreender o passado da Terra, evidenciando a existência dos dois supercontinentes e do único oceano existente [5, 6].

Esta zona apresenta solos de características invulgares, nomeadamente rochas ultrabásicas, as quais irão ser abordadas de seguida.

### **1.3. Rochas ultrabásicas**

Rocha é qualquer agregado formado a partir de um, dois ou três tipos de constituintes, que podem ser minerais, material amorfo ou matéria orgânica. A sua maioria é formada

por uma associação de cristais de uma ou mais espécies de minerais. A rocha é um substrato através do qual se originam, praticamente, todos os solos. A caracterização genética e petrográfica das rochas é um instrumento de grande utilidade para a obtenção de informações, principalmente, sobre a sua gênese, processo que as originou, e para a classificação dos solos por ela formados [7-9].

De acordo com a sua origem, as rochas, são divididas em magmáticas ou ígneas, sedimentares e metamórficas. As rochas ígneas ou magmáticas, originam-se do magma a altas temperaturas (800 a 1000°C), por arrefecimento e consolidação [7-9].

O magma é uma fusão mútua de silicatos, a alta temperatura, proveniente do interior do globo terrestre, que, quando arrefecido, dá origem aos minerais de rocha. Como os minerais silicatados constituem cerca de 93% do peso das rochas ígneas, o arrefecimento do magma pode ser analisado em relação à formação desses minerais [7, 9].

A solidificação do magma pode ocorrer na superfície da litosfera (camada sólida mais externa do planeta) ou em regiões profundas. Quando ocorre à superfície formam rochas vulcânicas ou extrusivas, em regiões profundas formam rochas plutônicas ou intrusivas. As rochas magmáticas são as únicas que não se formam a partir de outras pré-existentes, pois são estas que, pelo intemperismo e metamorfismo, se transformam em rochas sedimentares e metamórficas, respectivamente [7-10].

As rochas ígneas, em consequência do seu processo genético, são: rochas compactas de alta dureza; não apresentam fósseis, pois a alta temperatura é capaz de volatilizar qualquer tipo de substância orgânica; apresentam ausência de estratificação; contêm minerais típicos, nefelina, leucita, e alto teor de feldspatos; não contêm óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio e minerais do grupo das argilas [7].

As rochas ígneas podem ser classificadas de acordo com a sua textura, que diz respeito à forma, ao tamanho e arejamento dos minerais dentro das rochas, de acordo com a sua composição mineralógica, presença de metais que aparecem na composição da rocha, permitindo a sua distinção e classificação, e de acordo com a sua composição química, que pode ser baseada no teor de óxido de silício, um componente obrigatório em todos os minerais silicatados [7, 9].

Sendo assim, dependendo do teor em óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), as rochas podem ser divididas em rochas ácidas (com 65% de  $\text{SiO}_2$ ), rochas alcalinas (65% a 52%), rochas

básicas (52% a 45%), e rochas ultrabásicas (< 45%). As rochas ácidas são as mais ricas em SiO<sub>2</sub> devido à riqueza em quartzo, que tende a diminuir nas rochas alcalinas, nas básicas e não existindo nas ultrabásicas [7, 9-11].

As rochas ultrabásicas são rochas de coloração preta que contêm um teor em silício menor do que 45%, o qual é contrabalançado pelo aumento relativo de outros elementos como o ferro e o magnésio. Como já foi referido não apresentam quartzo, mas são ricas em minerais máficos (90%) (minerais ricos em ferro e magnésio) [7, 8, 11].

Alguns estudos realizados em solos serpentíníticos, que incluíram solos básicos e ultrabásicos, têm referido que estes solos são deficientes em alguns macronutrientes (P (fósforo), N (azoto), K (potássio), Ca), mostram desequilíbrios ao nível de alguns elementos (razões baixas de Ca/Mg) e apresentam concentrações elevadas de Cr e Ni, bem como de Mn. A vegetação que cresce nestes solos pode acumular elevados níveis de metais, constituindo um risco potencial para o gado que pastoreia nessas zonas. A presença destes metais na vegetação faz com que estes possam passar para a cadeia alimentar, onde poderá ocorrer a bio-acumulação. Além disso, as águas, os cogumelos e os méis produzidos nessas zonas podem ter níveis elevados nestes elementos [12, 13].

#### **1.4. Caracterização geral do Ca, Mg, Mn, Ni e Cr**

Os metais são elementos, que ocorrem na natureza em diferentes formas, caracterizados por apresentarem uma boa condutividade eléctrica e térmica, geralmente com um alto ponto de fusão e de ebulição e uma elevada dureza. Alguns metais são essenciais, tais como, o Fe (ferro), Zn (zinco), Cu (cobre), Mn, Cr, o Mo (molibdénio) e o Se (selénio), uma vez que participam em processos metabólicos e bioquímicos. Uma das principais funções destes elementos é actuarem como catalisadores, participando em funções celulares em pequenas quantidades [14-16].

Os metais pesados são considerados também uma das principais fontes de poluição no ambiente. A actividade humana tem levado a um aumento dos seus níveis no meio ambiente. Devido à poluição industrial e atmosférica, os metais pesados acumulam-se no solo, influenciando os ecossistemas mais próximos. De facto, os metais pesados tanto podem ser encontrados no solo, como na água e como no ar. Uma vez presentes

no corpo humano, os metais pesados podem depositar-se nos tecidos, causando doenças graves [17-21].

Alguns dos metais pesados são micronutrientes, como é o caso do Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Mo, Co (cobalto), enquanto outros são tóxicos, como o Hg (mercúrio), Pb (chumbo), Cd (cádmio), Cr, As (arsénio). Os metais pesados são muito usados na indústria e podem ser encontrados em vários produtos [20].

O problema dos metais pesados no meio ambiente tem a ver com a sua forma e quantidade. Dependendo das condições físicas e químicas do meio, os metais podem alterar o seu estado de oxidação, formarem complexos ou mesmo precipitarem [17].

Os metais que foram analisados no presente trabalho foram o Ca, Mg, Mn, Cr e Ni. O Ca apresenta número atómico 20 e encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente. É o metal mais abundante no corpo humano e o quinto mais abundante na crosta terrestre (1,6% em massa). O excesso de Ca no organismo pode ocasionar diversos problemas e doenças, tais como as conhecidas “pedras” nos rins, provocar a redução de outros minerais, como o magnésio, causar anorexia, dificuldade de memorização, depressão, irritabilidade e fraqueza muscular [22].

Quanto ao Mg, este apresenta um número atómico igual a 12. É um metal alcalino-terroso, bastante resistente e leve. É o sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre (2% em massa). Em excesso no organismo humano, o Mg pode causar rubor facial, hipotensão, fraqueza muscular, náuseas, insuficiência respiratória, boca seca e sede crónica [23].

O Cr apresenta número atómico 24. Dependendo do estado de oxidação, a toxicidade do Cr varia. O  $\text{Cr}^{6+}$  é altamente tóxico e o  $\text{Cr}^{3+}$  é moderadamente tóxico. Contudo, no seu estado de oxidação +3, este elemento é essencial para alguns metabolismos, como por exemplo o da glicose, sendo um co-factor da insulina. Ao Cr está associado o desenvolvimento de úlceras e predisposição ao cancro [15, 17, 20, 24].

O Mn apresenta número atómico 25. Pode assumir grande importância por ser essencial para utilização da vitamina B. É responsável pela activação de alguns sistemas enzimáticos, sendo um componente essencial em enzimas mitocondriais. Ao Mn está associada a formação do tecido conjuntivo e ósseo, crescimento e reprodução, e o metabolismo de hidratos de carbono e lípidos. É um metal moderadamente tóxico e em

excesso pode acumular-se no fígado e sistema central, podendo causar posteriormente sintomas característicos da Doença de Parkinson [15, 17].

O Ni apresenta número atómico 28. Pode funcionar como um co-factor ou como componente estrutural de enzimas. É muito tóxico para a maioria das plantas e moderadamente tóxico para os mamíferos. Está também associado à predisposição ao cancro [17, 18, 20].

Em conclusão, a monitorização do teor destes metais no ambiente é muito importante para avaliar a toxicidade e se existe algum risco para a saúde humana. De facto, metais essenciais como o Fe, Cu, Zn e Mn, os quais desempenham um papel importante em sistemas biológicos, podem em algumas situações produzir efeitos tóxicos quando a sua ingestão é excessivamente elevada [19, 25, 26].

## **1.5. Presença de metais em alguns produtos alimentares**

### **1.5.1. Água**

A água, substância química composta por hidrogénio e oxigénio, é essencial para os seres humanos e para todas as outras formas de vida. Ajuda na diluição e funcionamento normal dos órgãos, sendo, posteriormente, eliminada pela urina e poros, permitindo manter a temperatura corporal e promovendo a eliminação de resíduos solúveis, como sais e impurezas [27].

A água cobre 71% da superfície da Terra, ocupando um volume, aproximado, de 1 360 000 000 Km<sup>3</sup>. A água é encontrada principalmente nos oceanos, contribuindo em cerca de 97,2%, seguindo-se os glaciares com 2,4%, e outros, como rios, lagos, lagoas e águas subterrâneas que representam cerca de 0,6% da água do planeta [27].

A água subterrânea e doce são usadas como recursos hídricos para os seres humanos [27].

Como todas as formas de vida conhecidas necessitam de água para a sua sobrevivência, é necessário que a água seja potável, o que significa que pode ser consumida por pessoas e animais, que não possui substâncias tóxicas e que não põe em risco a saúde humana [27, 28].

A água deve ter um aspecto limpo, deve ser pura e estar isenta de microrganismos patogénicos, o que é conseguido através do seu tratamento. Portanto, para a água se manter nessas condições deve-se evitar a sua contaminação através de resíduos (de natureza química ou orgânica), por esgotos, resíduos industriais ou por sedimentos provenientes da erosão [27].

Segundo o Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto [29], a água destinada ao consumo humano é definida como: (i) "Toda a água no seu estado original, ou após tratamento, destinada a ser bebida, a cozinhar, à preparação de alimentos, à higiene pessoal ou a outros fins domésticos, independentemente da sua origem e de ser fornecida a partir de uma rede de distribuição, de um camião ou navio-cisterna, em garrafas ou outros recipientes, com ou sem fins comerciais", ou (ii) "Toda a água utilizada numa empresa da indústria alimentar para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos ou substâncias destinados ao consumo humano, assim como a utilizada na limpeza de superfícies, objectos e materiais que podem estar em contacto com os alimentos, excepto quando a utilização dessa água não afecta a salubridade do género alimentício na sua forma acabada". Segundo o Artigo 6º. desse diploma [29], relativo às Normas de Qualidade, para que a água seja considerada água apropriada ao consumo humano, a mesma deve respeitar os valores paramétricos dos parâmetros microbiológicos, químicos e indicadores, indicados no Anexo I desse mesmo decreto-lei [29]. Como valor paramétrico entenda-se o valor máximo ou mínimo fixado para cada um dos parâmetros a controlar, tendo em atenção o disposto no referido normativo [29]. Na Tabela 1 encontram-se compilados os valores paramétricos dos parâmetros químicos e indicadores descritos no Decreto-Lei nº. 306/2007 de 27 de Agosto [29], que foram avaliados no presente trabalho. Na Freguesia de Morais existem várias fontes e bebedouros que são utilizados pela população local, tanto para seu consumo como para os seus animais. Desse modo, no presente trabalho pretendeu-se fazer um levantamento desses pontos e proceder à análise de alguns parâmetros com vista a avaliar a qualidade da água fornecida à população.

**Tabela 1 - Valores paramétricos e respectivas unidades para alguns parâmetros químicos e indicadores para a água destinada ao consumo humano (Fonte: Decreto-Lei nº. 306/2007 de 27 de Agosto)**

Parâmetro	Parâmetro particular	Valor paramétrico	Unidade
Químico	Crómio	50	µg/L Cr
	Níquel	20	µg/L Ni
Indicadores	Cálcio	--	mg/L Ca
	pH	≥ 6,5 e ≤ 9	Unidades de pH
	Magnésio	--	mg/L Mg
	Manganês	50	µg/L Mn

### 1.5.2. Cogumelos

Os cogumelos são frutificações de alguns fungos, sendo estes organismos vivos que se alimentam de restos orgânicos, já em decomposição (saprófitos) ou ainda vivos (simbiontes ou parasitas), que se formam a partir de filamentos subterrâneos (micélio ou branco de fungo). São alimentos saudáveis, baixos em calorias, ricos em proteínas vegetais, vitaminas e minerais [26, 30, 31].

Num cogumelo podemos considerar duas partes distintas, o micélio e o carpóforo. O micélio é constituído por uma rede filamentosa de hifas ou filamentos subterrâneos, habitualmente de cor clara, mas que também podem apresentar um colorido muito variado. Esta é a parte vegetativa do cogumelo que tem por função utilizar os líquidos do solo, que contêm os sais e outros elementos nutritivos, necessários à sua vida. No micélio há a formação de pequenos corpos, os primórdios, que mais tarde vão dar origem aos carpóforos, que representam a parte reprodutiva do cogumelo [31].

A sua estrutura usual consiste essencialmente no chapéu e no pé, podendo o seu aspecto morfológico variar não só com a espécie, mas também em função da idade [30, 31].

Os cogumelos são importantes no ecossistema uma vez que são capazes de biodegradar o substrato e usar os resíduos de produção. Corpos de frutificação dos cogumelos são bastante apreciados, não só pela sua textura e sabor, como também pelas suas propriedades químicas e nutricionais [16, 31].

Têm sido relatados como alimentos terapêuticos e apresentam interesse em diversas áreas como a alimentação, medicina e na obtenção de vários medicamentos, no artesanato e na ornamentação e até como elemento na luta biológica [16, 30, 31, 33].

Os cogumelos podem acumular grandes concentrações de metais pesados (Pb, Cd e Hg) mas necessitam de pequenas quantidades de alguns metais como o Fe, Co, Cu, Cr, Mn e Zn. No entanto, níveis excessivos desses metais podem ser prejudiciais. A sua acumulação e concentração nos cogumelos pode ser afectada pela espécie, pelo local, pela idade dos corpos de frutificação e micélios, pela distância da fonte de poluição e pela composição do substrato [26, 33-35].

A ocorrência de metais pesados em concentrações elevadas levou a que houvesse um maior interesse em avaliar a presença de componentes químicos nos cogumelos e colocou em questão a sua utilização como marcadores da poluição [19, 35].

Na Tabela 2 encontram-se compilados alguns teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinados em cogumelos e descritos na literatura.

Tabela 2 - Teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinados em cogumelos e descritos na literatura.

Tipo de amostra	[Ca]	[Mg]	[Mn]	[Cr]	[Ni]	Referências
	Gama (µg/g)	Gama (µg/g)	Gama (µg/g)	Gama (µg/g)	Gama (µg/g)	
<i>Agaricus</i>	389 – 3970	550 - 1130	12,1 - 30	0,40 – 3,38	3,59 – 13,5	[34]
<i>Agrocybe praecox</i>	1410-1680	1080-1250	65,9-74,3	3,44-3,67	9-9,12	
<i>Amanita</i>	1330-3340	573-1630	9,41-65,9	0,83-5,63	6,24-31,9	
<i>Armillaria mellea</i>	1330-1670	1010-1590	20,4-27,1	1,34-1,77	7,58-8,06	
<i>Clitocybe nebularis</i>	2330-2520	788-790	62,6	2,17-2,43	8,94-9,24	
<i>Clitopilus prunulus</i>	193-432	637-816	15,4-16,2	1,7-2,5	16,1-21,1	
<i>Collybia tenacella</i>	4040-4170	958-959	34,6-42,7	2,47-2,64	10,5-10,7	
<i>Coprinus</i>	657-3750	1190-1610	6,34-22,4	1,8-3,42	5,42-16,3	
<i>Cortinarius</i>	940-1220	527-822	13,4-22,5	2,8-3,39	9,24-11,1	
<i>Entoloma sordidus</i>	819-1370	1140-1160	26,5-27,6	0,9-1,19	4,28-4,34	
<i>Hypholoma fasciculare</i>	2190-2240	728-817	15,9-16	2,8-3,3	8,2-10,1	
<i>Lentinus tigrinus</i>	4130-4480	1300-1390	33,4-38,7	1,82-2,42	7,66-8,91	
<i>Lepiota cristata</i>	1650-1910	1110-1130	17,1-18,6	2,42-3,8	8,8-10,8	
<i>Lyophyllum georgii</i>	1600-1960	817-847	32,1-40,5	1,54-2,65	7,34-9,14	
<i>Marasmius</i>	1490-2020	679-1090	17,5-363	1,16-7,52	5,02-9,1	
<i>Pleurotus</i>	340-2420	816-1880	1,72-34,2	1,17-3,55	4,5-18,2	
<i>Tricholoma terreum</i>	1640-1800	793-836	9,12-11,8	1,36-2,6	5, 03-5,36	
<i>Boletus</i>	139-2210	324-1250	4,67-71,1	1,1-3,48	4,8-15,7	
<i>Paxillus</i>	109-1420	436-1330	4,97-58,5	1,29-4,15	5,42-12,6	
<i>Cratarellus cornucopioides</i>	1930-1940	1000-1160	92,7-226	1,93-1,94	6,78-6,96	
<i>Dryodon corraloides</i>	1290-1940	365-1000	11,2-226	1,13-1,94	5,97-6,96	
<i>Fistulina hepatica</i>	1640-2440	969-1070	26,8-33,5	2,41-3,12	11,3-13,7	
<i>Leucoporus brumalis</i>	2700-3040	677-740	63,4-68,7	2,53-3,8	10,5-11,1	
<i>Polyporus</i>	792-1430	1240-1680	7,07-12,5	0,9-3,5	4,42-6,23	
<i>Ramaria genus</i>	831-1330	694-695	49,5-54,6	1,7-2,05	7,26-9,3	
<i>Ungulina betulina</i>	1390-2200	653-921	18,8-20,1	1,07-1,14	7,57-7,9	

Tabela 2 (cont.) – Teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinados em cogumelos e descritos na literatura.

Tipo de amostra	[Ca]	[Mg]	[Mn]	[Cr]	[Ni]	Referências
	Gama (µg/g)	Gama (µg/g)	Gama (µg/g)	Gama (µg/g)	Gama (µg/g)	
<i>Auricularia</i>	5051-6348	980-1313	21,3-23,6	2,1-4,01	11,1-20,7	[34] (cont.)
<i>Lycoperdo expuliforme</i>	1340-2050	1170-1390	14,8-26,6	1,15-4,38	8,7-17,5	
<i>Scleroderma verrucosum</i>	1370-2240	1270-1410	6,5-8,72	2,3-3,33	7,2-10,7	
<i>Exidia glandulosa</i>	7230-7240	1090-1510	217-615	3,3-3,8	13-17	
<i>Phallus impudicus</i>	2560-3810	753-991	0	1,75-2,4	10,3-11,2	
<i>Xylaria polymorpha</i>	1750-2250	699-778	14,9-16	1,3-1,6	6,2-9,19	
<i>Acetabula vulgaris</i>	2580-3310	726-845	20,3-22,8	1,35-5,51	7,5-11,2	
<i>Bulgaria inquinans</i>	4000-6010	715-842	165-206	2,5-3,3	10,5-12	
<i>Helvella</i>	1880-2790	584-920	13,3-18,4	1,9-4,04	6,17-13,6	
<i>Mitrophora hybrida</i>	3420-3500	736-745	35,8-39,9	1,6-2,7	7,2-10,2	
<i>Morchella esculenta</i>	2990-5740	933-1040	18,5-24	5,98-9,39	11,3-15,4	
<i>Paxina leucomelas</i>	1350-1690	592-614	14,2-28,1	1,4-1,9	5,6-6,1	
<i>Verpa conica</i>	3690-4570	1050-1130	27,4-28,6	1,9-2,3	7,8-9,6	
<i>Clitocybe alexandri</i>	--	--	23,9-54,7	--	1,35-5,72	
<i>Clitocybe flaccid</i>	--	--	21,2-54,5	--	1,61-3,58	
<i>Lepista inversa</i>	--	--	22,3-31,8	--	2,14-5,87	
<i>Volvariella speciosa</i>	--	--	27,8-33,5	--	2,31-5,80	
<i>Lactarius sanguiflutuus</i>	--	--	11,4-66,2	--	12,0-21,6	
<i>Lactarius semisanguifluus</i>	--	--	7,45-22,1	--	4,87-7,75	
<i>Agaricus bisporus</i>	--	--	4,67-10,3	--	2,50-4,74	

Tabela 2 (cont.) – Teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinados em cogumelos e descritos na literatura.

Tipo de amostra	[Ca]	[Mg]	[Mn]	[Cr]	[Ni]	Referências
	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	
<i>Agaricus bisporus</i>	74,5±22,6	1200±360	22,3±4,7	0,84±0,16	56,1±12,6	[33]
<i>Agaricus silvícola</i>	81,6±26,4	980±310	3,0±1,24	0,75±0,14	44,6±11,9	
<i>Amanita muscaria</i>	77,3±24,1	1100±340	36,4±6,5	0,82±0,15	78,3±18,4	
<i>Amanita rubescens</i>	55,9±18,5	1050±330	11,1±2,0	0,71±0,13	95,8±24,6	
<i>Amanita vaginata</i>	92,0±32,4	1300±400	10,5±2,1	0,78±0,14	83,6±22,0	
<i>Boletus sp.</i>	76,3±20,0	1150±350	12,6±2,4	0,86±0,16	65,0±14,8	
<i>Hydnum repandum</i>	68,5±17,4	1030±370	3,12±1,60	1,68±0,12	58,3±13,7	
<i>Hypholoma fasciculare</i>	102,7±35,5	1320±450	44,8±15,1	0,74±0,14	72,4±16,9	
<i>Laccaria lacceta</i>	73,6±21,8	910±280	56,2±12,4	1,55±0,20	127±34,0	
<i>Lactarius piperatus</i>	78,6±22,4	850±260	7,6±1,8	1,08±0,20	68,1±15,5	
<i>Lactarius sp.</i>	59,2±19,6	1140±380	36,7±7,0	0,95±0,17	86,4±17,2	
<i>Lactarius volemus</i>	75,8±19,0	960±320	7,92±2,33	0,92±0,16	111±31,6	
<i>Pleurotus ostreatus</i>	106±36,0	1280±410	6,27±2,12	0,77±0,15	145±36,5	
<i>Russula cyanoxantha</i>	86,3±26,9	1160±390	5,42±1,98	1,66±0,21	92,8±23,7	
<i>Russula sp.</i>	88,6±28,0	940±290	12,6±2,5	0,98±0,18	53,8±12,0	
<i>Russula delica</i>	72,8±23,5	1060±360	6,62±1,81	0,88±0,17	116±32,0	
<i>Russula foetens</i>	94,6±33,0	1120±390	12,3±2,3	1,12±0,21	76,4±17,0	
<i>Tricholoma terreum.</i>	82,7±24,6	1240±400	24,8±5,2	0,60±0,10	94,1±24,0	
<i>Stropharia coronilla</i>	--	--	65,7±4,3	0,82±0,10	24,1±2,2	[26]
<i>Agrocybe dura</i>	--	--	18,6±1,4	0,34±0,03	1,72±0,15	
<i>Pholiota ochrochlora</i>	--	--	21,4±1,8	0,50±0,04	6,10±0,53	
<i>Panellus stipticus</i>	--	--	14,2±1,5	1,05±0,10	7,08±0,50	
<i>Marasmius oreades</i>	--	--	25,1±1,9	1,10±0,11	13,2±1,2	
<i>Tricholoma argyraceum</i>	--	--	15,5±1,4	0,42±0,04	5,74±0,46	
<i>Psathyrella candolleana</i>	--	--	69,7±4,8	0,61±0,05	7,11±0,50	

Tabela 2 (cont.) – Teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinados em cogumelos e descritos na literatura.

Tipo de amostra	[Ca]	[Mg]	[Mn]	[Cr]	[Ni]	Referências
	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	
<i>Lentinus tigrinus</i>	--	--	0,0632±0,0053	0,00153±0,00012	0,00514±0,00042	[19]
<i>Amanita solitaria</i>	--	--	0,0743±0,0048	0,00266±0,00018	0,00464±0,0023	
<i>Morchella esculenta</i>	--	--	0,0254±0,0023	0,00105±0,0001	0,00118±0,0001	
<i>Lactarius deliceosus</i>	--	--	0,0365±0,0023	0,00087±0,00005	0,00173±0,00014	
<i>Russula delica</i>	--	--	0,0217±0,002	0,00128±0,00008	0,00269±0,00014	
<i>Agaricus arvensis</i>	--	--	33±0,1	5,5±0,11	2,1±0,0	[16]
<i>Agaricus rutillus</i>	--	--	74±0,5	ND*	1,3±0,1	
<i>Lactarius deterrimus</i>	--	--	10±0,0	1,1±0,04	1,0±0,2	
<i>Lactarius salmonicolor</i>	--	--	24±0,1	21,6±0,06	2,1±0,0	
<i>Leccinum versipelle</i>	--	--	16±0,2	ND*	1,3±0,0	
<i>Polyporus squamosus</i>	--	--	10±0,4	9,5±0,08	2,4±0,0	
<i>Ramaria obtusissima</i>	--	--	23±0,3	0,1±0,03	4,2±00	
<i>Suillus collinitus</i>	--	--	12±0,1	ND*	0,7±0,1	
<i>Tircholoma imbricatum</i>	--	--	37±0,4	0,2±0,03	0,7±0,0	
<i>Lepiota pretense</i>	--	--	34±0,0	0,7±0,01	2,3±0,1	
<i>Agaricus chrysenteron</i>	--	--	27±0,2	ND*	1,1±0,1	

\*ND – Abaixo do limite de detecção

### 1.5.3. Mel

O mel é um produto biológico produzido pelas abelhas a partir do néctar recolhido das flores e processado pelas enzimas digestivas destes insectos. É armazenado em favos, nas colmeias, servindo de alimento para as abelhas [36- 43].

É uma substância doce e encontra-se, normalmente, num estado líquido viscoso que se modifica no tempo. A sua composição química varia, dentro de certos limites, em função da origem floral, de factores edáficos e climáticos, do material libado, assim como dos procedimentos utilizados na extracção e comercialização do mel. Assim, o mel é um alimento que varia de cor, indo do branco ao incolor e do amarelo ao castanho, de aroma e sabor [36-44].

Quanto à sua composição, este é constituído na sua maioria por hidratos de carbono (glicose e frutose), água, minerais (Ca, Cu, Fe, Mg, P, K, entre outros), aminoácidos, ácidos orgânicos (ácido acético, ácido cítrico, entre outros), vitaminas do complexo B, vitaminas C, D e E, e por um teor considerável de antioxidantes (flavonóides e compostos fenólicos). Devido ao seu teor em açúcares simples, de assimilação rápida, o mel é altamente calórico (cerca de 3,4 Kcal/g), pelo que é útil como fonte de energia [37, 38, 42, 44].

O mel é muitas vezes utilizado como substituto do açúcar, como um ingrediente ou como um conservante natural em centenas de alimentos industrializados. Por apresentar propriedades antimicrobianas e anti-sépticas, ajuda a cicatrizar e a prevenir infecções em feridas ou queimaduras superficiais. Devido às suas qualidades adstringentes e suavizantes é bastante utilizado na cosmética [36-38, 41].

Concentrações significativas de metais pesados podem ser retidas no solo. Os metais podem ser transportados para as plantas através das raízes e posteriormente passarem para o néctar que vai ser levado pelas abelhas para a produção de mel. Assim sendo, a composição e o teor de metais no mel depende da origem geográfica - determinada pela geoquímica e pelos recursos geológicos - e pela origem botânica - determinada pelo tipo floral, densidade e composição do néctar e pólen [21, 42].

No mel o metal mais abundante é o K, seguindo-se o Na (sódio), Ca e o Mg. O Cu, Fe, Zn e Mn encontram-se em quantidades intermédias. Pode ser considerado como uma fonte essencial de metais na dieta diária, mas os metais pesados quando estão presentes

no mel em quantidades acima dos valores aceites para a segurança do consumidor podem causar risco à sua saúde [42].

A composição mineral do mel está correlacionada com a sua cor. Pohl (2009) [42] refere que os méis de cor escura estão relacionados com a concentração de Cd, Fe e Pb, enquanto os méis de cor clara estão associados à concentração de Al (alumínio) e Mg.

Como o mel é resultado de um processo de bio-acumulação, o mesmo pode ser útil para a recolha de informações relacionadas com a qualidade do ambiente onde as abelhas vivem. Como a área de forragem da colmeia é muito grande (mais de 7km<sup>2</sup>) e as abelhas entram em contacto não só com o ar, mas também com o solo e a água, a concentração de metais pesados no mel reflecte a sua quantidade em toda a região. Por isso, o mel tem sido reconhecido como um indicador biológico da poluição ambiental. Contudo, esta questão tem suscitado alguma discussão [21, 42, 44,].

O grau de contaminação depende da origem floral das plantas visitadas pelas abelhas. O mel produzido a partir do néctar das plantas aromáticas são caracterizados pelas concentrações extremamente elevadas de metais pesados, pois estas plantas concentram mais facilmente os poluentes do que as restantes [42, 44].

O mel também pode ser contaminado com metais durante o seu processamento. As fontes de contaminação podem ser os apicultores, equipamentos e ferramentas utilizadas por eles e o ambiente de processamento. Devido ao contacto com o mel, alguns metais (como por exemplo, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni e Zn) podem ser libertados a partir de materiais, como o aço inoxidável, aço galvanizado e alumínio, do equipamento utilizado para a colheita, produção e preparação de mel [42].

A presença de Ca, K, Mg, Li (lítio), Na e Sr (estrôncio) no mel está associada, principalmente, com a origem floral, características do solo e práticas agrícolas, enquanto os metais como o Fe, Zn, Cu, Cr, Ni e Al estão relacionados com a poluição ambiental. O teor em água está associado às condições climáticas, ao processamento e técnicas e condições de armazenamento, à estação do ano e ao grau de maturidade do mel. Quanto ao pH, este afecta a estabilidade, a textura e o tempo de prateleira do mel, enquanto a condutividade eléctrica está associada com a presença de minerais, ácidos orgânicos e proteínas. Todos estes parâmetros apresentam uma grande variabilidade, dependendo da origem botânica e geográfica do mel, e são bastante úteis para análise de dados quimiométricos [42].

Na Tabela 3 encontram-se compilados alguns teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni em mel, descritos na literatura.

**Tabela 3 - Teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinados em méis e descritos na literatura.**

Tipo de amostra	[Ca]	[Mg]	[Mn]	[Cr]	[Ni]	Referências
	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	Média ± Desvio Padrão (µg/g)	
Mel (Turquia)	51 ± 42,6	33 ± 14,3	1,0 ± 0,7	--	ND	[45]
Mel (Turquia)	--	10,45 ± 23,36	0,03 ± 0,02	--	ND	[21]
Mel (Nigéria)	218 (144-270)*	--	--	--	9,00 (5,00-13,0)*	[41]

\*Amplitude = Máximo-Mínimo.

### 1.6. Reologia do mel

Apesar da viscosidade ser considerada uma das mais importantes propriedades do mel, os estudos reológicos efectuados até ao momento são escassos. Esta propriedade tem particular interesse para os apicultores porque afecta a vida útil do produto, o processamento e o acondicionamento do mel [46].

As propriedades reológicas do mel, assim como muitas outras propriedades físicas, dependem de vários factores, incluindo a composição do mel e a temperatura, sendo o teor em água um dos mais importantes. Geralmente, a viscosidade diminui com o teor em água, o qual também influencia a capacidade de manter a qualidade e o armazenamento do mel [46].

No que respeita à consistência, o mel pode apresentar-se fluido, espesso ou parcial ou totalmente cristalizado (Decreto-Lei n.º 214/2003 de 18 de Setembro) [47]. Como o mercado, em grande parte, favorece a venda do mel líquido, alguns tipos de tratamento são necessários para manter o mel nesse estado, tais como, a filtração e o aquecimento. O aquecimento é aplicado por inúmeras razões, como por exemplo, para facilitar o seu manuseio e acondicionamento, retardar o fenómeno de granulação e destruir microrganismos que possam estar presentes e que possam alterar negativamente a qualidade do mel [48].

No caso de estudo realizado sobre o efeito do calor na reologia do mel por Basim Abu-Jdayil *et al* (2011) [46], estes autores concluíram que o tratamento térmico não alterou o comportamento do fluxo do mel. Independentemente do tipo de mel e da temperatura de aquecimento, o mel manteve um comportamento de um Fluido Newtoniano.

Witczak *et al* (2011) [47] ao estudarem o comportamento de méis de urze, concluíram que todas as amostras apresentaram um comportamento não-Newtoniano, sendo este descrito pelo modelo *Herschel-Bulkley*, definido por:  $\tau = \tau_{0HB} + K \times \dot{\gamma}^n$ , onde,  $\tau$  corresponde à tensão de corte (Pa),  $\tau_{0HB}$  à tensão de inércia (Pa),  $K$  ao coeficiente de consistência (Pa s<sup>n</sup>),  $\dot{\gamma}$  à taxa de corte (s<sup>-1</sup>) e  $n$  ao índice de comportamento do fluxo.

Desse modo, a realização de ensaios que avaliem o comportamento reológico de méis são de extrema importância para os melhor caracterizar.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo descrevem-se as amostragens e o trabalho laboratorial realizados, bem como a análise estatística efectuada.

### 2.1. Amostragens realizadas

Ao longo do presente trabalho foram realizadas diversas recolhas de águas, cogumelos e méis na Freguesia de Morais, que se passam a descrever nas secções seguintes.

#### 2.1.1. Águas

As amostras de água foram recolhidas em dez locais da Freguesia de Morais que incluíram dois bebedouros para animais, sete fontes existentes na aldeia e uma torneira de água localizada junto à Escola Primária. Estes locais encontram-se apresentados na Figura 2.

Foram realizadas cinco amostragens, designadamente, nas datas de 13/12/2011, 14/01/2011, 18/03/2011, 17/05/2011 e 27/07/2011. Em cada local as amostras foram recolhidas em duplicado.



Bebedouro 1  
Centro de Morais



Bebedouro 2  
Junto à Sala de Ordenha da Aldeia

**Figura 2 - Locais de recolha das águas para avaliação do teor em metais.**



Fonte 1  
Centro de Morais (junto ao Bebedouro 1)



Fonte 2  
Junto à nascente Pessarna



Fonte 3  
Largo da Igreja Paroquial



Fonte 4  
Sobreda – Casa Florestal



Fonte 5  
Centro da aldeia



Fonte 6  
Bairro do Cuco



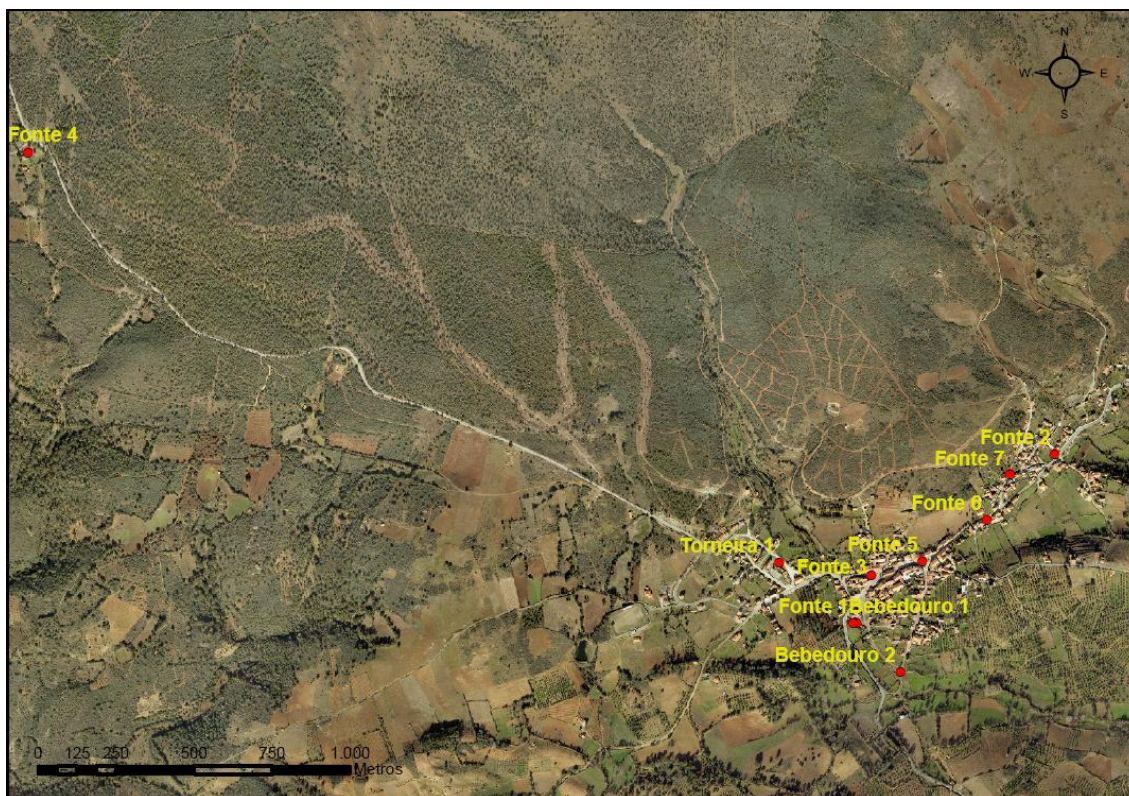
Fonte 7  
Alameda da N. Sra. da Oliveira



Torneira 1  
Junto à Escola Primária

**Figura 2 (cont.) – Locais de recolha das águas para avaliação do teor em metais.**

Na Figura 3 encontra-se apresentado um mapa representativo dos locais de recolha das águas na Freguesia de Morais.



**Figura 3 – Localização das amostragens realizadas.**

### **2.1.2. Cogumelos**

Os cogumelos foram colhidos em três recolhas nos dias 18/10/2010, 21/10/2010 e 08/11/2010. Deu-se particular atenção a espécies comestíveis referidas pela população local. Contudo, também se optou por colher cogumelos não comestíveis de forma a avaliar os níveis de metais presentes nessas amostras. Foram colhidos 19 cogumelos no total, sendo cinco comestíveis. Na Figura 4 encontram-se representadas as 10 espécies de cogumelos analisadas no presente trabalho.



*Agaricus sp.*



*Agaricus sp.*



*Bovista sp.*



*Bovista sp.*



*Fistulina sp.*



*Trametes sp.*



*Hygrophorus sp.*



*Hygrophorus sp.*



*Lepiota sp.*



*Lepiota sp.*

Figura 4 - Espécies de cogumelos colhidos na Freguesia de Morais.



*Lactarius sp.*



*Lactarius sp.*



*Russula sp.*



*Russula sp.*



*Suillus sp.*



*Suillus sp.*



*Xerocomus sp.*



*Xerocomus sp.*

Figura 4 (cont.) - Espécies de cogumelos colhidos na Freguesia de Morais.

### 2.1.3. Mel

Em relação aos méis, três foram adquiridos a apicultores da Freguesia de Morais. Optou-se também por comprar três méis comerciais na Casa do Mel em Bragança, do Parque Natural de Montesinho para servirem de controlo e comparação aos anteriores, uma vez que não existe no mercado qualquer material de referência desta natureza. Na Figura 5 encontram-se representados os méis analisados.



Mel do Parque de Montesinho (Urze 1)



Mel do Parque de Montesinho (Urze 2)



Mel do Parque de Montesinho (Rosmaninho)



Mel de Sobreda



Mel do Apicultor A



Mel do Apicultor B

**Figura 5 – Méis analisados.**

### 2.2. Trabalho laboratorial realizado

No trabalho laboratorial destaca-se a lavagem do material, a preparação das amostras e as técnicas analíticas, descritas nas secções seguintes.

### 2.2.1. Lavagem do material

Todo o material utilizado nas determinações foi tratado da seguinte forma:

- Passou-se o material por água da torneira e colocou-se de seguida o mesmo numa solução detergente de Derquim LM 02 Neutro a 2% (v/v), o qual não apresenta fosfatos;
- Passou-se o material por água da torneira e de seguida por água ultra-pura (Milli-Q);
- Colocou-se o material num balde com ácido nítrico a 25% (v/v) e deixou-se durante 24 horas;
- Após esse período, retirou-se o material e passou-se novamente por água ultra-pura;
- Colocou-se o material na estufa a 40°C (Trade Raypa, Incuterm Digit).

### 2.2.2. Recolha e preparação das amostras

Na recolha de águas foram usadas garrafas plásticas, tendo sido os valores de pH e temperatura medidos *in loco*, usando o medidor de pH portátil *Jenway 370*, previamente calibrado com soluções tampão de pH 7,01 e 4,01. As amostras foram transportadas imediatamente sob refrigeração para o laboratório, onde foram acidificadas com ácido nítrico concentrado. O volume de ácido adicionado foi determinado de forma a obter-se uma concentração final de aproximadamente 2% (v/v). Este método foi idêntico ao referido no material de referência – Água Natural 1640a do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) que foi utilizado no presente trabalho. As águas que continham matéria particulada em suspensão foram previamente filtradas através de papel de filtro de fibra de vidro (GF-1) e posteriormente acidificadas, como descrito anteriormente. Também se preparou um branco, que consistiu em filtrar pela mesma unidade de filtração um volume de água ultra-pura, tendo-se procedido à acidificação de forma idêntica à das amostras.

Os cogumelos, após terem sido colhidos, foram colocados em sacos plásticos e transportados sob refrigeração para o laboratório. Aqui as amostras foram imediatamente lavadas com água ultra-pura (Milli-Q) para remover a sujidade, tendo o

excesso de água sido retirado com papel absorvente. De imediato, as amostras foram colocadas a secar numa estufa de convecção forçada a 50-60°C (Memmert) e posteriormente trituradas num moinho (M20 da IKA) até ficarem em pó. Foram armazenados em tubos Falcon à temperatura ambiente.

Em relação aos méis, após a sua aquisição, os mesmos foram transportados à temperatura ambiente para o laboratório, onde foram mantidos a essa mesma temperatura no escuro. Alguns desses méis foram usados posteriormente nas determinações reológicas, descritas a seguir.

### **2.2.3. Determinações analíticas**

#### **2.2.3.1. Águas**

As águas foram analisadas em relação aos seus teores em Ca, Mg, Mn, Cr e Ni. Os metais foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama (ver Secção 2.2.3.4). Na determinação de Ca e Mg foi adicionado às amostras um modificador de matriz, designadamente cloreto de lantânio. A adição deste composto foi feita de forma que nas amostras se obtivesse uma concentração final de 1 g de La/L.

Nas amostras em que se analisou o Mn, Cr e Ni, as leituras foram feitas directamente.

#### **2.2.3.2. Cogumelos**

Nas amostras de cogumelos foram avaliados os teores em Ca, Mg, Mn, Cr e Ni. Para tal, realizou-se primeiro uma digestão com ácido nítrico concentrado na presença de microondas. Em pormenor:

- Pesou-se rigorosamente 1 g ( $\pm 0,001$ ) de amostra (Kern, PLS 510-3) para tubos de digestão em teflon e adicionaram-se 10 ml de ácido nítrico concentrado. Cada amostra foi digerida em duplicado;
- Colocaram-se as tampas e as rolhas sobre os tubos, fechando-se bem os mesmos;

- Colocou-se a digerir no microondas (MARS Xpress da CEM), aplicando-se o seguinte programa: 1600W (100%), com rampa de temperatura de 15 minutos e manutenção a 200°C durante novamente 15 minutos.
- Após arrefecimento, os digeridos foram filtrados e transferidos para balões volumétricos de 25ml, onde se fez o volume com água ultra-pura;
- Transferiram-se as soluções para tubos de Falcon e congelaram-se as amostras até à sua análise.

Às amostras nas quais se pretendia determinar o Ca e Mg, foi adicionado o modificador de matriz, designadamente o cloreto de lantânio, de forma idêntica à descrita nas águas (ver Secção 2.2.3.1). Todos os metais foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama (ver Secção 2.2.3.4).

### 2.2.3.3. *Mel*

Em relação ao mel, determinaram-se os valores de pH, dos teores de humidade e de cinzas, bem como, as concentrações de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni.

O pH foi determinado directamente no mel, usando o medidor de pH portátil *Jenway 370*, previamente calibrado com soluções tampão de pH 7,01 e 4,01. Para determinar os teores de humidade e de cinzas, colocaram-se os cadinhos na mufla a 450°C (ECF 12/22 para calcinar. Após arrefecimento, pesaram-se 5 g ( $\pm 0,001$ ) de amostra de mel em cada um e colocaram-se os mesmos na estufa a 105°C (Mettler). Retiraram-se após 2 horas, colocaram-se no exsiccador para arrefecer e pesaram-se. Repetiu-se esta operação até se obter peso constante. O teor de humidade foi calculado pela Equação 1:

$$\text{Teor de Humidade (\%)} = \frac{\text{Massa de água}}{\text{Massa de amostra}} \times 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

em que a massa de água foi determinada pela seguinte expressão:

$$\text{massa de água} = \text{massa}_{(\text{cadinho} + \text{amostra}) \text{ inicial}} - \text{massa}_{(\text{cadinho} + \text{amostra}) \text{ final}} \quad \text{(Equação 2)}$$

De seguida, colocaram-se os cadinhos na mufla a 450°C até a formação de cinzas brancas. O teor em cinzas foi calculado pela Equação 3.

$$\text{Teor de Cinzas (\%)} = \frac{\text{Massa de cinzas}}{\text{Massa de amostra}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

A massa de cinzas foi calculada pela seguinte expressão:

$$\text{massa de cinzas} = \text{massa}_{(\text{cadinho} + \text{cinzas})\text{final}} - \text{massa}_{(\text{cadinho})} \quad (\text{Equação 4})$$

O método utilizado na determinação de metais nas amostras de mel foi o descrito por Frías *et al.* (2008) [49], com algumas modificações, designadamente:

- Pesaram-se 12,5 g ( $\pm 0,001$ ) de mel para um cadinho e colocou-se na estufa a 105°C até peso constante. Cada amostra foi digerida em triplicado;
- De seguida, colocaram-se os cadinhos na mufla a 450°C até se formarem cinzas brancas;
- Dissolveram-se as cinzas em ácido nítrico a 5% (v/v) até um volume final de 25 ml;
- Transferiram-se os digeridos para tubos de Falcon de 50 ml e colocaram-se no congelador até análise.

Às amostras nas quais se pretendia determinar o Ca e Mg, foi adicionado o modificador de matriz, designadamente o cloreto de lantânio, de forma idêntica à descrita nas águas (ver Secção 2.2.3.1). Todos os metais foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama (ver Secção 2.2.3.4).

#### **2.2.3.4. Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama**

As concentrações de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni foram determinadas nas amostras por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama (Sprectr AA 220 da Varian). Para tal, prepararam-se vários padrões dos vários elementos, tal como descrito na Tabela 4. Nesta, também se encontram referidos os comprimentos de onda usados nas determinações. Refira-se que em alguns casos foram usadas duas rectas. Este facto

deveu-se à existência de amostras com teores em metais bastantes diversos, não existindo uma só recta de calibração que permitisse abranger a gama total de concentrações.

**Tabela 4 - Gama de concentrações (mg/L) e comprimentos de onda (nm) usados na determinação do Ca, Mg, Mn, Cr e Ni nas amostras de águas, cogumelos e méis analisados no presente trabalho.**

<b>Metal</b>	<b>Gama de concentrações (mg/L)</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
Ca	0; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5	422,7
	0; 5; 10; 20; 30; 50; 75; 100	239,9
Mg	0; 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20	202,6
Mn	0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,1; 0,5; 1	279,5
	0; 0,02; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5	279,5
Cr	0; 0,03; 0,06; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2,5	357,9
Ni	0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2	232,0

As recuperações obtidas para o Ca, Mg, Mn e Ni foram de 81,0-94,0 %; 91,4%; 76,6-107,3 % e 109,5%, respectivamente.

#### **2.2.3.5. Efeito do calor sobre o comportamento reológico do mel**

No caso das amostras de mel comercial de Urze e de Rosmaninho e de mel de Sobreda foi determinado o efeito do calor sobre o seu comportamento reológico. Para tal, determinaram-se as tensões de corte, velocidades de deformação e viscosidades nessas amostras sujeitas às temperaturas de 30, 50, 70 e 95°C. Utilizaram-se os *spindles* TL6 e TL7 do viscosímetro de cilindros concêntricos da *Visco Star plus da Fungilab*, e o controlador de temperatura (Electro-Temp da Fungilab). A aquisição de dados foi efectuada pelo software “*Data Logger vCli 1.01*”. Para cada velocidade de rotação, foram adquiridos dados durante 5 minutos. Obtiveram-se as curvas de carga e de descarga de forma a verificar se existia ou não alguma dependência do fluxo com o tempo.

### **2.3. Análise estatística**

De forma a avaliar se havia diferenças significativas nas amostras em relação à época de recolha e ao local, realizou-se uma análise estatística utilizando o software SPSS®. Devido ao facto de se ter verificado que as distribuições não eram normais e em alguns casos não se ter verificado a homogeneidade das variâncias, recorreu-se a testes não paramétricos (Teste de Kruskal-Wallis) e testes Post-hoc.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Águas

Os valores de pH medidos aquando da recolha de águas nos diversos locais de amostragem e nos diferentes períodos encontram-se nas Figuras 6 (bebedouros) e 7 (torneira e sete fontes).

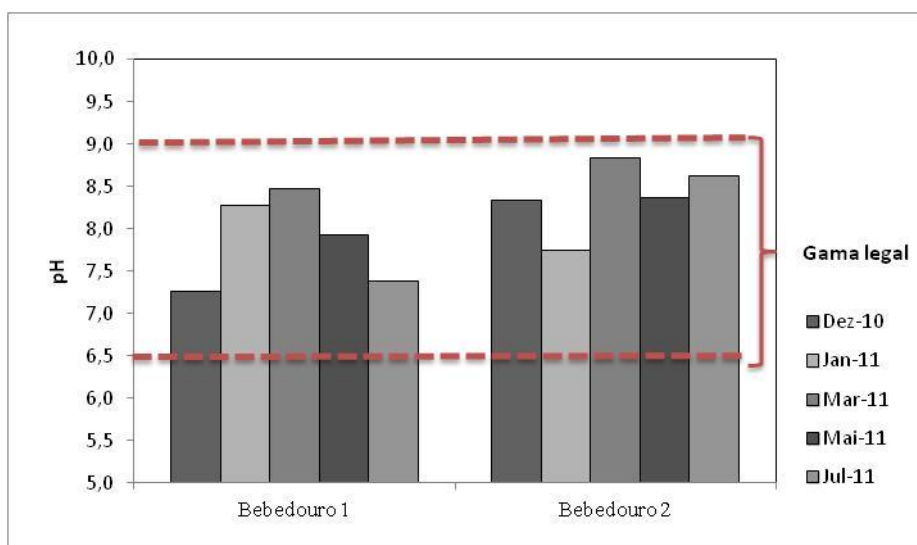


Figura 6 - Valores de pH determinados em águas recolhidas a Dezembro 2010 e a Janeiro, Março, Maio e Julho de 2011 para os Bebedouros 1 e 2.

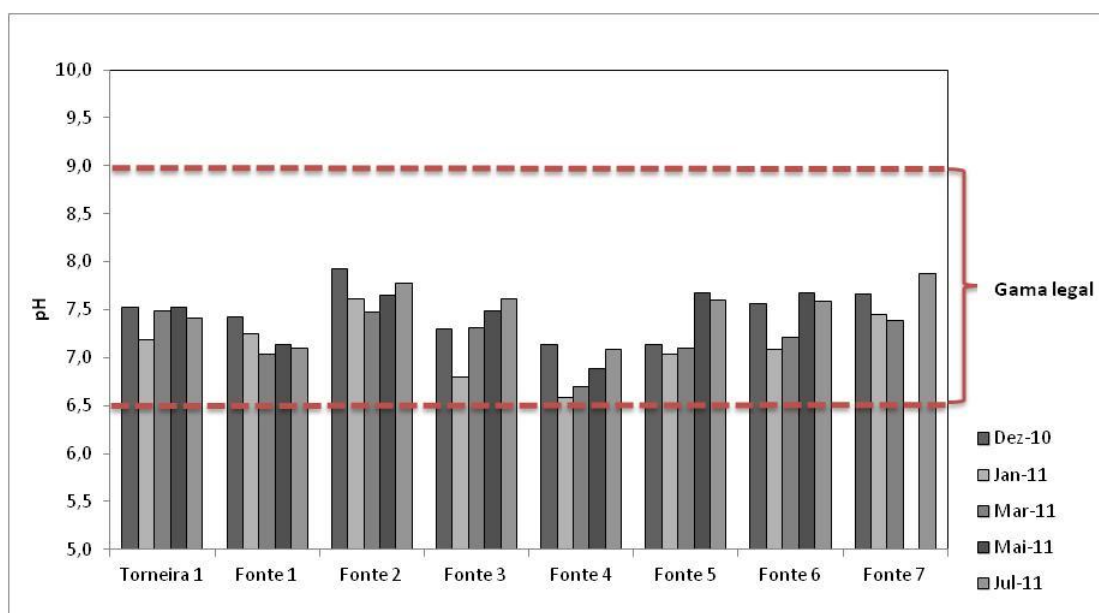


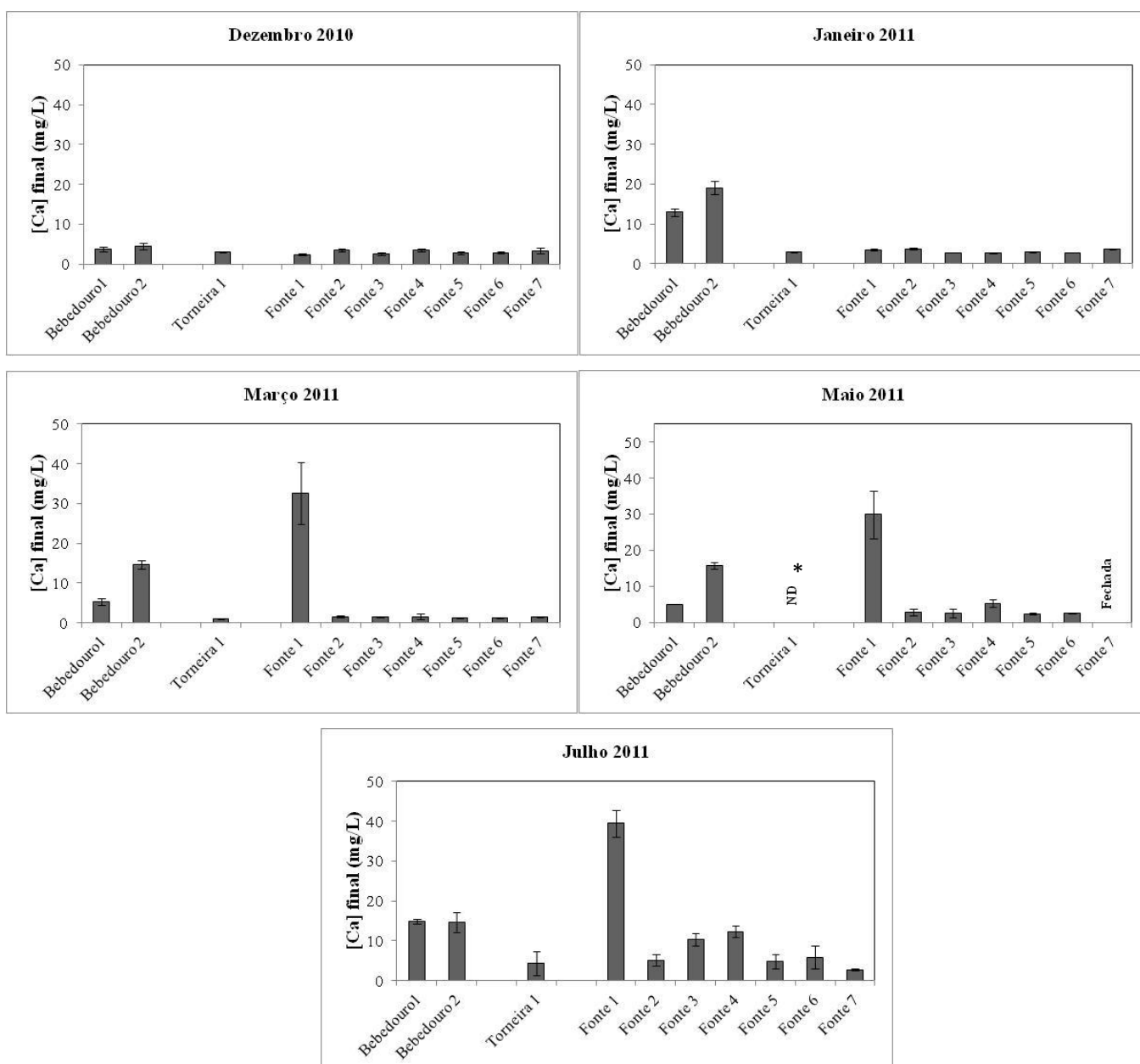
Figura 7 - Valores de pH determinados em águas recolhidas a Dezembro 2010 e a Janeiro, Março, Maio e Julho de 2011 para a Torneira 1 e para sete fontes existentes na Freguesia de Morais.

Pela Figura 6 relativa aos bebedouros, verificou-se existir alguma variabilidade nos valores de pH das águas dos dois bebedouros e que apenas em Janeiro de 2011, o Bebedouro 1 apresentou um valor de pH superior ao Bebedouro 2. Como não existe nenhum diploma legal aplicável a águas de bebedouros para animais, recorreu-se ao Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto [29], aplicado a águas destinadas ao consumo humano. Tendo em conta este diploma [29], verificou-se que nenhum dos bebedouros se encontrava fora da gama legal, ou seja, todos os valores de pH se situaram entre 6,5 e 9,0.

Na Figura 7, correspondente aos valores de pH das fontes e torneira que abastece a Escola Primária da aldeia, pôde-se verificar novamente alguma variabilidade nos valores de pH determinados nas águas recolhidas nesses locais. A Fonte 2 apresentou, em todas as recolhas, valores mais elevados de pH, apenas na recolha de Julho tal não se verificou, sendo o valor mais elevado observado na Fonte 7. De referir que na recolha de Maio de 2011, esta fonte encontrava-se fechada, não tendo sido feita a colheita de água. A Torneira 1 foi o local onde os valores de pH se mantiveram mais constantes ao longo das recolhas, tendo apenas sido observado um ligeiro decréscimo em Janeiro de 2011. Tal como nos bebedouros, também se verificou que as restantes amostras se encontravam dentro da gama legal, 6,5 a 9,0 (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto) [29].

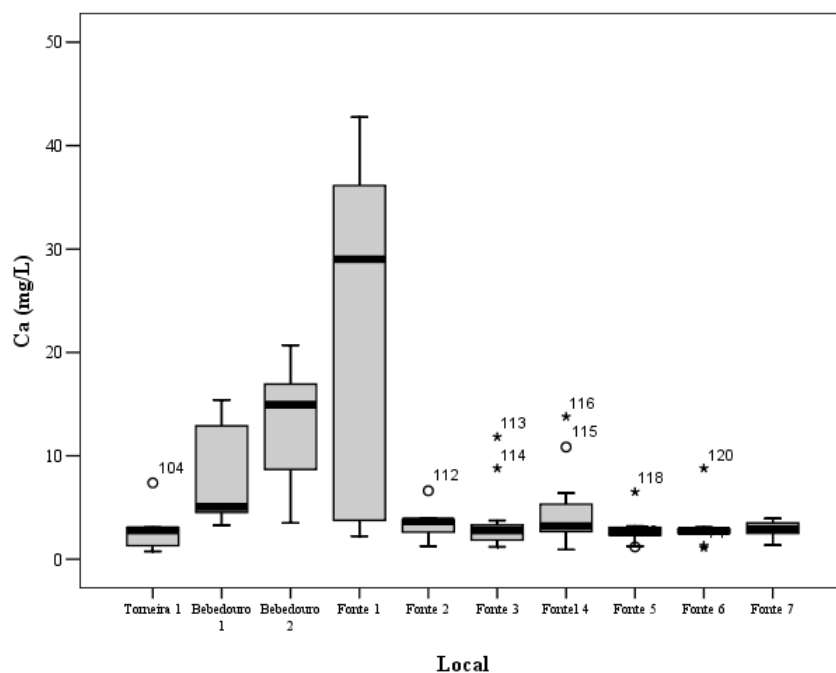
Em relação aos metais analisados (Ca, Mg, Mn, Cr e Ni), verificou-se existir algumas diferenças entre os locais estudados e recolhas efectuadas. Pela análise da Figura 8, relativa aos níveis de cálcio nas cinco recolhas efectuadas, verificou-se que na primeira recolha (Dezembro 2010), todos os locais apresentaram níveis de cálcio semelhantes e inferiores a 10 mg/L e que na segunda recolha (Janeiro 2011) apenas os bebedouros apresentaram valores superiores a 10 mg/L, sendo o Bebedouro 2, aquele que apresentou maior concentração. Nas recolhas de Março, Maio e Julho de 2011, observou-se um incremento no teor de cálcio na Fonte 1. A Torneira 1 que abastece a Escola Primária, sempre apresentou valores de concentração de cálcio muito baixos. Também se pôde constatar que foi no mês de Julho 2011 (verão) que se observaram as concentrações mais elevadas de cálcio. Tendo em conta o Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto [29], que refere que não é desejável que a concentração de cálcio seja superior a 100 mg/L, verificou-se que todas as águas recolhidas na Freguesia de Morais obedecem a este requisito.

Ao juntar os dados das cinco recolhas e analisando local a local através de um diagrama de extremos quartis (Figura 9), constatou-se novamente que os menores valores de cálcio foram obtidos na Torneira localizada junto à Escola Primária, bem como nas Fontes 2 a 7 que abastecem a aldeia. Pelo contrário, a Fonte 1 foi aquela que apresentou a maior mediana e variabilidade, sendo a única fonte que mostrou ser estatisticamente diferente das outras (Tabela 5). Em relação aos dois bebedouros, não se observaram diferenças significativas entre ambos (Tabela 5).



(\*ND- Abaixo do limite de detecção)

**Figura 8 - Concentrações de cálcio (mg/L) determinadas em águas recolhidas a Dezembro 2010 e a Janeiro, Março, Maio e Julho de 2011 nos bebedouros, torneira e fontes existentes na Freguesia de Morais.**



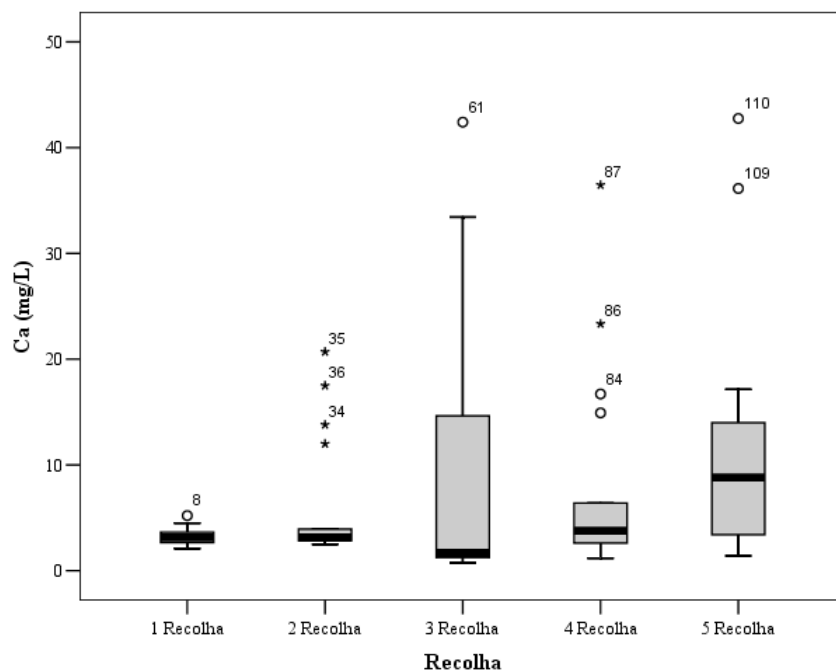
**Figura 9 - Gráfico de extremos quartis para as concentrações de cálcio (mg/L) em função dos locais amostrados.**

**Tabela 5 - Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de cálcio (mg/L) por local amostrado.**

Local	Ca (mg/L) (Mediana±Amplitude/2)
Bebedouro 1	5,09±2,54 <sup>a</sup>
Bebedouro 2	14,9±8,60 <sup>a</sup>
Torneira 1	2,80±3,31 <sup>b</sup>
Fonte 1	29,0±20,2 <sup>a</sup>
Fonte 2	3,65±2,68 <sup>b</sup>
Fonte 3	2,80±5,30 <sup>b</sup>
Fonte 4	3,21±6,45 <sup>b</sup>
Fonte 5	2,63±2,66 <sup>b</sup>
Fonte 6	2,75±3,84 <sup>b</sup>
Fonte 7	2,93±1,28 <sup>b</sup>

Ao comparar as recolhas entre si, observou-se através do gráfico de extremos quartis (Figura 10) que foi na terceira recolha (Março 2011), que ocorreu a maior dispersão nos resultados. Pelo contrário, foi nas duas primeiras recolhas, relativas à época de inverno (Dezembro 2010 e Janeiro 2011), onde se observaram as menores variações. De referir que a distribuição relativa à quinta recolha (Junho 2011) foi a mais simétrica, uma vez

que a linha horizontal que representa a mediana se situa no centro da caixa e esta está posicionada ao meio da linha contínua.



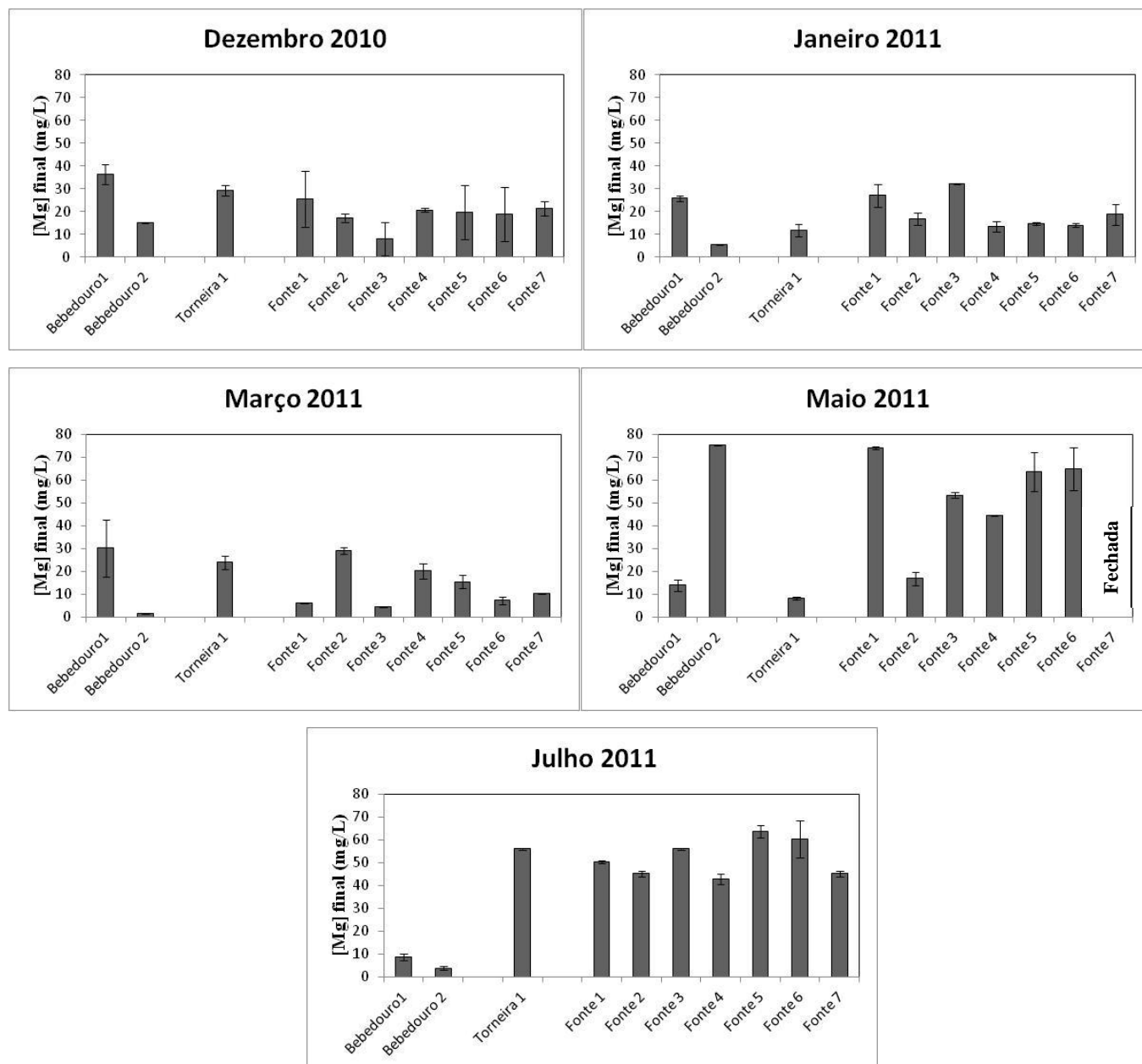
**Figura 10 - Gráfico de extremos quartis para as concentrações de cálcio (mg/L) em função das recolhas realizadas.**

Ao comparar estatisticamente os valores de cálcio determinados nas cinco recolhas, verificou-se que somente entre a primeira recolha (Dezembro 2010) e a quinta recolha (Julho 2011) é que se observaram diferenças significativas, ou seja entre inverno e verão (Tabela 6).

**Tabela 6 - Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de cálcio (mg/L) por recolha.**

Recolha	Ca (mg/L) (Mediana±Amplitude/2)
1	3,17±1,55 <sup>a</sup>
2	3,16±9,10 <sup>ab</sup>
3	1,68±20,8 <sup>ab</sup>
4	3,75±17,6 <sup>ab</sup>
5	8,79±20,7 <sup>b</sup>

Os resultados obtidos para os níveis de magnésio estão apresentados na Figura 11.

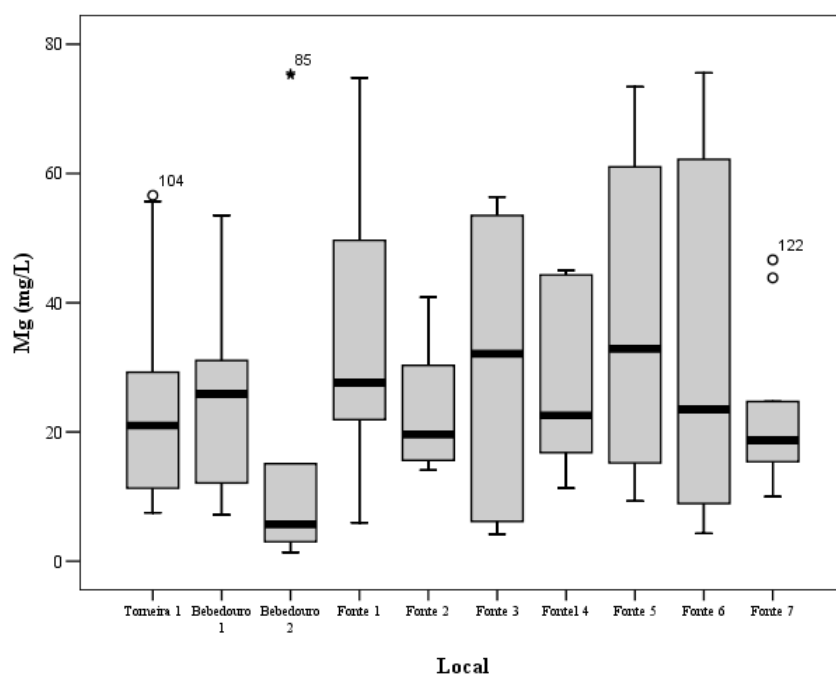


**Figura 11 - Concentrações de magnésio (mg/L) determinadas em águas recolhidas a Dezembro 2010 e a Janeiro, Março, Maio e Julho de 2011 nos bebedouros, torneira e fontes existentes na Freguesia de Morais.**

Em relação aos bebedouros, verificou-se que o Bebedouro 1 apresentou sempre níveis mais elevados de magnésio relativamente ao Bebedouro 2, com a excepção observada na recolha de Maio 2011. Nas recolhas realizadas no inverno e primavera (Dezembro 2010, Janeiro 2011 e Março 2011) verificou-se que os níveis de magnésio determinados

estavam de acordo com o referido no Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto [29], que indica que não é desejável que a concentração de magnésio seja superior a 50 mg Mg /L. Pelo contrário, em Maio e Julho de 2011, algumas fontes apresentaram níveis de magnésio que ultrapassaram este limite, traduzindo-se numa situação não desejável. Esta situação foi possivelmente devida à altura do ano ser mais quente, o que se traduz num menor caudal de água e numa maior concentração de elementos.

Através da Figura 12, relativa ao gráfico de extremos quartis das concentrações de magnésio determinadas nos vários locais de recolha, constatou-se que o Bebedouro 2 foi aquele que apresentou a menor mediana. Em algumas situações, nos restantes locais os valores determinados foram superiores ao desejado (50 mg/l).



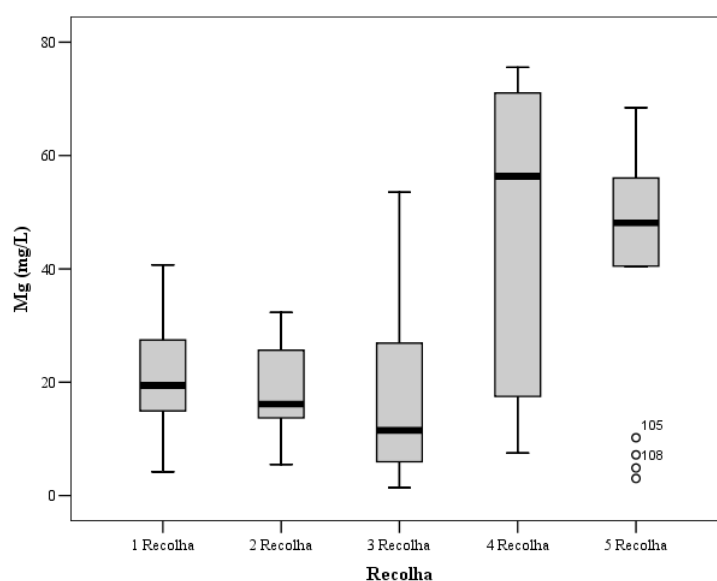
**Figura 12 - Gráfico de extremos quartis para as concentrações de magnésio (mg/L) em função dos locais amostrados.**

Ao comparar os níveis de magnésio das várias fontes amostradas, verificou-se que estas não foram estatisticamente diferentes entre si (Tabela 7), ao contrário do observado nos bebedouros.

**Tabela 7 - Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de magnésio (mg/L) por local amostrado.**

Local	Mg (mg/L) (Mediana±Amplitude/2)
Bebedouro 1	25,8±23,1 <sup>a</sup>
Bebedouro 2	5,73±37,0 <sup>b</sup>
Torneira 1	21,0±24,5 <sup>a</sup>
Fonte 1	27,6±34,4 <sup>a</sup>
Fonte 2	19,6±13,3 <sup>a</sup>
Fonte 3	32,1±26,1 <sup>a</sup>
Fonte 4	22,6±16,8 <sup>a</sup>
Fonte 5	32,9±32,0 <sup>a</sup>
Fonte 6	23,4±35,6 <sup>a</sup>
Fonte 7	18,7±18,3 <sup>a</sup>

A Figura 13, referente ao gráfico de extremos quartis para os níveis de magnésio em função das recolhas realizadas, indica-nos que a quarta e a quinta recolhas foram aquelas onde se observaram as maiores medianas para as concentrações de magnésio. Além disso, observou-se uma maior dispersão nos resultados da quarta recolha do que nos da quinta recolha. Este facto foi possivelmente devido às baixas concentrações de magnésio determinadas no Bebedouro 1, Torneira da Escola Primária e Fonte 2 em comparação ao observado nos restantes locais. Pelo contrário, em Julho 2011, os valores determinados para as diversas fontes foram bastante similares entre si, o que se traduz numa menor variabilidade.



**Figura 13 - Gráfico de extremos quartis para as concentrações de magnésio (mg/L) em função das recolhas realizadas.**

Ao comparar os níveis de magnésio das várias recolhas, também se verificou que a quarta e quinta recolhas se diferenciaram significativamente das restantes recolhas (Tabela 8).

**Tabela 8 - Valores da mediana e amplitude/2 das concentrações de magnésio (mg/L) por recolha.**

<b>Recolha</b>	<b>Mg (mg/L) (Mediana±Amplitude/2)</b>
1	19,4±18,2 <sup>a</sup>
2	16,1±13,4 <sup>a</sup>
3	11,5±26,0 <sup>a</sup>
4	56,4±34,0 <sup>b</sup>
5	48,1±32,7 <sup>b</sup>

Em termos de manganês, em todas as recolhas e em todos os locais, a concentração determinada foi inferior a 20 µg/L (limite de detecção do método), com exceção da torneira junto à Escola Primária em Dezembro de 2010 em que o valor foi de 153±1,5 µg/L e no Bebedouro 1 em Janeiro e Julho de 2011 com valores de 48 e 30 µg/L, respectivamente. Refira-se que só a primeira situação é que se traduziu numa concentração acima do valor máximo legal de 50 µg/L (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto) [29].

Relativamente às concentrações de crómio, em todas as recolhas as águas apresentaram concentrações inferiores a 30 µg/L (limite de detecção do método), valor abaixo do limite máximo legal de 50 µg/L (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto) [29], demonstrando não existir qualquer problema em relação a este elemento. Resultados idênticos foram obtidos para o níquel, já que em todas as recolhas, as águas apresentaram concentrações inferiores a 20 µg/L. Contudo, observou-se uma exceção na Fonte 4, localizada em Sobreda junto à Casa Florestal, em Maio de 2011, com uma concentração igual a 33 µg/L. Só esta situação é que esteve acima do limite máximo legal estabelecido para este metal (20 µg/L).

Deste modo, em termos gerais, conclui-se que na maior parte das situações, as águas recolhidas na Freguesia de Morais obedeciam aos requisitos legais. Contudo, em situações pontuais, esses limites foram ultrapassados, indicando ser importante realizar avaliações periódicas à qualidade da água no que respeita ao magnésio, manganês e níquel.

### 3.2. Cogumelos

Em relação aos cogumelos, na Figura 14 encontram-se representadas as concentrações de cálcio, magnésio, manganês, crómio e níquel determinadas para as várias espécies recolhidas nos quatro locais estudados. Em termos gerais, observou-se que o cogumelo *Trametes* sp. se destacou por ser aquele que apresentou sempre a maior concentração em todos os metais. Este facto pode ser devido a estes cogumelos crescerem em troncos de árvores velhas e em pedaços de madeira envelhecida, os quais podem já ter acumulado alguns metais ao longo do tempo que podem passar para os cogumelos [50].

Em relação aos locais, relativamente ao Ca, observou-se que no Local 1 o cogumelo com maior concentração neste metal foi o *Bovista* sp., no Local 2 o *Trametes* sp., no Local 3 o *Suillus* sp. (espécie comestível) e no Local 4 a *Russula* sp. 5. Refira-se que em relação aos géneros *Russula*, *Lepiota* e *Xerocomus* foram colhidos vários cogumelos cujas espécies não foram possíveis de determinar. Desse modo, optou-se por lhes atribuir números.

Em termos de Mg, foi no Local 3 que os menores valores foram determinados. Contudo, as *Russula* sp.2 e sp.3 diferiram das restantes amostras por apresentarem maiores valores de magnésio. Foi nos locais 1, 2 e 4 que as maiores concentrações foram determinadas com especial destaque para as espécies comestíveis, designadamente a *Fistulina hepatica*, *Agaricus campestris* e *Lepiota* sp..

No gráfico relativo ao Mn, pôde observar-se que todos os cogumelos, excepto o *Trametes* sp., apresentaram valores baixos de concentração, assim como de Cr e Ni. Em alguns cogumelos não foi possível detectar os valores destes metais, tal como o observado para o crómio ( $<0,75 \mu\text{g/g}$ ) nos cogumelos *Agaricus* sp., *Fistulina hepatica*; *Hygrophorus* sp., *Russula* sp.2, *Xerocomus* sp.1 e sp.2 e para o níquel no cogumelo *Hygrophorus* sp ( $< 0,50 \mu\text{g/g}$ ).

Em relação aos cogumelos comestíveis, representados na Figura 14 a branco, o *Suillus* sp. foi o que apresentou níveis mais elevados de Ca, Mn, Cr e Ni e níveis mais baixos de Mg. Para este último metal, o *Lactarius deliciosus* também apresentou valores semelhantes ao do *Suillus* sp.; contudo, estes cogumelos diferem nos restantes elementos apesar de terem sido colhidos no mesmo local, o que indica que espécies diferentes colhidas na mesma área podem apresentar níveis de metais distintos.

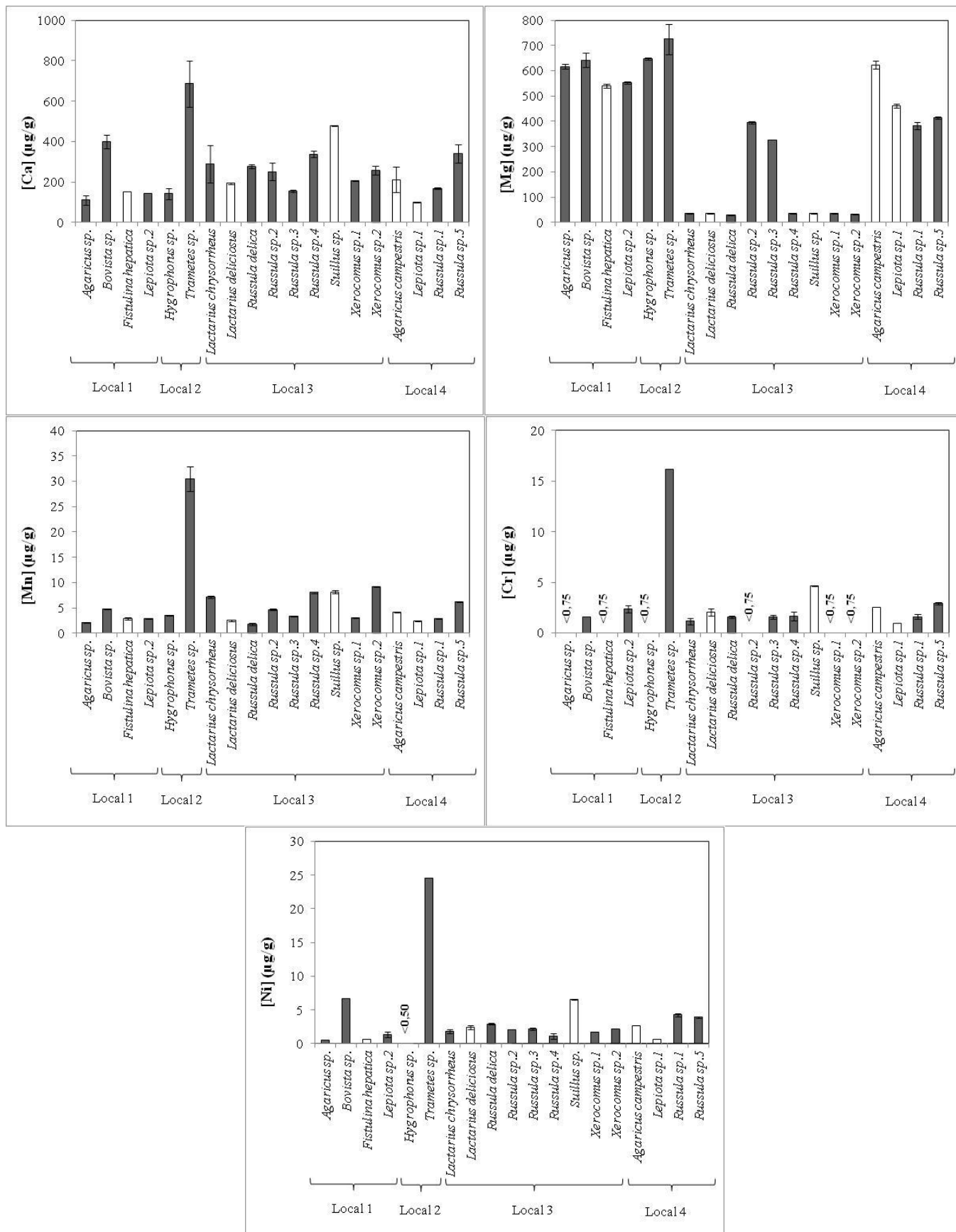


Figura 14 - Concentrações de Ca, Mg, Mn e Ni, expressas em  $\mu\text{g/g}$ , em função dos cogumelos recolhidos em quatro locais na Freguesia de Morais.

Comparando os resultados obtidos com os da literatura, observou-se que Siobud-dorocant *et al* (1999) [34] encontrou para os cogumelos do género *Agaricus*, recolhidos em vários locais da cidade de Paris, maiores valores de concentração para o Ca (389–3970 µg/g), Mn (12,1-74,3 µg/g) e Ni (3,59–13,5 µg/g) quando comparados com os valores determinados neste trabalho (Ca=111,1-210,6 µg/g; Mn=2,1-4,1 µg/g; Ni=0,58–2,70 µg/g). No que respeita os valores de magnésio e crómio, os determinados neste estudo (Mg=617,2-623,1 µg/g; Cr=2,5 µg/g) encontram-se incluídos nas gamas referidas por Siobud-dorocant *et al* (1999) [34] (Mg=550-1250 µg/g; Cr=0,40-3,67 µg/g).

Isiloglu *et al.* (2001) [32] também determinaram níveis de Mn para o *Agaricus bisporus* (4,67-10,3 µg/g), superiores aos determinados no presente trabalho. Isiloglu *et al.* (2001) [32] referem, para o mesmo cogumelo, níveis de Ni de 2,50 µg/g que se assemelha ao determinado no *Agaricus campestris* do presente trabalho (2,70 µg/g). Demirbas (2001) [33] refere concentrações de Mn de 22,3µg/g para o cogumelo *Agaricus bisporus* e de 3,0 µg/g para o cogumelo *Agaricus silvicola*, que quando comparado com o género *Agaricus* determinados no presente trabalho (2,1 e 4,1 µg/g) se verificou serem da mesma ordem de grandeza. Os valores de Mn descritos por Sarikurkcü *et al.* (2011) [16] são superiores (27-74 µg/g) aos determinados no presente trabalho (2,1-4,1 µg/g), o que também se verificou para o Cr, no cogumelo *Agaricus arvensis*, com uma concentração de 5,5 µg/g, valor superior ao determinado no presente estudo para o cogumelo *Agaricus campestris* (2,5 µg/g). Os mesmos autores [16] referem concentrações de Ni inferiores aos determinados nesta dissertação, excepto para o cogumelo *Agaricus arvensis* (2,10 µg/g) o qual apresenta um valor de concentração da mesma ordem de grandeza que o *Agaricus campestris* (2,70 µg/g), determinado neste trabalho.

Em relação aos cogumelos *Lepiota* e *Fistulina hepatica*, Siobud-dorocant *et al.* (1999) [34] determinaram sempre maiores concentrações para o Ca, Mg, Mn, Cr e Ni (*Lepiota cristata*: Ca=1650-1910 µg/g, Mg=1110-1130 µg/g, Mn=17,1-18,6 µg/g, Cr=2,42-3,8 µg/g e Ni=8,8-10,8 µg/g; *Fistulina hepatica*: Ca=1640-2440 µg/g, Mg=969-1070 µg/g, Mn= 26,8-33,5 µg/g, Cr=2,41-3,12 µg/g e Ni=11,3-13,7 µg/g), quando comparadas com as concentrações determinadas no presente trabalho (*Lepiota* sp.: Ca=100,1-144,0 µg/g, Mg=460,6-553,0 µg/g, Mn=2,5-2,8 µg/g, Cr 0,97-2,4 µg/g e Ni=0,60-1,35 µg/g;

*Fistulina hepatica*: Ca=151,2 µg/g, Mg=540,2 µg/g, Mn=2,9 µg/g, Cr=<0,75 µg/g e Ni=0,70 µg/g).

Resultados semelhantes foram observados para o cogumelo do género *Lactarius*, para os quais as concentrações determinadas nesta dissertação (Mn=2,5-7,2 µg/g; Ni=1,8-2,4 µg/g) foram inferiores às referidas por Isologlu *et al* (2001) [32] (Mn=7,45-66,2 µg/g; Ni=4,87-21,6 µg/g). Dermibas (2001) [33] apresenta valores de concentração de Ca para o género *Lactarius* (59,2-78,6 µg/g) inferiores às concentrações determinadas neste trabalho (192,6-289,6 µg/g). Pelo contrário, os valores de concentração de Mg, determinados pelo mesmo autor [33], para o género *Lactarius* (Mg=960-1140 µg/g) são superiores aos determinados nesta dissertação para o mesmo género (Mg=34,2-35,4 µg/g). Dermibas (2001) [33] determinou para os cogumelos *Lactarius piperatus* e *Lactarius volumes*, valores de concentração de Mn de 7,6 µg/g e 7,92 µg/g, respectivamente, os quais são da mesma ordem de grandeza do *Lactarius chrysorrheus* (7,2 µg/g), determinado no presente trabalho. O mesmo se verifica para o Cr, onde os cogumelos do género *Lactarius* determinados por Dermibas (2001) [33] (0,92-1,08 µg/g); foram da mesma ordem de grandeza para o mesmo género estudado na presente dissertação (1,2-2,0 µg/g). O mesmo autor [33] determinou para o género *Lactarius* valores de Ni (68,1-111,0 µg/g) superiores aos determinados no presente trabalho para o mesmo género (1,8-2,4 µg/g). Os níveis de concentração de Mn, Cr e Ni descritos na literatura por Tuzen (2003) [19] mostram para o cogumelo *Lactarius deliceosus* (Mn=0,0365±0,0023 µg/g; Cr=0,00087±0,00005 µg/g; Ni=0,00173±0,00014 µg/g) valores inferiores relativamente aos determinados nesta dissertação para o mesmo cogumelo (Mn=2,5 µg/g; Cr=2,0 µg/g; Ni=2,4 µg/g). Sarikurkcu *et al.* (2011) [16] determinaram para o género *Lactarius* valores de concentração de Ca (10-24 µg/g) superiores aos determinados no presente trabalho para o mesmo género (2,5-7,2 µg/g). Relativamente ao Cr, os mesmos autores [16], referem para o *Lactarius deterrimus* um valor de 1,1 µg/g, o qual é da mesma ordem de grandeza quando comparados com os valores determinados na presente dissertação para os cogumelos *Lactarius deliciosus* e *Lactarius chrysorrheus* com valores de 2,0 µg/g e 1,2 µg/g, respectivamente. Quanto ao Ni, Sarikurkcu *et al.* (2011) [16] determinaram para o género *Lactarius* (1,0-2,1 µg/g), valores da mesma ordem de grandeza que os determinados neste trabalho (1,8-2,4 µg/g)

Em relação ao género *Russula*, Demirbas (2001) [33] determinou valores de concentração de Ca (72,8-94,6 µg/g) inferiores aos determinados nas análises realizadas no presente trabalho (154,3-339,6 µg/g). Pelo contrário, o mesmo [33] determinou para o mesmo género concentrações de Mg (940-1160 µg/g) e Ni (53,8-116,0 µg/g) superiores aos valores referidos neste trabalho (Mg=27,9-413,6 µg/g; Ni=1,1-4,3 µg/g). Dermibas (2001) [33] refere também para os cogumelos *Russula Foetens* e *Russula* sp. valores de concentração de Mn de 12,3 µg/g e 12,6 µg/g, respectivamente, valores que são superiores aos referidos na presente dissertação onde os maiores níveis de Mn foram determinados nos cogumelos *Russula* sp.5 e sp.4 com valores de 6,2 µg/g e 8,0 µg/g, respectivamente. Os valores de Cr determinados nos cogumelos do género *Russula* referidos no presente trabalho apresentam sempre níveis superiores ou iguais a 1,6 µg/g, com excepção da *Russula* sp.2 cujo valor foi inferior a 0,75 µg/g. Estes valores de Cr, quando comparados com os descritos por Dermibas (2001) [33], permitiram verificar que apenas a *Russula cyanoxantha* (1,66 µg/g) se aproxima dos valores determinados neste trabalho. Tuzen (2003) [19] refere para o cogumelo *Russula delica* valores de Mn (0,0217±0,002 µg/g), Cr (0,00128±0,00008 µg/g) e Ni (0,00269±0,00014 µg/g) inferiores aos valores determinados nesta dissertação para o mesmo cogumelo (Mn=1,7 µg/g; Cr=1,6 µg/g; Ni= 2,9 µg/g).

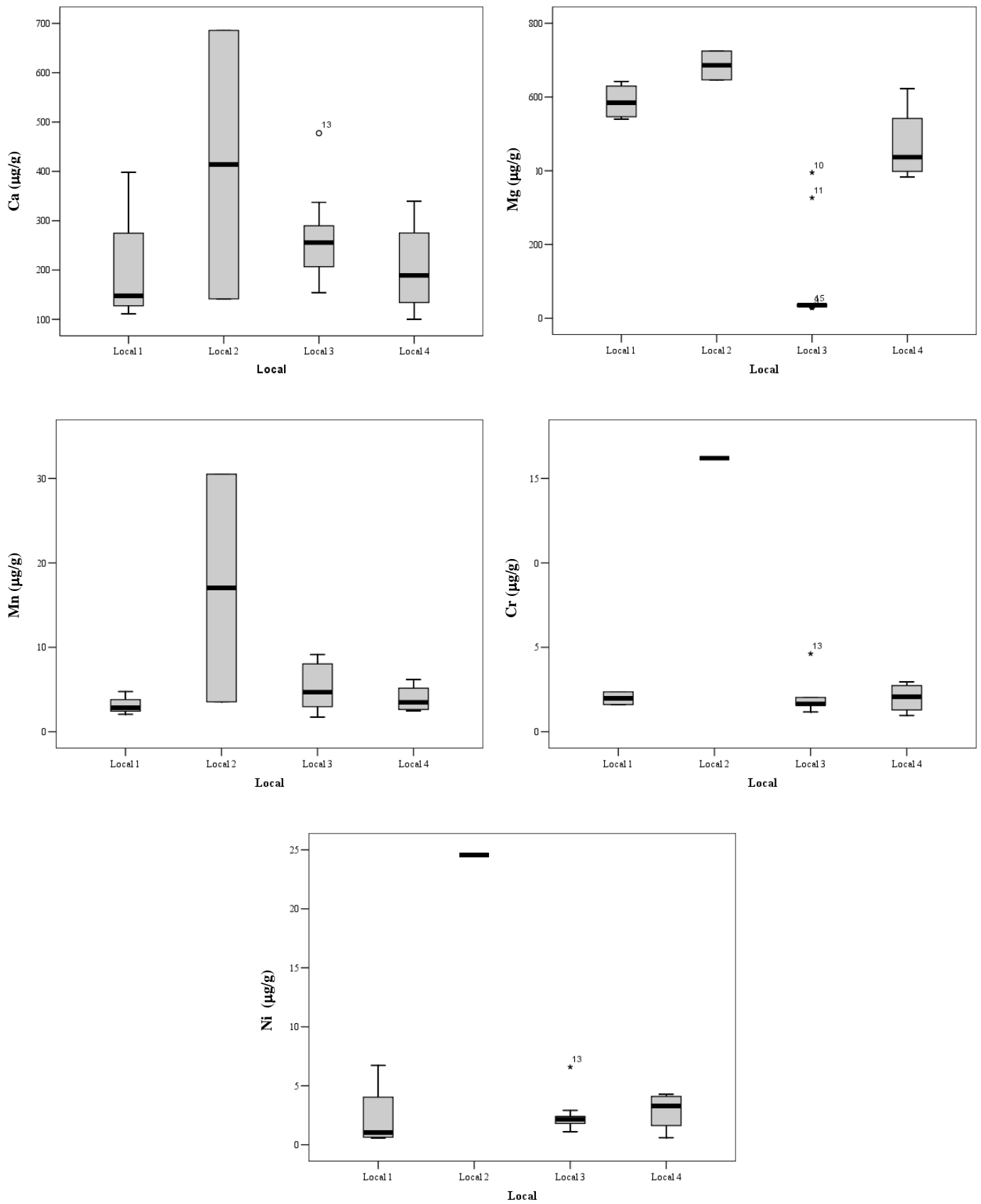
Sarikurkcu *et al.* (2011) [16] determinaram para o cogumelo *Lepiota pratense* concentrações de Mn (34±0,0 µg/g) e Ni (2,3±0,1 µg/g) superiores aos determinados no presente trabalho para o género *Lepiota* (Mn=2,5-2,8 µg/g; Ni=0,60-1,35 µg/g). Relativamente ao valor de Cr, os mesmos autores [16] referem valores inferiores para o mesmo cogumelo (0,7±0,01 µg/g) quando comparados aos determinados nesta dissertação para esse género (Cr=0,97-2,4 µg/g), podendo no nosso caso observarem-se concentrações quase três vezes superiores.

Sarikurkcu *et al.* (2011) [16] referem para o cogumelo *Suillus collinitus* valores de Mn (12±0,1 µg/g) superiores aos determinados nas nossas amostras para o mesmo género (8,1 µg/g). Pelo contrário, os níveis de Ni determinados pelos mesmos autores [16] (0,7±0,1 µg/g) foram cerca de dez vezes inferiores aos referidos no presente trabalho (6,6 µg/g).

Ao juntar os valores de concentração dos cogumelos colhidos em cada um dos locais, obtiveram-se os gráficos de extremos quartis representados na Figura 15. Verificou-se que o local 2 apresentou as maiores concentrações em todos os metais e que para o Ca e Mn, foi observada uma grande variação nos valores. Este facto pode ser devido ao cogumelo *Trametes* sp. ter sido recolhido no local 2.

Os locais 1, 2 e 4 apresentaram maiores concentrações de Mg ao contrário do local 3. Por outro lado, os locais 1, 3 e 4 foram os que mostraram ter menores medianas de Mn, Cr e Ni.

Em termos gerais os resultados obtidos para os cogumelos recolhidos em quatro locais da Freguesia de Morais apresentaram níveis de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni comparáveis aos encontrados na literatura, não tendo sido detectados valores preocupantes.



**Figura 15 - Gráficos de extremos quartis dos níveis de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni em função dos locais onde foram recolhidos os cogumelos.**

### 3.3. Mel

#### 3.3.1. Caracterização do mel

O estudo do teor de metais em méis incidiu sobre seis amostras: três delas foram obtidas junto de apicultores da região de Morais, um de Sobreda e dois de Morais, designados por A e B, tendo as restantes amostras sido adquiridas na Casa do Mel de Bragança. Estes méis comerciais eram provenientes do Parque Natural de Montesinho, sendo dois de Urze e um de Rosmaninho. Estes méis foram utilizados como controlos.

Relativamente à origem floral, os méis de Urze e Rosmaninho são considerados méis monoflorais, uma vez que foram produzidos a partir do néctar de uma única flor. Em relação aos méis provenientes da Freguesia de Morais, nada se pode referir sobre a sua origem floral porque se desconhece a mesma [51].

Uma outra característica é a consistência líquida ou endurecida que o mel pode apresentar quando armazenado. Os méis comerciais são méis que apresentam uma consistência líquida, enquanto os méis de Sobreda e dos Apicultores A e B, apresentaram uma consistência endurecida [51].

Quanto à cor, verificou-se que todos os méis adquiridos na Freguesia de Morais e o mel comercial de Rosmaninho apresentam uma cor clara, amarelada, enquanto os méis de Urze apresentam uma coloração mais escura (castanha) (Figura 16). A coloração do mel depende da sua origem floral e esta vai afectar o aroma e sabor mantendo o valor nutricional. Uma coloração mais escura do mel está geralmente associada a uma maior quantidade de minerais. Desse modo, os méis de Urze possivelmente são mais ricos em minerais quando comparados com os restantes méis estudados no presente trabalho [51].



**Figura 16 - Aspecto visual dos méis do Apicultor B, de Rosmaninho, de Sobreda e dos dois méis comerciais de Urze.**

Na Tabela 9 encontram-se compilados os teores de humidade e de cinzas, bem como o pH dos méis analisados.

**Tabela 9 - Teores de Humidade, de Cinzas e valores do pH para os méis comerciais de Urze (1 e 2) e de Rosmaninho, e para os proveniente de Morais, de Sobreda e dos Apicultores A e B.**

Mel	Teor de Humidade (%)	Teor de Cinzas (%)	pH
Mel do Parque de Montesinho (Urze 1)	18,98±0,04	0,32±0,01	4,01
Mel do Parque de Montesinho (Urze 2)	24,03±0,17	0,52±0,02	4,55
Mel do Parque de Montesinho (Rosmaninho)	21,66±0,18	0,17±0,02	4,31
Mel de Sobreda	16,50±1,62	0,093±0,002	3,85
Apicultor A	27,47	0,27	--
Apicultor B	23,29	0,22	--

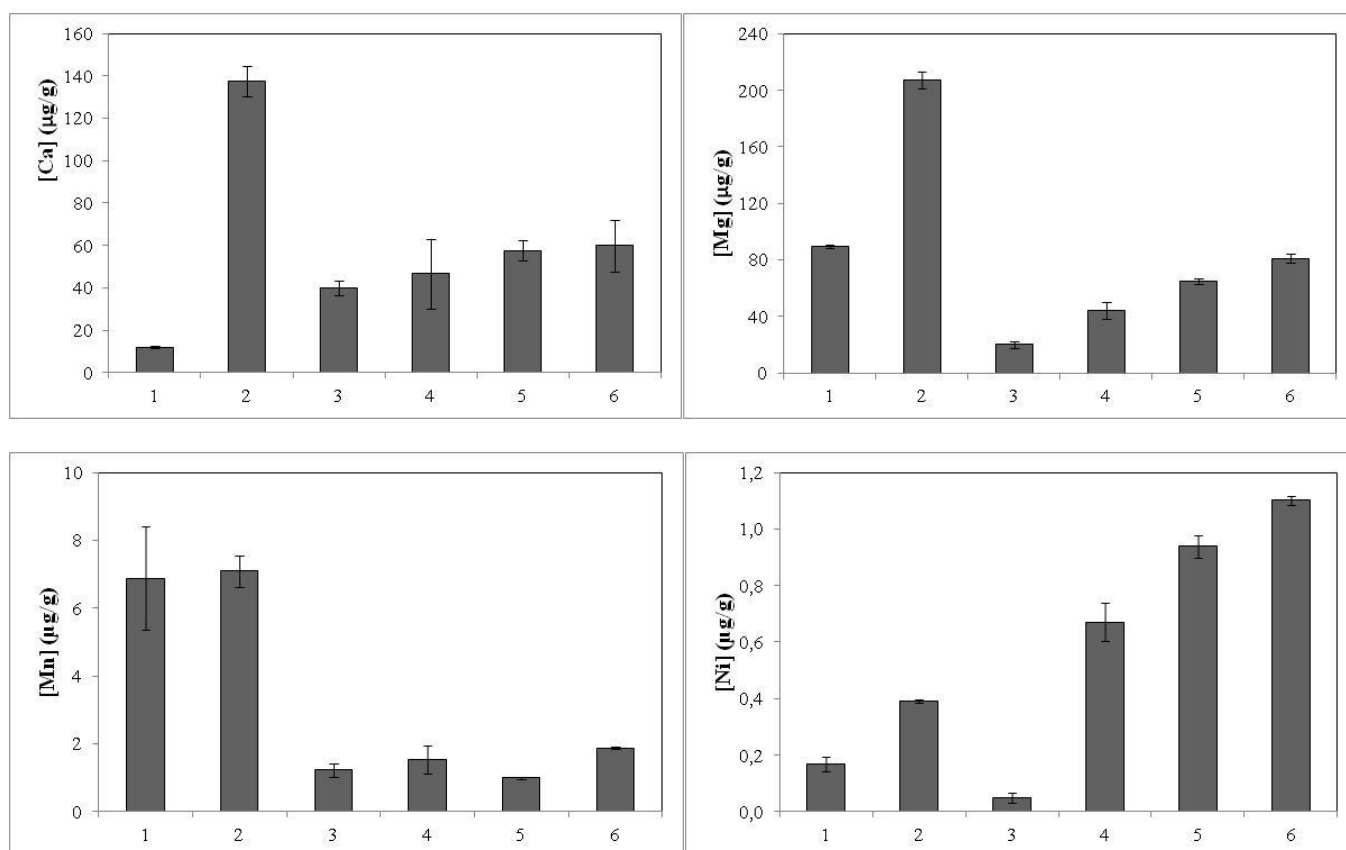
O teor de humidade é um parâmetro importante para determinar a qualidade do mel uma vez que este influencia características como a viscosidade, o peso, a conservação, o sabor, a palatabilidade e cristalização dos méis. Segundo o Decreto-Lei n.º 214/2003 de 18 de Setembro [47], o teor de água deve ser no máximo de 20%, podendo ser de 23% para o mel de Urze. Ao comparar estas percentagens com as determinadas no presente trabalho, verificou-se que apenas o mel comercial de Urze (1) e o mel de Sobreda é que obedeceram a este requisito. Devido aos elevados teores de humidade determinados para os méis de Urze (2) e dos Apicultores A e B, pode-se concluir que estes méis podem sofrer mais rapidamente alterações, diminuindo a sua qualidade.

O teor em cinzas indica-nos a quantidade de minerais encontradas no mel e um teor muito elevado pode traduzir-se numa adulteração. Os méis de Urze (1) e (2), e os méis dos Apicultores A e B são os que apresentaram maiores teores em cinzas, o que pode indicar maiores níveis de metais. Os méis de Sobreda, com 0,093% de teor em cinzas, e de Rosmaninho, com 0,17%, são por outro lado, os que contêm os menores teores em cinzas e logo menores concentrações de metais.

Observando a Tabela 9, verificou-se que o mel de Sobreda foi aquele que apresentou o menor valor de pH (3,85). Pelo contrário, o mel de Urze (2) foi o que apresentou o maior valor de pH (4,55). Refira-se que em relação aos méis dos Apicultores A e B não foi possível proceder à determinação do pH devido ao pequeno volume de amostra existente.

### 3.3.2. Teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni nos méis estudados

Ao analisar os teores de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni para os méis estudados no presente trabalho, verificou-se para todos eles, níveis de crómio inferiores a  $0,060 \mu\text{g Cr/g}$ . Para os restantes metais observaram-se diferenças entre as amostras, tal como representado na Figura 17.



**Figura 17 - Concentrações de Ca, Mg, Mn e Ni nos méis: 1 – PNM Urze (1); 2- PNM Urze (2); 3- PNM Rosmaninho; 4 – Sobreda; 5 – Apicultor A (Morais); 6 – Apicultor B (Morais).**

Os méis 1 e 2 apresentam ambos a mesma origem floral, Urze, mas apesar disto apenas se comportaram de forma semelhante em relação ao Mn. Note-se que o mel do Parque de Montesinho de Urze 2 (2) apresentou sempre teores médios mais elevados de metais do que o mel de Urze 1 (1).

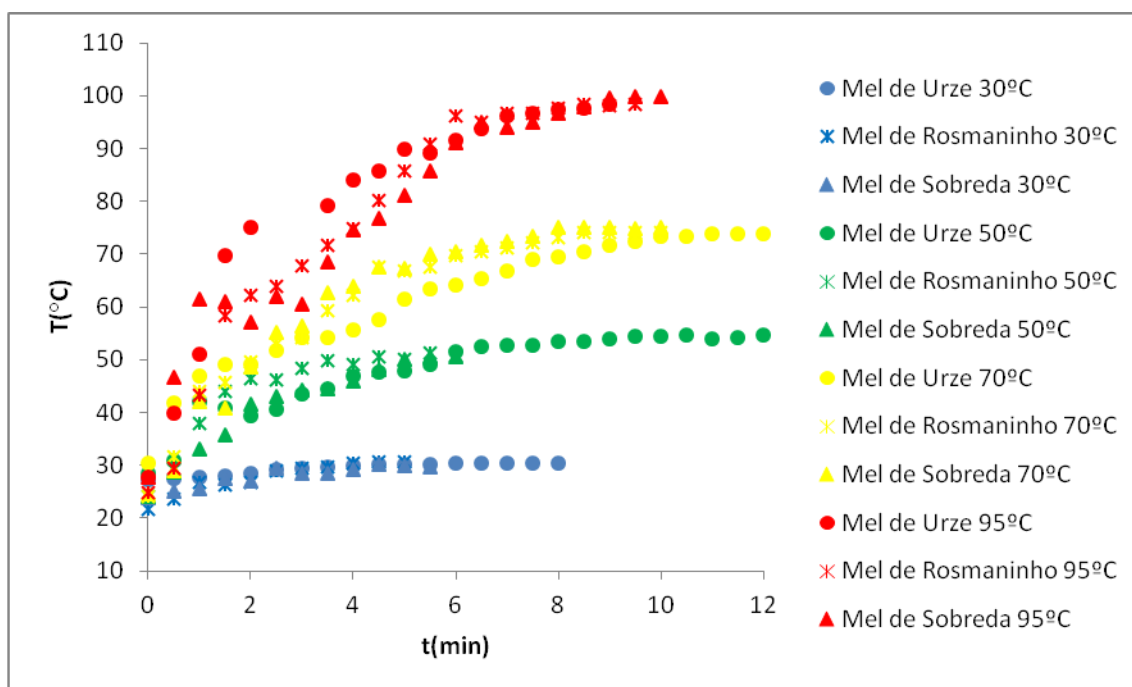
Em relação aos méis comerciais, verificou-se que o mel de Rosmaninho (3) apresentou sempre níveis de Mg, Mn e Ni mais baixos do que os de Urze (1 e 2).

Relativamente aos méis recolhidos na Freguesia de Morais (4, 5 e 6), verificou-se que as três amostras apresentaram níveis de Ca e Mn semelhantes. O cálcio é necessário para a formação dos ossos e para o desenvolvimento, e o manganês é importante por desempenhar funções estruturais e enzimáticas. Os níveis de Mg e Ni aumentaram do mel de Sobreda (4) ao do Apicultor B de Morais (6). Os méis provenientes da Freguesia de Morais apresentaram concentrações mais elevadas de Ni comparativamente aos méis comerciais, este facto provavelmente deve-se à riqueza dos solos de Morais neste metal. Quando presente em elevadas concentrações, o Ni é tóxico; contudo, é necessário em pequenas quantidades para a produção de glóbulos vermelhos.

Comparando os resultados obtidos com os da literatura, observou-se que o mel recolhido na Turquia e descrito por Yilmaz and Yavuz (1999) [45] apresentou valores de concentração de Ca (51µg/g) e Mn (1µg/g) da mesma ordem de grandeza do Mel do Parque Natural de Montesinho de Rosmaninho (Ca=40µg/g; Mn=1,2µg/g) e dos méis recolhidos em Morais (Ca=46,6-60,0µg/g; Mn=0,99-1,9µg/g), avaliados no presente trabalho. Erbilir and Erdogrul (2005) [21] referem, para o mel também colhido na Turquia, valores de concentração de Mg (10,45 µg/g) e Mn (0,03 µg/g) inferiores a todos os valores de Mg (20,1-207,2 µg/g) e Mn (1,2-7,1 µg/g) determinados em todas as amostras de mel analisadas nesta dissertação. Os teores de Ca e Ni descritos por Omode and Ademukola (2008) [41], em méis Nigerianos (Ca=144-270 µg/g; Ni=5,00-13,0 µg/g), são superiores às concentrações determinadas no presente trabalho (Ca=12,1-137,5 µg/g; Ni=0,06-1,1 µg/g). Tendo em conta as recomendações internacionais (*Food and Nutrition Board*, 2001) [52], segundo as quais o limite máximo admissível (*Tolerable Upper Intake Levels* (UL)) para o níquel é de 1 mg Ni/dia, determinou-se que para o mel com maior teor em Ni (1,1 µg/g) seria necessário consumir cerca de 900 g deste produto por dia para ultrapassar o valor máximo admissível. Desse modo, estes resultados indicam que os três méis colhidos na zona de Morais não põem em causa a saúde dos consumidores.

### 3.4. Efeito do calor sobre comportamento reológico do mel

No início das determinações do comportamento reológico dos méis a diferentes temperaturas, efectuou-se um estudo preliminar de avaliação dos perfis de aquecimento desses méis. Na Figura 18 encontram-se representados esses perfis.



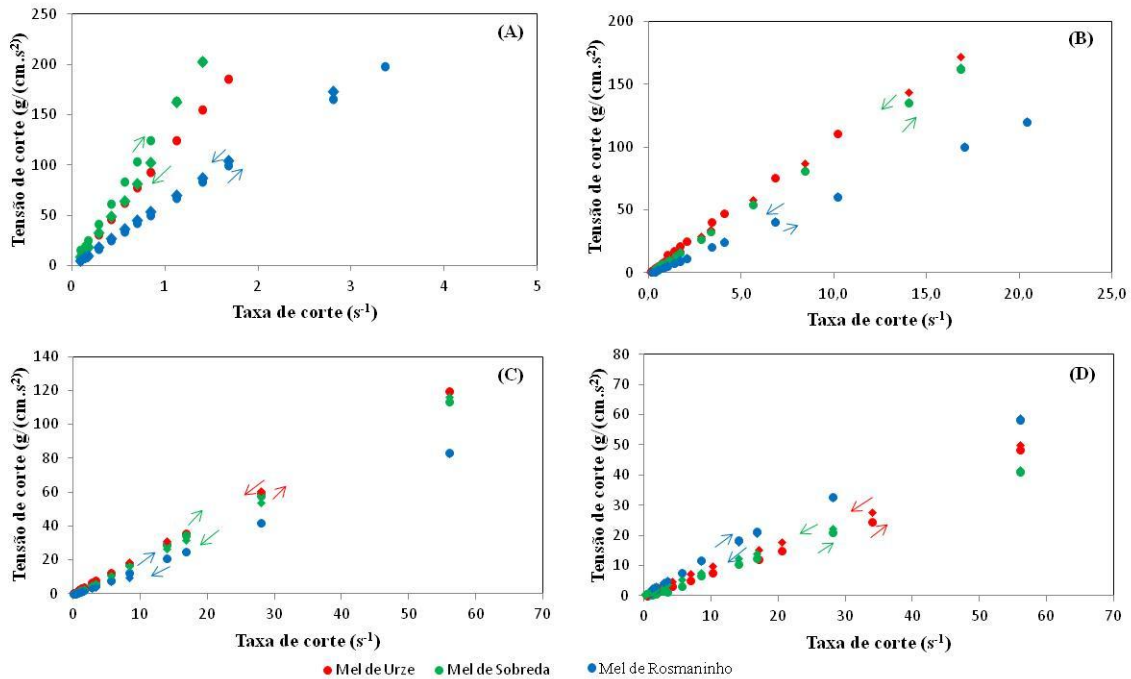
**Figura 18 - Perfis de temperatura para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais).**

Na Tabela 10 indicam-se os tempos que os méis demoraram a atingir as temperaturas de 30, 50, 70 e 95°C, tendo-se verificado que os méis analisados apresentaram tempos de aquecimento semelhantes.

**Tabela 10 - Tempo que os méis demoraram a atingir as temperaturas de 30, 50, 70 e 95°C.**

T (°C)	Mel de Urze	Mel de Sobreda	Mel de Rosmaninho
30	4,0 min	2,6 min	4,7 min
50	5,5 min	5,0 min	3,7 min
70	7,4 min	7,8 min	8,0 min
95	6,8 min	6,5 min	5,9 min

Em relação ao comportamento reológico, na Figura 19 estão representadas as tensões de corte em função da taxa de corte para as temperaturas de 30°C (A), 50°C (B), 70°C (C) e 95°C (D) para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais).



**Figura 19 - Tensão de corte em função da taxa de corte para as temperaturas de 30°C (A), 50°C (B), 70°C (C) e 95°C (D) para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais).**

Os gráficos sugerem a existência de uma relação linear entre a tensão de corte e a velocidade de deformação e que as rectas obtidas passam pela origem dos eixos o que induz tratar-se de Fluidos Newtonianos que seguem a lei:

$$\tau = \mu \times \left( -\frac{dv}{dy} \right) \quad \text{(Equação 5)}$$

em que  $\tau$ =Tensão de corte,  $\mu$ =Viscosidade dinâmica e  $\gamma = \left( -\frac{dv}{dy} \right) =$  Taxa de corte ou Velocidade de deformação.

As curvas da carga e da descarga parecem sobrepor-se, indicando que não existe dependência do fluxo com o tempo.

As rectas obtidas para o mel de Rosmaninho às temperaturas de 30, 50 e 70°C apresentaram menores declives em comparação aos dos outros dois méis, indicando uma viscosidade menor. Contudo, esta situação altera-se para a temperatura de 95°C, na qual este mel passa a ter uma maior viscosidade, indicada pelo maior declive.

Na Tabela 11 estão representadas as relações lineares encontradas entre as tensões de corte e as velocidades de deformação, bem como os intervalos de confiança dos declives e ordenadas na origem. Verificou-se que as rectas obtidas apresentaram factores de correlação superiores a 0,98.

**Tabela 11 - Relação linear entre a tensão de corte e a velocidade de deformação e intervalos de confiança do declive e ordenada na origem para as temperaturas de 30°C (A), 50°C (B), 70°C (C) e 95°C (D) para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais).**

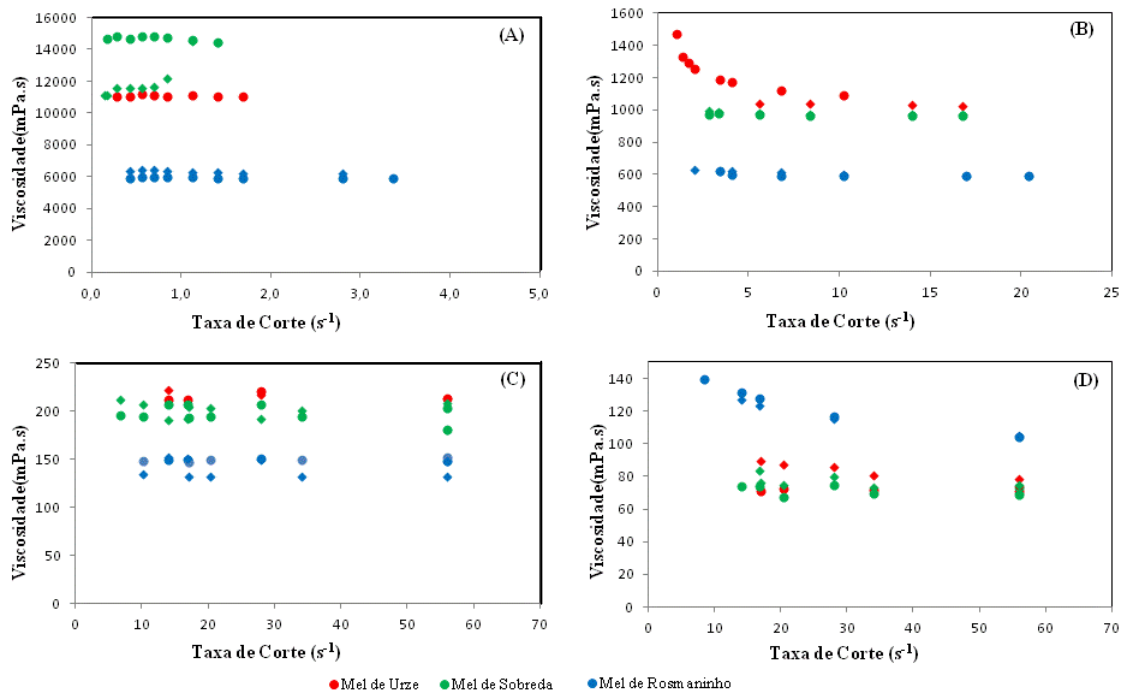
T (°C)	Mel	Relação linear entre $\tau$ e $\gamma$	Intervalo de confiança do declive	Intervalo de confiança da ordenada na origem
30	Urze	$\tau = 110,89 \gamma - 0,2839$ (r= 1,000)	110,260 a 111,518	-0,816 a 0,248
	Sobreda	$\tau = 145,55 \gamma - 4,2239$ (r= 0,986)	137,076 a 154,034	-10,239 a 1,792
	Rosmaninho	$\tau = 59,779 \gamma + 0,8549$ (r= 0,999)	58,818 a 60,740	-0,400 a 2,110
50	Urze	$\tau = 10,393 \gamma + 1,0779$ (r= 0,997)	10,185 a 10,602	0,036 a 2,120
	Sobreda	$\tau = 9,6802 \gamma + 0,2154$ (r= 1,000)	9,651 a 9,709	0,023 a 0,408
	Rosmaninho	$\tau = 5,9216 \gamma + 0,1331$ (r= 1,000)	5,886 a 5,957	-0,132 a 0,398
70	Urze	$\tau = 2,1284 \gamma + 0,5319$ (r= 1,000)	2,118 a 2,139	0,368 a 0,696
	Sobreda	$\tau = 2,0453 \gamma - 0,2021$ (r= 1,000)	2,023 a 2,068	-0,571 a 0,167
	Rosmaninho	$\tau = 1,4911 \gamma - 0,1833$ (r= 0,999)	1,479 a 1,504	-0,376 a 0,009
95	Urze	$\tau = 0,8428 \gamma + 0,0366$ (r= 0,990)	0,812 a 0,873	-0,493 a 0,566
	Sobreda	$\tau = 0,7438 \gamma + 0,3244$ (r= 0,995)	0,724 a 0,763	0,005 a 0,644
	Rosmaninho	$\tau = 1,0545 \gamma + 1,4397$ (r= 0,994)	1,018 a 1,090	0,769 a 2,110

Uma vez que os Fluidos Newtonianos devem apresentar ordenada na origem igual a zero (Equação 5), ao observar a Tabela 11 verificou-se que os méis analisados em sete situações obedecem a este requisito. Também pôde ser constatado na Figura 20 que as viscosidades nesses ensaios se mantiveram constantes. Em relação aos restantes méis, verificou-se que o intervalo de confiança da ordenada na origem não incluiu o zero, podendo estes méis comportarem-se como Plásticos de Bingham (Equação 6):

$$\tau = \tau_0 + k \times \left( -\frac{dv}{dy} \right) \quad \text{(Equação 6)}$$

com  $k$ =coeficiente de consistência e  $\tau_0$ =tensão de inércia.

Contudo, os valores obtidos para a ordenada na origem nos méis de Sobreda a 50 e 95°C e do mel de Urze a 70°C foram muito próximos de zero, o que nos levou a supor que os mesmos se comportaram como Fluidos Newtonianos. Esta suposição foi verificada pelas viscosidades obtidas (Figura 20), as quais se mantiveram praticamente constantes nesses ensaios. Pelo contrário, os méis de Urze a 50°C e o de Rosmaninho a 95°C apresentaram maiores ordenadas na origem, indicando serem Fluidos Não Newtonianos, facto constatado também pelo decréscimo da viscosidade (Figura 20).

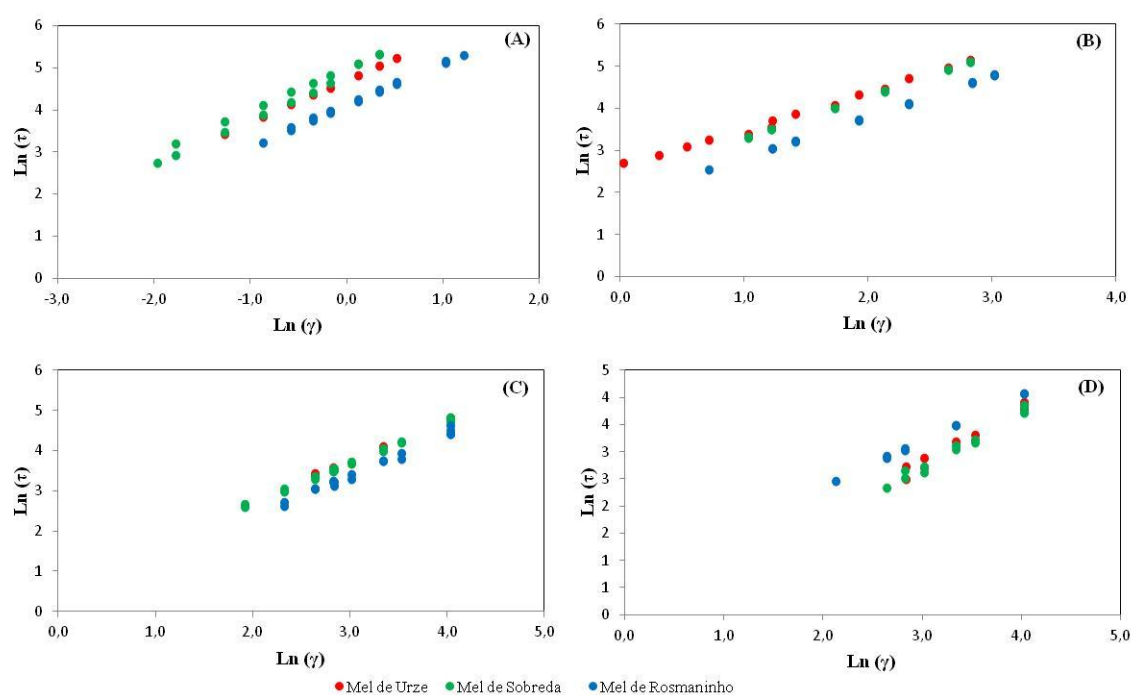


**Figura 20 - Viscosidade em função da taxa de corte para as temperaturas de 30°C (A), 50°C (B), 70°C (C) e 95°C (D) para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais).**

Considerando a *lei da Potência* e aplicando logaritmos à mesma (Equação 7 e Tabela 11), determinaram-se as curvas obtidas para o  $\ln \tau$  em função do  $\ln \dot{\gamma}$  (Figura 21).

$$\tau = k \times \left( -\frac{dv}{dy} \right)^n \Leftrightarrow \ln \tau = \ln k + n \times \ln \left( -\frac{dv}{dy} \right) \quad \text{(Equação 7)}$$

com  $k$ =coeficiente de consistência e  $n$ =índice de escoamento. Refira-se que no caso do Fluido ser Newtoniano, o índice de escoamento será igual a 1, para Fluidos Pseudoplásticos, o  $n$  será inferior a 1, e para os Fluidos Dilatantes será superior a 1.



**Figura 21 -  $\ln \tau$  em função do  $\ln \dot{\gamma}$  para as temperaturas de 30°C (A), 50°C (B), 70°C (C) e 95°C (D) para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreda (Freguesia de Morais).**

Pela análise da Figura 21 e dos intervalos de confiança dos declives apresentados na Tabela 12, constatou-se que todos os méis de Urze, Sobreda e Rosmaninho às temperaturas de 30 e 70°C, apresentaram comportamento de um Fluido Newtoniano, visto terem um índice de escoamento ( $n$ ) igual a 1, representado pelo declive. À temperatura de 50°C, verificou-se que o mel de Urze demonstrou um comportamento de um Fluido Pseudoplástico, visto que apresentou um  $n < 1$ . Além disso, a *lei da Potência* também pareceu ser adequada para caracterizar este mel, uma vez que o factor de

correlação foi igual a 0,993. Os restantes méis, Sobreda e Rosmaninho, à temperatura de 50°C, apresentaram índices de escoamento também inferiores a um, mas mais próximos da unidade.

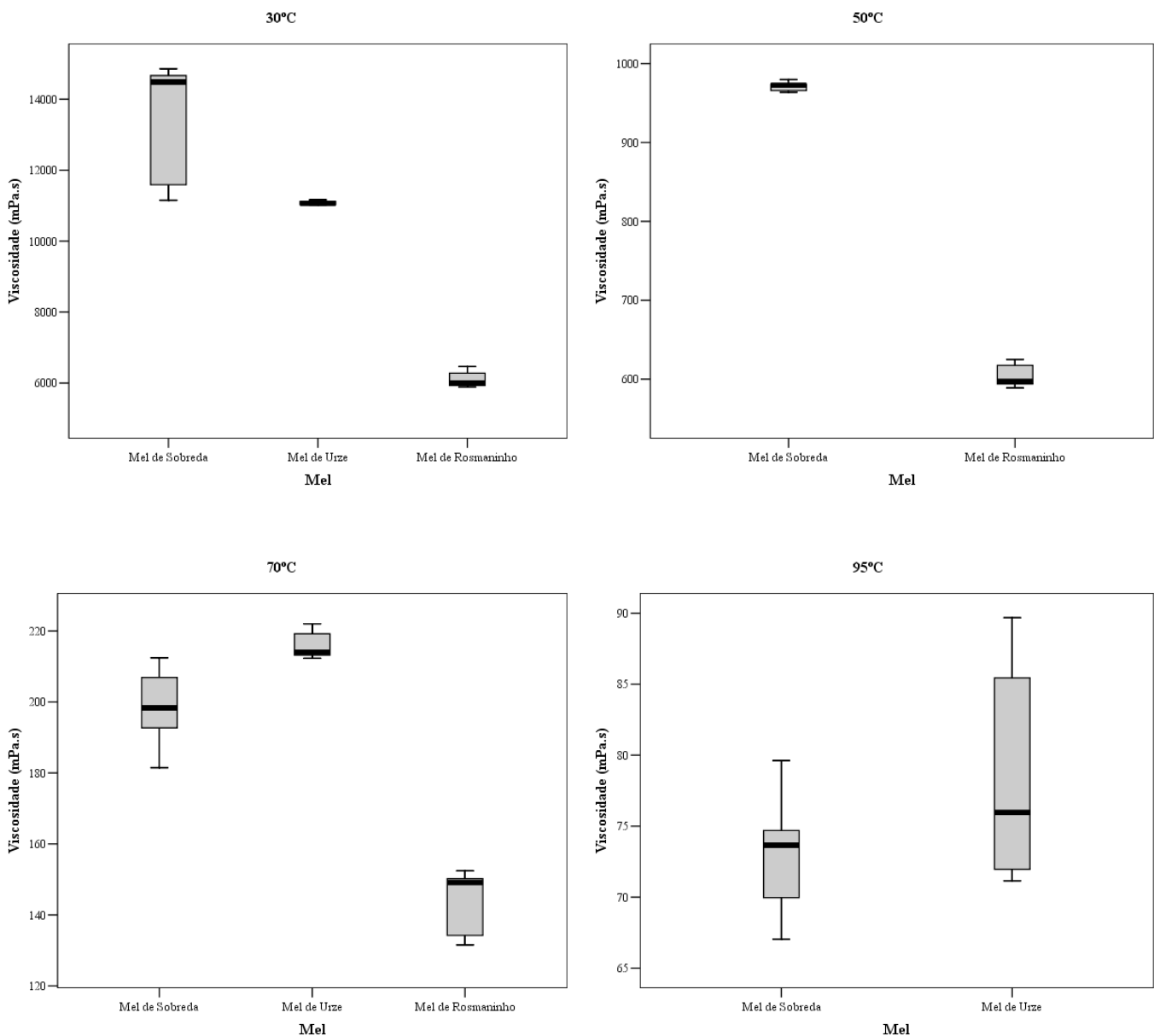
Os méis de Urze e Sobreda à temperatura de 95°C comportaram-se como Fluidos Newtonianos, ao contrário do mel de Rosmaninho que apresentou um comportamento de Pseudoplástico.

Em termos gerais, verificou-se que na maior parte das situações, os três méis analisados se comportaram como Fluidos Newtonianos. Em algumas condições, comportaram-se como Fluidos Não-Newtonianos, aproximando-se a Plásticos de Bingham ou a Fluidos Pseudoplásticos. De facto, para o mel de Urze a 50°C um ligeiro maior coeficiente de correlação foi obtido para a equação do Plástico de Bingham (0,997 *versus* 0,993) face à Lei da Potência, enquanto para o mel de Rosmaninho a 95°C se obteve um maior coeficiente de correlação para a Lei da Potência (Pseudoplástico) (1,000 *versus* 0,994).

**Tabela 12 - Lei da Potência, intervalo de confiança do declive e tipo de fluido para os méis de Urze, Sobreda e Rosmaninho às temperaturas de 30, 50, 70 e 95°C.**

<b>T (°C)</b>	<b>Mel</b>	<b><math>\ln \tau = n \ln \gamma + \ln c</math></b>	<b>Intervalo de confiança do declive</b>	<b>Tipo de fluido</b>
<b>30</b>	Urze	$\ln \tau = 0,9996 \ln \gamma + 4,7974$ (r=1,000)	0,992 a 1,007	Newtoniano
	Sobreda	$\ln \tau = 1,0733 \ln \gamma + 4,9377$ (r= 0,982)	0,992 a 1,154	Newtoniano
	Rosmaninho	$\ln \tau = 0,986 \ln \gamma + 4,113$ (r= 0,997)	0,958 a 1,014	Newtoniano
<b>50</b>	Urze	$\ln \tau = 0,8902 \ln \gamma + 2,5947$ (r= 0,993)	0,843 a 0,938	Pseudoplástico
	Sobreda	$\ln \tau = 0,9907 \ln \gamma + 2,2952$ (r= 1,000)	0,984 a 0,997	Newtoniano (?)
	Rosmaninho	$\ln \tau = 0,9758 \ln \gamma + 1,8456$ (r= 0,9998)	0,966 a 0,986	Newtoniano (?)
<b>70</b>	Urze	$\ln \tau = 0,9923 \ln \gamma + 0,7899$ (r= 1,000)	0,962 a 1,022	Newtoniano
	Sobreda	$\ln \tau = 1,0227 \ln \gamma + 0,6354$ (r= 0,996)	0,992 a 1,053	Newtoniano
	Rosmaninho	$\ln \tau = 1,0576 \ln \gamma + 0,2089$ (r= 0,987)	0,993 a 1,123	Newtoniano
<b>95</b>	Urze	$\ln \tau = 1,042 \ln \gamma - 0,3537$ (r= 0,970)	0,893 a 1,191	Newtoniano
	Sobreda	$\ln \tau = 1,036 \ln \gamma - 0,4007$ (R= 0,983)	0,945 a 1,126	Newtoniano
	Rosmaninho	$\ln \tau = 0,8468 \ln \gamma + 0,6603$ (R= 1,000)	0,829 a 0,864	Pseudoplástico

Para as situações em que os méis se comportaram como Fluidos Newtonianos, determinaram-se para cada uma das temperaturas, os gráficos de extremos quartis para as viscosidades (Figura 22). Para as temperaturas de 30, 50 e 70°C, o mel de Rosmaninho foi aquele que sempre apresentou a menor viscosidade. Em relação ao mel de Sobreda, este apresentou um comportamento mais semelhante ao mel de Urze. Contudo, nada se sabe acerca da origem do mel de Sobreda, ou seja, desconhece-se se trata de mel de urze, multifloral, etc.



**Figura 22 - Gráficos de extremos quartis da viscosidade para os três méis estudados a 30, 50, 70 e 95°C que apresentaram comportamento Newtoniano.**

Na Tabela 13 encontram-se descritos os valores médios das viscosidades para os três méis analisados para as temperaturas onde mostraram ter comportamento Newtoniano.

**Tabela 13 - Valores médios das viscosidades para os méis comerciais de Urze e Rosmaninho e para o mel de Sobreira (Freguesia de Morais) para as temperaturas onde mostraram ter comportamento Newtoniano.**

<b>Mel</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Viscosidade (mPa.s) (Média ± Amplitude/2)</b>
<b>Urze</b>	30	11077 ± 52
	70	216 ± 4,1
	95	78 ± 7,1
<b>Sobreira</b>	30	13384 ± 1595
	50	975 ± 9,3
	70	198 ± 8,8
	95	74 ± 4,4
<b>Rosmaninho</b>	30	6120 ± 202
	50	603 ± 13
	70	145 ± 8,0

Para todas as situações verificou-se que a viscosidade diminuiu à medida que a temperatura aumentou.

#### 4. CONCLUSÃO FINAL

Após o estudo realizado nesta dissertação, concluiu-se que, na generalidade dos casos, as águas recolhidas na Freguesia de Morais obedeciam aos requisitos legais, descritos no Decreto-lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto. Contudo, em algumas situações, esses limites foram ultrapassados, indicando ser importante realizar avaliações periódicas à qualidade da água no que respeita ao magnésio, manganês e níquel. De facto, para o Mg, cinco locais da quarta e quinta recolhas apresentaram valores superiores a 50 mg Mg/L. Em ambas as recolhas, nas Fontes 1, 3, 5 e 6 este valor foi ultrapassado, tal como o observado no Bebedouro 2 (quarta recolha) e Torneira junto à Escola Primária (quinta recolha). Em termos de Mn, em todas as recolhas e em todos os locais, a concentração determinada foi inferior ao limite legal de 50 µg Mn/L, com excepção da Torneira junto à Escola Primária em Dezembro de 2010 em que o valor foi de  $153 \pm 1,5$  µg/L. Já em relação ao Ni, apenas se observou que a Fonte 4 apresentava um valor de 33 µg Ni/L, superior ao permitido por lei (20 µg/L). Todos os restantes locais apresentaram valores inferiores ao valor máximo admitido.

Em relação aos resultados obtidos para os cogumelos e méis pôde-se concluir que os níveis de concentração de Ca, Mg, Mn, Cr e Ni determinados não foram preocupantes, sendo idênticos aos descritos na literatura. Nos cogumelos observou-se que o *Trametes* sp. se destacou dos restantes por ser aquele que apresentou sempre a maior concentração em todos os metais. Em relação aos cogumelos comestíveis o *Suillus* sp. foi aquele que apresentou maiores níveis de Ca, Mn, Cr e Ni e o *Agaricus campestris* o que apresentou maiores níveis de Mg. Em relação aos méis, verificou-se que os provenientes de apicultores de Morais apresentaram níveis superiores de níquel, quando comparados com os méis comerciais. Já em relação aos restantes elementos, esses méis não se destacaram dos restantes. Contudo, os níveis de Ni determinados não mostraram ser preocupantes.

Quanto à reologia do mel, concluiu-se que a maioria dos méis demonstraram ter um comportamento de Fluido Newtoniano e que apenas o mel de Urze à temperatura de 50°C e o mel de Rosmaninho à temperatura de 95°C, demonstraram ter um comportamento de um Fluido Pseudoplástico. Pôde também concluir-se que os méis com comportamento de Fluido Newtoniano apresentaram uma diminuição da viscosidade à medida que a temperatura aumentou.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://morais.jfreguesia.com/v2/localizacao.php> (acedido a 5 de Maio de 2011);
- [2] <http://morais.jfreguesia.com/v2/historia.php> (acedido a 5 de Maio de 2011);
- [3] <http://morais.jfreguesia.com/v2/infor.php> (acedido a 5 de Maio de 2011);
- [4] Instituto da Conservação da Natureza (2000), Plano Sectorial da Rede Natura 2000 do Sítio de Morais com o Código PTCO0023;
- [5] <http://morais.jfreguesia.com/v2/index.php?noticia=11> (Acedido a 5 Maio de 2011);
- [6] Pereira E, (s/ data), Breve História Geológica do NE de Trás-os-Montes (Paisagem Protegida da Albufeira do Azibo e Maciço de Morais), Documento de Trabalho do INETI;
- [7] <http://www.solos.ufmt.br/docs/solos1/rochasigneas.pdf> (acedido a 6 de Outubro de 2011);
- [8] [http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Classifica%C3%A7%C3%A3o\\_das\\_rochas](http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Classifica%C3%A7%C3%A3o_das_rochas) (acedido a 6 de Outubro de 2011);
- [9] <http://www.mctad.ufv.br/imagens/ed/file/ApostilaGeolPedologiasol213.pdf> (acedido a 18 de Agosto de 2011);
- [10] <http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/DIDATICOS/M%20RITA/aula07r.pdf> (acedido a 6 de Outubro de 2011);
- [11] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Rocha\\_ultrab%C3%A1sica](http://pt.wikipedia.org/wiki/Rocha_ultrab%C3%A1sica) (acedido a 18 de Outubro de 2010);
- [12] S. Fernández, S. Seoane, and A. Merino (1999), Concentrations and Soil Biological Properties in Agricultural Serpentine Soils, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **30 (13&14)**, 1867-1884;
- [13]. M. Miranda, J. L. Benedito, I. Blanco-Penedo, C. López-Lamas, A. Merino and M. López-Alonso (2009), Metal accumulation in cattle raised in a serpentine-soil area: Relationship between metal concentrations in soil, forage and animal tissues; *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **23**, 231-238 Plant Heavy Metal;
- [14] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Metal> (acedido a 26 de Outubro de 2011);

- [15] <http://www.eurometaux.eu/MetalsToday/MetalsFAQs/Metalsessentialforhumanhealth.aspx> (acedido a 26 de Outubro de 2011);
- [16] Sarikurkcu C., Copur M., Yildiz D. and Akata I.(2011), Metal concentration of wild edible mushrooms in Soguksu National Park in Turkey, *Food Chemistry*, **128**, 731–734;
- [17] [http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Metais\\_pesados/Metais\\_pesados.html](http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Metais_pesados/Metais_pesados.html) (acedido a 18 de Outubro de 2010);
- [18] <http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias/5239> (acedido a 6 de Outubro de 2011);
- [19] Tuzen M. (2003), Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant by atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, **74**, 289–297;
- [20]<http://www.centrovegetariano.org/Article6Perigos%2Bdos%2Bmetais%2Bpesados.html> (acedido a 6 de Outubro de 2011);
- [21] Erbilir F. and Erdogru O. (2005), Determination of heavy metals in honey in Kahramanmaras, city, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, **109**, 181–187;
- [22] <http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A1lcio> (acedido a 14 de Outubro de 2011);
- [23] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Magn%C3%A9sio> (acedido a 14 de Outubro de 2011);
- [24] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cr%C3%B4mio> (acedido a 26 de Outubro de 2011);
- [25] Lázaro J. D., Kidd P. S. and Matínez C. M. (2006), A phytochemical study of the Trás-os-Montes region (NE Portugal): Possible species for plant-based soil remediation Technologies, *Science of the Total Environment*, **354**, 265– 277;
- [26] Soyak M., Saraçoğlu S., Tuzen M and Mendil D. (2005), Determination of trace metals in mushroom samples from Kayseri, Turkey, *Food Chemistry*, **92**, 649–652;
- [27] <http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81gua> (acedido a 18 de Agosto de 2011);
- [28] [http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81gua\\_pot%C3%A1vel](http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81gua_pot%C3%A1vel) (acedido a 18 de Agosto de 2011);
- [29] Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto;

- [30] Martins F. X. (2004), *Cogumelos*, Património Natural Transmontano; João Azevedo (Ed.) – Mirandela;
- [31] Azevedo N. (1996), *Cogumelos Silvestres*, Nova Agricultura Moderna, Clássica Editora;
- [32] Isiloglu M., Yilmaz F. and Merdivan M. (2001), Concentrations of trace elements in wild edible mushrooms, *Food Chemistry*, **73**, 169-175;
- [33] Demirbas A. (2001), Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region, *Food Chemistry*, **75**, 453–457;
- [34] E. Siobud-dorocant; J. C. Doré; D. Michelot; F. Poirier and C. Viela (2011), Multivariate Analysis of Metal Concentration Profiles in Mushrooms, *SAR and QSAR in Environmental Research*, **10**, 315-370;
- [35] Cocchi L., Vescovi L., E. Petrini L., Petrini O. (2006), Heavy metals in edible mushrooms in Italy, *Food Chemistry* , **98**, 277-284;
- [36] Concepción S. L. e Carmen G. F. (2000), Mieles Españolas, Características e identificación mediante el análisis del pólen, MP (Ed.);
- [37] Michel G, and Gabriel V. (1985), *Le Goût du Miel*, U.N.A.F (Ed.);
- [38] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Mel> (acedido a 24 de Julho de 2011);
- [39] Hernández O. M., Fraga J. M. G., Jiménez A. I., Jiménez F. and Arias J. J. (2005), Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry, *Food Chemistry* , **93**, 449–458;
- [40] Ozcan M. M and Juhaimi F. Y. A. (2011), Determination of heavy metals in bee honey with connected and not connected metal wires using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP–AES), *Environ Monit Assess* (DOI 10.1007/s10661-011-2123-6);
- [41] P. E. Omode, and S. A. Ademukola (2008), Determination of Trace Metals in Southern Nigerian Honey by Use of Atomic Absorption Spectroscopy, *Spectroscopy Letters*, **41**, 328–331;
- [42] Pohl P. (2009), Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 1;

- [43] Yoo B. (2004), Effect of temperature on dynamic rheology of Korean honeys, *Journal of Food Engineering*, **65**, 459–463;
- [44] Ioannidou M.D., Zachariadis G.A., Anthemidis A.N. and Stratis J.A. (2005), Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Talanta*, **65**, 92–97;
- [45] Yilmaz H. and Yavuz O. (1999), Content of some trace metals in honey from south-eastern Anatolia, *Food Chemistry*, **65**, 475-476;
- [46] Abu-Jdayil B., Al-Majeed Ghzawi A., I. M. Al-Malah K. and Zaitoun S. (2002), Heat effect on rheology of light- and dark-colored honey, *Journal of Food Engineering*, **51**, 33-38;
- [47] Decreto-Lei n.º 214/2003 de 18 de Setembro;
- [48] Witczak M., Juszczak L. and Galkowska D. (2011), Non-Newtonian behaviour of heather honey, *Journal of Food Engineering*, **104**, 532-537;
- [49] Frías I., Rubio C., Gonzáles-Iglesias T., Gutiérrez A. J., Gonzáles-Weller D. and Hardisson A. (2008), Metals in Fresh Honeys from Tenerife Island, Spain, *Bull Environ Contam Toxicol*, **80**, 30-33;
- [50] Miller O. K. and Miller H H. (2006), North American Mushrooms (A Field Guide to Edible and Inedible Fungi), AFalcon Guide (Ed.);
- [51] [http://www.agais.com/telomc/b01107\\_caracteristicas\\_mel.pdf](http://www.agais.com/telomc/b01107_caracteristicas_mel.pdf) (accedido a 28 de Outubro de 2011);
- [52] Food and Nutrition Board (2001), Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc, National Academy Press;