



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS – EQA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS - PPGECA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E DETERMINAÇÃO DE
AGROTÓXICOS EM MÉIS DE ABELHA DA ESPÉCIE *APIS MELÍFERA***

Sandra Mattos da Silva

ORIENTADOR
Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel

COORIENTADORA
Prof.^a Dr. Dra. Larine Kupski

Rio Grande, RS,
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS – EQA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS - PPGECA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E DETERMINAÇÃO DE
AGROTÓXICOS EM MÉIS DE ABELHA DA ESPÉCIE *APIS MELÍFERA***

Sandra Mattos da Silva

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de mestre em Engenharia e Ciência de
Alimentos

ORIENTADOR
Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel

COORIENTADORA
Prof.^a Dr. Dra. Larine Kupski

Rio Grande, RS
2022

Ficha Catalográfica

S586c Silva, Sandra Mattos da.

Caracterização físico-química e determinação de agrotóxicos em méis de abelha da espécie *Apis mellífera* / Sandra Mattos da Silva. – 2022.

93 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2022.

Orientador: Dr. Ednei Gilberto Primel.

Coorientadora: Dra. Larine Kupski.

1. Agrotóxicos 2. Mel 3. Qualidade I. Primel, Ednei
Gilberto

II. Kupski, Larine III. Título.

CDU 595.799:632.95

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

APROVAÇÃO

Dissertação defendida por Sandra Mattos da Silva, com orientação do Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel e coorientação da Prof.^a Dr.^a Larine Kupski., aprovada em 21 de novembro de 2022, pela Comissão Examinadora constituída pelos membros:

Documento assinado digitalmente
 EDNEI GILBERTO PRIMEL
Data: 22/11/2022 14:17:27-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel – FURG


Prof.^a Dr.^a Eliana Badiale Furlong – FURG

Documento assinado digitalmente
 DEBORA TOMASINI
Data: 21/11/2022 09:59:48-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.^a Dr.^a Débora Tomasini – IFRS- Campus
Bento Gonçalves

PENSAMENTO

“A vida é como jogar uma bola na parede.
Se for jogada uma bola verde, ela voltará verde;
Se for jogada uma bola azul, ela voltará azul;
Se a bola for jogada fraca, ela voltará fraca,
Se a bola for jogada com força, ela voltará com força:
Por isso, nunca ‘jogue uma bola na vida’,
De forma que não esteja pronto para recebê-la.
A vida não dá nem empresta;
Não se comove nem se apieda.
Tudo quanto ela faz é
Retribuir e transferir aquilo que nós lhe oferecemos.”

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e força para chegar até aqui;

Aos meus pais José e Nilza que são as pessoas mais importantes da minha vida, por quem agradeço diariamente a oportunidade de ser filha. Pessoas de tamanha generosidade, que se entregaram ao amor e a educação dos filhos, fazendo o melhor que podiam a cada dia e nos dando sempre os exemplos mais sublimes de caráter, humanidade, lealdade, honestidade, amor e também aos meus dois filhos que, no céu, certamente estão vibrando por este momento;

Ao meu irmão José, meu primeiro e verdadeiro amigo, por todo amor, carinho e amizade, por iluminar meu caminho com a mais verdadeira felicidade do companheirismo;

Ao meu namorado Josué pelo amor, dedicação, compreensão e apoio nos momentos mais difíceis e por fazer parte diariamente dessa empreitada. Muito obrigada por me apoiar e estar sempre ao meu lado;

Ao meu colega de Mestrado Yuri exemplo de apoio e lealdade, companheiro nas horas pelas quais mais precisei, pelo carinho, tranquilidade, atenção e dedicação nesses anos de Mestrado. Muito obrigada pela amizade;

Ao meu professor de inglês Morad sua colaboração foi fundamental para essa pesquisa, e também por sua amizade que pretendo levar por muitos anos;

Aos animais, por todos eles, que transformaram a minha e existência melhor e no momento pelo qual passei a reconhecê-los como iguais;

Ao meu orientador Prof. Dr. Ednei Primel, pela parceria e incentivo e por me ensinar a pensar interdisciplinarmente, abrindo meus horizontes e por acreditar na minha capacidade;

A minha coorientadora Prof.^a Dra. Larine Kupski pela sua colaboração, incentivo e disposição em me ajudar;

À CAPES, que através do programa PPGECA, financiou meu mestrado por mais de 2 anos, tornando possível a realização desta Defesa;

À FURG, pela oportunidade e pelo ensino gratuito e de qualidade.

A meus colegas do LACOM, em particular, Dr. Sergiane Caldas Barbosa, pelo apoio, profissionalismo e preciosas dicas, conselhos e correções da Qualificação e Dissertação ao Doutorando Lucas Cavagnoli Marcolin pela ajuda com desprendimento e boa vontade na realização das análises ao Dr. Jean Lucas de Oliveira Arias pelo apoio e paciência me ajudando com as análises;

A meus colegas do LAMCA, Dra. Maristela Barnes Rodrigues Cerqueira e Doutoranda Verônica de Borba, pela acolhida dada com muito carinho e alegria e por proporcionar as visitas que muito me enriqueceram para a compreensão da minha pesquisa e por me ajudarem com as análises.

Ao corpo docente da FURG aos professores Prof. Dr. Carlos André Veiga Burkert, a Prof.^a Dra. Eliana Badiale Furlong, Prof.^a Dra. Michele Greque de Moraes, Prof.^a Dra. Janaína Burkert, Prof.^a Dra. Jaqueline Garda Buffon e Prof. Dra. Lucielen Oliveira dos Santos pela paciência nas aulas remotas onde me surpreenderam pela superação de um novo modo de dar aulas, sou grata por poder ter sido contemplada em receber todo o conhecimento que me foi passado durante este período por vocês, e podem ter certeza que parte do que sou foi profissionalmente construída com os seus ensinamentos;

Ao corpo docente da FURG pelo compromisso com a excelência acadêmica, especialmente a Prof.^a Eliana pelas sugestões dadas na Qualificação e Dissertação, a Prof.^a Dra. Larine Kupski pelas correções da apresentação e Prof. Dr. Ednei Primel pela confiança e as sugestões valiosas dadas ao trabalho;

Por fim agradeço a sociedade a quem eu tenho um total respeito e faço parte e a quem prestarei serviço, pois bem sei das minhas origens, acredito que só engrandecemos o nosso direito à vida cumprindo o nosso dever de cidadãos do mundo, pois novos desafios na vida social surgirão, demandando novas conquistas, portanto, mais cidadania, acredito que ninguém possui outro direito se não o de cumprir o que é seu dever.

RESUMO

O mel para ser consumido deve ser desprovido de qualquer contaminação química e, deve ter seus parâmetros de qualidade e identidade inalterados. O mel é derivado do néctar e de outras secreções naturais das plantas, coletados e processados pelas abelhas. A busca incessante por produtividade agrícola tem colaborado para o uso de procedimentos que afetam diretamente as populações de polinizadores. Entre esses procedimentos destaca-se o uso constante de agrotóxicos, que são amplamente utilizados em culturas agrícolas, cujos resíduos têm sido encontrados em amostras de mel. O objetivo deste trabalho foi realizar a determinação dos parâmetros físico-químicos e verificar a ocorrência de agrotóxicos em méis de abelha *Apis mellífera* comercializados nas regiões de Pelotas e Rio Grande/RS. As amostras adquiridas em feiras e comércio local foram armazenadas em frascos plásticos, a temperatura ambiente e protegidas da luz. As características físico-químicas foram determinadas para o controle de qualidade do mel. Os agrotóxicos foram determinados com o método QuEChERS na etapa de extração e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas em série (GC-MS/MS) para determinação. Os méis apresentaram valores para os parâmetros físico-químicos dentro dos limites aceitáveis estabelecidos pela legislação brasileira. Para os cento e um agrotóxicos investigados foi detectado o inseticida lambda-cialotrina em 4 amostras em valores menores que o limite máximo de resíduos. Os dados obtidos contribuem para a geração de dados sobre a qualidade do mel produzido na região, garantindo assim um consumo seguro, além de disponibilizar dados científicos sobre a composição do mel, facilitando sua comercialização.

PALAVRAS - CHAVE: Agrotóxicos. Mel. Qualidade.

ABSTRACT

PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF AGROTOXICS IN HONEY FROM BEE OF THE *APIS MELIFERA* SPECIES

Honey to be consumed must be devoid of any chemical contamination and must have its quality and identity parameters unchanged. Honey is derived from nectar and other natural plant secretions collected and processed by bees. The relentless pursuit of agricultural productivity has contributed to the use of procedures that directly affect pollinator populations. Among these procedures, the constant use of pesticides stands out, which are widely used in agricultural crops, whose residues have been found in honey samples. The objective of this work was to determine the physicochemical parameters and verify the occurrence of pesticides in *Apis mellifera* honey sold in the regions of Pelotas and Rio Grande/RS. Samples acquired at fairs and local stores were stored in plastic bottles at room temperature and protected from light. The physicochemical characteristics were determined for honey quality control. Pesticides were determined with the QuEChERS method in the extraction step and gas chromatography coupled to serial mass spectrometry (GC-MS/MS) for determination. The values of the physicochemical parameters of honey are within the acceptable limits established by Brazilian legislation. For the one hundred and one pesticides investigated, the insecticide lambda-cyhalothrin was detected in 4 samples at values lower than the maximum residue limit. The data obtained contribute to the generation of data on the quality of honey produced in the region, thus ensuring safe consumption, in addition to providing scientific data on the composition of honey, facilitating its commercialization.

KEYWORDS: Pesticides. Honey. Quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação da glicose e frutose a partir da sacarose.....	27
Figura 2 – Méis comprados nas cidades de Pelotas e Rio Grande no estado do Rio grande do Sul.....	27
Figura 3 – Cromatograma Lambda-Cialotrina com tempo de retenção e Limite de Quantificação	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns dos principais componentes do mel de abelha <i>Apis mellífera</i>	28
Tabela 2 – Influência dos parâmetros físico-químicos na qualidade do mel	35
Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos e valores máximos e mínimos permitidos pelos órgãos regulamentadores no Brasil e no exterior.....	36
Tabela 4 – Classificação, objetivos e grupos químicos de diferentes tipos de agrotóxicos.....	39
Tabela 5 – Faixa de concentração de agrotóxicos encontrados em méis de <i>Apis mellífera</i> em diferentes países	41
Tabela 6 – Faixa de concentração de agrotóxicos encontrados em méis de <i>Apis mellífera</i> em estudos realizados no Brasil	42
Tabela 7 – Compilação de pesquisas relacionadas aos métodos cromatográficos para análise de agrotóxicos em mel	47
Tabela 8- Número de identificação das amostras de mel, local de origem e aquisição, safra e quantidade.	51
Tabela 9 – Tempo de retenção, transições monitoradas (m/z), energia de colisão (EC), Limite de quantificação (LOQ) do método e Limite Máximo de Resíduo (LMR)	55
Tabela 10 – Média dos valores de pH, acidez (mEq kg ⁻¹), umidade (%) nas amostras de méis de abelhas <i>Apis mellífera</i> em estudo	66
Tabela 11 – Média dos valores de Cinzas (%), Condutividade Elétrica (ms cm ⁻¹), Hidroximetilfurfural (mg L ⁻¹) em méis de abelhas <i>Apis mellífera</i> em estudo.....	68
Tabela 12 – Média dos valores de Sólidos Solúveis (%), Açúcares Redutores (%), Açúcares Redutores Totais (%) em méis de abelhas <i>Apis mellífera</i> em estudo	69
Tabela 13 – Valores dos parâmetros físico-químicos em amostras de méis com suas respectivas referências	71
Tabela 14 – Média e Desvio padrão das concentrações do agrotóxico Lambda-Cialotrina nas amostras de mel de abelha <i>Apis mellífera</i>	70

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ABRASCO	Associação Brasileira de Saúde Coletiva
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
C18	Sílica modificada com hidrocarboneto linear C18, octadecilsilano
CNA	Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil
CODEX	<i>Codex Alimentarius</i>
DAD	Detector de Arranjos de Diodos
ECD	Detector de Capturas de Elétrons
EFSA	European Food Safety Authorit
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration – USA</i>
FE	Fase estacionária
FM	Fase móvel
GC-MS	<i>Gas chromatography-Mass spectrometry</i> (Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas)
GC-MS/MS	<i>Gas chromatography-Mass spectrometry in series</i> (Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas em Série)
HMF	5-Hidroximetilfurfural
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IA	Ingrediente Ativo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA	Ingestão diária aceitável
IN	Instrução Normativa
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
JECFA	<i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i>
JMPR	<i>Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues</i>
FD	<i>Fluorescence detector</i> (Detector de Fluorescência)
LCH	Lambda – Cialotrina
LMPR	Limite Mínimo de Performance Requerida

LMR	Limite Máximo Residual
<i>m/z</i>	Razão massa-carga
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massas)
NOAEL	<i>no-observed-adverse-effect-level</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH	Potencial hidrogeniônico
PNCRC	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes
PSA	Amina Primária Secundária, do inglês <i>Primary Secondary Amine</i>
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i> (Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro)
SANCO	Directorate General for Health and Consumes
SEBRAE	Serviço brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
UHPLC	Cromatografia líquida de ultra-alta eficiência

SUMÁRIO

RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	13
LISTA DE FIGURAS.....	14
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	16
1. INTRODUÇÃO.....	23
2. OBJETIVOS.....	25
2.1. OBJETIVO GERAL.....	25
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	27
3.1. MEL.....	27
3.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO MEL.....	29
3.2.1. Umidade.....	29
3.2.2. Açúcares redutores e não redutores.....	30
3.2.3. Cinzas.....	31
3.2.4. pH (Potencial hidrogeniônico) e Acidez.....	31
3.2.5. Hidroximetilfurfural.....	32
3.2.6. Condutividade Elétrica.....	33
3.2.7. Sólidos Solúveis.....	33
3.2.8. Influência dos parâmetros físico-químicos na qualidade do mel.....	34
3.2.9. Legislação do mel.....	35
3.2.10. Cadeia apícola na região sul do Rio Grande do Sul.....	37
3.2.11. Contaminação do mel.....	38
3.2.12. Agrotóxicos.....	38
3.2.12.1. Definição, Classificação e Registro.....	38
3.2.12.2. Ocorrência de Agrotóxicos nas abelhas e no mel.....	39
3.2.13. Limite máximo de resíduos (LMR) e Ingestão diária aceitável (IDA).....	43
3.2.14. Estimativa da Ingestão Diária de Conservantes (EDI).....	45
3.3. ANÁLISES MULTIRRESÍDUO PARA DETECÇÃO DE AGROTÓXICOS.....	46
3.3.1. Técnicas para determinação de resíduos de agrotóxicos.....	46
3.4. TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRA.....	48
3.5. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS EM SÉRIE (GC-MS/MS).....	49
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	51
4.1. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	51
4.2. DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS das AMOSTRAS DE MEL.....	53
4.2.1. QuEChERS modificado.....	53

4.2.2. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas em Série	53
4.2.3. Acidez.....	54
4.2.4. pH.....	62
4.2.5. Umidade.....	62
4.2.6. Cinzas.....	62
4.2.7. Condutividade Elétrica	62
4.2.8. Determinação de hidroximetilfurfural (HMF)	63
4.2.9. Sólidos Solúveis	63
4.2.10. Açúcar Redutor e Açúcar Total.....	64
4.2.11. Análise estatística	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
5.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	65
5.1.1. Acidez livre, pH e umidade.....	65
5.1.2. Cinzas e condutividade elétrica e HMF	67
5.1.3. Sólidos Solúveis, Açúcares redutores e Açúcares Redutores Totais.....	69
5.1.4. Determinação de resíduos de agrotóxicos.....	70
6. CONCLUSÃO.....	75
7. RESÍDUOS GERADOS E DESTINO.....	77
8. REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que se destaca em muitos parâmetros importantes para a contabilidade ambiental planetária. Com 8.514.876,599 km² de área territorial e mais os 6.700.000 km² de zona costeira e marinha, ocupa cerca de 47% da América do Sul e é o quinto maior país do globo (IBGE, 2019). Com cerca de 14% de toda a biota mundial, o país tem a maior biodiversidade do planeta (SANTOS et al., 2021).

As abelhas são essenciais para a manutenção da biodiversidade, para produção de alimentos e para a vida humana (VÁGULA; SOUZA, 2021).

No Brasil, a cadeia produtiva apícola se destaca como uma fonte alternativa sustentável de emprego e renda, podendo ser desenvolvida em todas as regiões do país, devido à sua flora diversificada, por sua extensão territorial e pela variabilidade climática, favorecendo a produção de mel o ano todo (OURIQUE, 2021).

Segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil, até 2020, a região Sul do país continua sendo a principal produtora de mel, fornecendo 38% do total produzido. Os maiores produtores de mel em 2020 foram os estados do Paraná (7,8 mil T), Rio Grande do Sul (7,5 mil T), Piauí (5,7 mil T), Bahia (5 mil T) e São Paulo (4,5 mil T) (PEREIRA, 2020).

Contudo, hoje os produtos apícolas são produzidos em ambientes poluídos por diferentes fontes de contaminação, o que pode levar à consequente alteração da qualidade do produto. Os contaminantes podem chegar às matérias-primas dos produtos apícolas por ar, água, plantas e solo, e, em seguida, serem transportados para a colmeia pelas abelhas e contaminarem o seu principal produto, o mel. Dentre os contaminantes estão os agrotóxicos.

Os agrotóxicos desempenham um papel importante na qualidade da colheita e proteção dos alimentos, proporcionando benefícios para o aumento da produção e redução de pragas. Porém, quando atingem além do alvo desejado, podem causar danos aos ecossistemas (SILVA JÚNIOR, 2018). Além disso, podem apresentar riscos à saúde, pois podem ser introduzidos na cadeia alimentar pelas abelhas através do mel, afetando a saúde humana. Além dos contaminantes, o mel apresenta uma composição físico-química, influenciada por vários fatores, como condições climáticas, espécie de abelha, processamento e armazenamento, e a espécie vegetal que originou a matéria-prima (CABRAL, OLIVEIRA; BENDINI, 2021).

Então, a análise das características físico-químicas e a verificação do atendimento dos padrões pelos órgãos oficiais ajudam a controlar possíveis fraudes e proteger o consumidor de adquirir produtos adulterados (PEREIRA et al., 2017). Além disso, alguns estudos, como o

de CUNHA (2016), utilizaram o mel também como bioindicador para monitoramento de contaminação ambiental por agrotóxicos.

O mel é considerado um alimento importante na alimentação, sendo classificado como um produto natural, o qual não é empregado apenas como adoçante, ou como acompanhamento de mesa, mas também tem sido empregado para uso medicinal por dispor de propriedades fitoterápicas (BORGES et al., 2021).

Como o mel reflete as condições do meio onde é produzido, a caracterização físico-química e a investigação da ocorrência de contaminantes é de suma importância, para garantia da qualidade do produto consumido e da segurança alimentar. Dados sobre a caracterização de méis produzidos nas regiões de Pelotas e Rio Grande são ainda incipientes, ressaltando a importância do trabalho proposto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o perfil físico-químico e investigar a ocorrência de agrotóxicos dos méis produzidos por abelhas *Apis mellífera* nas regiões de Pelotas e Rio Grande/RS.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o perfil físico-químico em amostras de méis produzidos por abelhas *Apis mellífera* nas regiões de Pelotas e Rio Grande/RS;
- Aplicar o método empregando QuEChERS e GC-MS/MS para a determinação de resíduos de agrotóxicos em amostras de mel produzidas na região de Pelotas e Rio Grande;
- Avaliar se as amostras estão em conformidade com a legislação.

3 REVISÃO DA LITERATURA

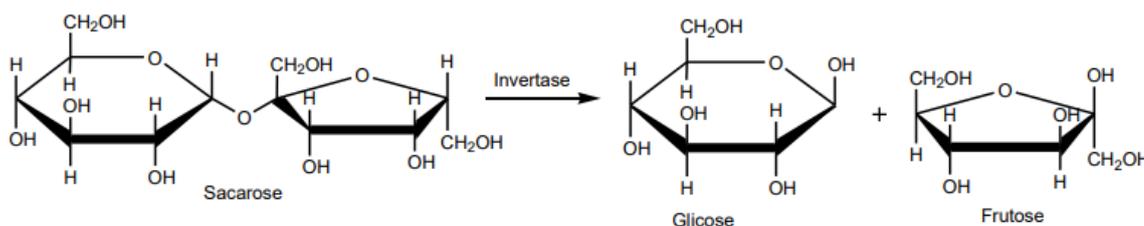
3.1 MEL

O mel é um alimento natural produzido pelas abelhas. No mundo, existem mais de 20 mil espécies de abelhas, divididas em subfamílias e tribos. As mais populares são as abelhas do gênero *Apis* subfamília *Apinae*, tribo *Apinini*, que produzem mel em grandes quantidades com padrões de identidade e qualidade bem definidos, portanto, são comercializadas em todo o mundo (FONSECA; SILVA, 2010, GONÇALVES et al., 2005).

O mel é considerado um fluido viscoso, aromático e doce elaborado por abelhas a partir do néctar e/ou exsudatos sacarínicos de plantas, principalmente de origens florais, os quais, após levados para a colmeia pelas abelhas, são amadurecidos por elas e estocados no favo para sua alimentação (BRASIL, 2000).

O mel é composto principalmente por açúcares (Figura), dentre os quais a frutose e a glicose em maior proporção. Sua coloração pode variar de branco d'água à âmbar escuro, podendo ter consistência fluida, viscosa ou cristalizada (BEHENCK, 2019). O mel possui ainda elementos minerais essenciais para o organismo humano, especialmente o selênio, manganês, zinco, cromo e alumínio. (TOMASINI, 2011).

Figura 1 -Formação da glicose e frutose a partir da sacarose.



Fonte: Adaptado de Silva (2016)

Além dos açúcares e minerais supracitados, são constituintes do mel a água uma gama de outras substâncias, que vêm sendo identificadas ao longo dos últimos anos, tais como: proteínas (enzimas), ácidos orgânicos, vitaminas, minerais, pigmentos, compostos fenólicos e uma grande variedade de compostos voláteis como consta na Tabela 1 (MOREIRA; MARIA, 2001).

O mel pode ser caracterizado de acordo com a sua origem em:

1. Mel floral: é o mel obtido dos néctares das flores.

2. Mel unifloral ou monofloral: quando o produto procede principalmente da origem de flores de uma mesma família, gênero ou espécie e possua características sensoriais, físico-químicas e microscópicas próprias.
3. Mel multifloral ou polifloral: é o mel obtido a partir de diferentes origens florais.
4. Melato ou Mel de Melato é o mel obtido principalmente a partir de secreções de partes vivas das plantas ou, excreções de insetos sugadores de plantas que se encontram sobre elas (CRANE, 1996).

Tabela 1 – Alguns dos principais componentes do mel de abelha *Apis mellifera*

Composição	Porcentagem	Tipo de Composto	Componentes
Carboidratos	75 a 80%	Monossacarídeos	Frutose 38%, Glicose 31%
		Dissacarídeos	Maltose 7%, Sacarose 1,3%
		Polissacarídeos	Erlose, rafinose, meltose
Água	18 a 19%		
Substâncias diversas		Proteínas, peptídeos e AA Cerca de 1%	Albumina, Nitrogênio, Defensina e AA (prolina, tirosina, leucina, histidina, alanina, glicina, metionina, ácido aspártico)
		Enzimas	A e β amilases, glucoinvertase, lisozima, glicose oxidase, catalase, fosfatase ácida, amílase
		Vitaminas	Vitaminas do grupo B (B1, B2, B3 ou PP, B5, B6, B8 ou H, B9), vitamina C e K
		Minerais	K, Ca, Na, P, Cl, Mg,
		Oligoelementos	Mn, Fe, Cu, Se, Se, Zn, Br, Mo
Lípidos		Triglicerídios e ácidos graxos	Ácido palmítico, butírico, oleico, linoleico dentre outros

Fonte: TEYSSIER, 2019

O mel também pode ser caracterizado pela sua coloração. Dentre os fatores que influenciam na coloração do mel, pode-se citar a sua origem floral, processamento e

armazenamento, variações climáticas durante o fluxo de néctar e a temperatura onde o mel amadurece na colmeia (NASCIMENTO; BENEVIDES, 2021). Pode-se dizer que os méis, pela escala internacional, classificam-se em: branco, claro, âmbar e escuro. O mel branco tem valor nutritivo menor, pois é pobre em sais minerais. O mel claro procede geralmente de pomares (macieiras, pereiras, laranjeiras), de mato natural e das capoeiras, com inúmeras ‘nuances’ de aroma e sabor. O mel escuro não é muito comum de se encontrar e nem é frequente como o mel claro. O mel escuro procede geralmente de mata baixa, como capoeiras, vários arbustos de floradas mistas e espécies rastejantes. Através do sabor e aroma, o apicultor faz a tipificação do mel. O mel âmbar já entra numa região de mel escuro (ALVIM, 2004).

3.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO MEL

Ao realizar análises em méis, é comum encontrar variações na sua composição física e química, tendo em vista que variados fatores interferem na sua qualidade, como condições climáticas, estágio de maturação, espécie de abelha, processamento e armazenamento, além do tipo de florada (PEREIRA et al., 2017).

De acordo com Instrução normativa 11, de 20 de outubro de 2000, do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA, (BRASIL, 2000) as análises físico-químicas que devem ser realizadas para o controle de qualidade do mel incluem os seguintes parâmetros: quanto à maturidade (açúcares redutores, umidade, açúcares não redutores), pureza (sólidos insolúveis em água, minerais ou cinzas), e deterioração (acidez livre, pH e hidroximetilfurfural (HMF)).

3.2.1 Umidade

A umidade é um dos principais parâmetros de análise da qualidade do mel, por influenciar na sua viscosidade, peso específico, maturidade, cristalização e, sabor, interferindo na sua conservação e palatabilidade, não sendo tolerado valores acima de 20%. Os valores de umidade estabelecidos pela Legislação Brasileira para mel é de até 20% ou 20 g / 100g de mel analisado (BRASIL, 2000).

As abelhas fecham os favos utilizando a cera com mel maduro quando o teor de umidade se encontra em torno de 18%, em ponto de coleta, sendo esse teor dependente das condições climáticas, vegetação, entre outros fatores. Além disso, o teor de umidade varia entre as espécies de abelhas, uma vez que o mel de abelhas do gênero *Melipona* apresenta teores de

umidade em torno de 24%, maiores que o das abelhas *Apis mellifera*, independente do habitat e do clima (GOMES et al., 2017).

Outros fatores também podem influenciar o teor de umidade, como o grau de maturidade, as condições ambientais durante a colheita, as técnicas de processamento e as condições de armazenamento (GALHARDO et al., 2020).

O teor de umidade elevado torna o produto mais suscetível a fermentação e leva a consequente perda de qualidade, diminuindo o tempo de prateleira e depreciando o produto para comercialização (SOUZA et al., 2021).

3.2.2 Açúcares redutores e não redutores

Os açúcares podem ser classificados como redutores e não redutores. Os açúcares redutores são carboidratos, capazes de reduzir os sais de cobre, prata e bromo em soluções alcalinas, pois possuem grupos aldeídos ou cetonas livres. Os que não possuem essa característica sem sofrerem hidrólise na ligação glicosídica são denominados açúcares não redutores (SILVA et al., 2003).

Os açúcares redutores frutose e glicose, são monossacarídeos e estão presentes de 85 a 95% no mel. Os dissacarídeos, sacarose e maltose, representam 10% da quantidade total no mel. A glicose é o açúcar menos solúvel em água, sendo um dos principais fatores responsáveis pela cristalização do mel (ANJOS, 2018).

A sacarose é um açúcar não redutor passível de hidrólise; onde através desta obtém-se a glicose e a frutose. A sacarose representa, em média, de 2 a 3% dos carboidratos do mel. Valores superiores a este indicam fraude no mel ou que o mel não está maduro, ou seja, ainda não sofreu hidrólise (BOTELHO, 2020).

Altas concentrações de glicose ou baixa quantidade de dextrina favorecem a cristalização do mel. A enzima Gox, (glicose oxidase), por sua vez é excretada pelas abelhas, responsável pela conversão da glicose em ácido glucônico e peróxido de hidrogênio na presença de água e oxigênio, sendo esta enzima atuante na como conservante natural do mel (BOTELHO, 2020).

Conforme a legislação, amostras de mel floral devem conter no mínimo 65 g de açúcares redutores e máximo de 6 g de sacarose aparente em 100 g de amostra; em amostras de mel de melato ou mistura com mel floral 60 g de açúcares redutores e máximo de 15 g de sacarose aparente. Entretanto, segundo o *Codex Alimentarius* o limite mínimo de açúcares

reduzidores no caso de mel de melato ou misturas de mel de melato com mel de flores é de 45 g (RICHTER et al., 2011).

3.2.3 Cinzas

O teor de cinzas, que expressa a riqueza do mel em minerais, se constitui em característica bastante utilizada para aferição da qualidade do mel e como indicativo de origem botânica e geográfica. O mel puro quando processado corretamente, apresenta baixos teores de cinzas. É, portanto, um parâmetro que permite identificar também algumas irregularidades no mel, como, por exemplo, insetos, pedaços de madeira e favos, ou seja, está diretamente ligado à falta de cuidados de higiene e não decantação e/ou filtração no final do processo de extração de mel pelo apicultor. As quantidades de cinzas admitidas em méis de origem floral não podem exceder 0,6% (BRASIL, 2000; GALHARDO et al., 2020). É considerado um parâmetro de pureza por alguns órgãos regulamentadores (BRASIL, 2000) porque se algumas etapas do beneficiamento do mel forem mal conduzidas, material inorgânico (como sujidades) poderá ser agregado ao produto, aumentando os níveis deste parâmetro.

Dos minerais encontrados nas cinzas obtidas após desidratação e combustão do mel, podemos citar o potássio, enxofre, cálcio, sódio, fósforo, magnésio, ferro, manganês e cobre (ITO, 2012). Outro fator associado ao conteúdo de cinzas é a cor do mel, os de cor escura apresentam maior teor de cinzas, enquanto os leves têm níveis abaixo de 0,1% (NETO et al., 2021).

3.2.4 pH (Potencial hidrogeniônico) e Acidez

O pH no mel, apesar de não ser um parâmetro obrigatório para a avaliação da qualidade do produto, é importante pelo fato de estar intimamente associado ao desenvolvimento de microrganismos. Além disso, pode ser utilizado como análise complementar para detectar o índice de formol. O mel é um alimento ácido com pH médio de 3,9. Méis com pH acima de 4,5 podem desenvolver mais facilmente a multiplicação de microrganismos. O pH pode estar diretamente relacionado com a composição floral nas áreas de coleta e pelas condições de solos, visto que o mesmo poderá ser influenciado pelo pH do néctar (LUDWIG et al., 2020; SOUZA et al., 2021).

O pH do mel é importante também por influenciar na velocidade de formação do hidroxiacetilfurfural (HMF). O HMF é um composto químico formado pela reação de certos

açúcares com ácidos, servindo como indicador de qualidade no mel. Quanto mais elevado for o seu teor, menor será o valor nutricional do mel em razão da destruição, por aquecimento de determinadas vitaminas e enzimas. A Legislação brasileira (2000) e o *Codex Alimentarius* (2001), estabelecem limites de pH entre 3,30-4,60 e 3,40-6,10, respectivamente.

A acidez, sendo um critério importante de avaliação do mel, influencia no sabor e conservação, visto que é fortemente alterada pela fermentação. Por meio da acidez é possível avaliar o estado de maturação e de deterioração do mel pois, caso as amostras iniciem algum processo de fermentação, a acidez tende a aumentar (OLIVEIRA; BENDINI, 2021).

A acidez no mel tende a aumentar no decorrer do armazenamento. Quando o processo de fermentação é iniciado, os açúcares presentes no mel são transformados em ácidos orgânicos através de leveduras, e, como consequência, ocorre um aumento na acidez. A acidez contribui para estabilidade atuando como inibidor de micro-organismos, além de atuar como indicador de armazenamento inadequado e início de processo fermentativo. A acidez do mel está relacionada com a sua atividade antimicrobiana, visto que a maioria dos micro-organismos têm pH ótimo para o crescimento entre 7,2 e 7,4 (GOMES et al., 2017).

Outro fator que pode influenciar na acidez do mel é a presença de ácidos orgânicos e inorgânicos encontrados tanto nas plantas utilizadas pelas abelhas como na secreção produzida pelas próprias abelhas pela ação da enzima glicose-oxidase (na presença de água e oxigênio, a enzima converte a glicose em ácido glucônico e peróxido de hidrogênio), originando o ácido glucônico, o principal composto ácido do mel (LOPES, 2019).

O pH, com a acidez, é considerado um fator antimicrobiano, provendo maior estabilidade ao produto quanto ao desenvolvimento de micro-organismos. Embora não haja valores de referência estabelecidos para aferição da qualidade do mel, o pH serve apenas como um dado auxiliar da avaliação da acidez (OKANEKU et al., 2020). Valores de pH baixos e de acidez alta indicam processos fermentativos do mel (LUDWIG et al., 2020).

A acidez também pode estar relacionada à quantidade de minerais presentes. A legislação brasileira determina acidez máxima de 50 meq kg⁻¹ para mel de *Apis mellifera* (BRASIL, 2000).

3.2.5 Hidroximetilfurfural

O HMF é um parâmetro indicador de qualidade sendo formado pela reação de certos açúcares com ácidos. Seu conteúdo pode aumentar com a elevação da temperatura, armazenamento, adição de açúcar invertido, podendo também ser afetado pela acidez, pH, água

e minerais no mel. É um indicador de qualidade no mel, visto que, quando presente representa uma queda no valor nutritivo do mel, pela destruição, por intermédio de aquecimento de algumas vitaminas e enzimas que são termolábeis (GOUVEIA, 2019).

O HMF pode também ser influenciado pelo tipo de florada. O aquecimento do mel pode ser utilizado para reduzir viscosidade, descristalização ou destruir microrganismos, mas pode favorecer a formação de HMF (NOTARI et al., 2020).

O composto HMF é formado pela decomposição de monossacarídeos ou pela reação de Maillard, quando o mel é aquecido ou armazenado por longos períodos, ou então quando adicionado de açúcares invertidos, pois o HMF também pode ser formado no processo de inversão da sacarose, devido ao aquecimento dos açúcares na presença de um ácido (PIRES et al., 2020).

Assim, a regulamentação brasileira para mel de *Apis mellífera* determina valor máximo de 60,0 mg kg⁻¹ (BRASIL, 2000), enquanto a regulamentação internacional estabelece máximo de 80,0 mg kg⁻¹ (CODEX, 2001) para méis de *Apis mellífera* provenientes de regiões de clima tropical, como no caso do Brasil.

3.2.6 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica tem correlação com o conteúdo de cinzas, pH, acidez, sais minerais, além da proteína e outras substâncias presentes no mel. A condutividade elétrica pode ser utilizada na determinação da origem botânica do mel. Conforme o *Codex Alimentarius*, o valor superior a 0,8 mS cm⁻¹ classifica-os como mel de melato, mel de castanha e mistura das mesmas como consta na Tabela 2 (RICHTER et al., 2011).

Apesar de não ser exigida pela Legislação Brasileira, a condutividade elétrica é considerada critério para a determinação botânica do mel. Também, está sendo utilizada como critério na comercialização de méis para a exportação e quanto maior a condutividade melhor é o preço pago (GOIS et al., 2013).

3.2.7 Sólidos Solúveis

O mel é qualificado por um alto conteúdo dos monossacarídeos, glicose e frutose. Em função da pouca solubilidade, a glicose determina a tendência da cristalização do mel, enquanto a frutose, por ter alta higroscopicidade, possibilita a sua doçura (TOMASINI, 2011).

Os sólidos solúveis correspondem a todas as substâncias que se encontram dissolvidas em um determinado solvente que no caso do mel apresenta alta correlação com o teor de açúcares variáveis com a espécie de planta e o clima existente no local de onde foi extraído o néctar, portanto, é geralmente aceito como uma importante característica de qualidade. É essencial durante a maturação do mel dada por encerrada com a estabilização do teor de açúcares. São designados como ° Brix e têm tendência de aumento com a maturação não tendo valores determinados pela legislação. Os sólidos podem ser medidos no campo ou na indústria, com auxílio de um refratômetro (CASTRO et al., 2022).

3.2.8 Influência dos parâmetros físico-químicos na qualidade do mel

Conforme o Manual de Segurança e Qualidade para Apicultura, da Série Qualidade e Segurança dos Alimentos (SEBRAE, 2009b) ao realizar análises em méis, é comum encontrar variações na sua composição física e química, tendo em vista que variados fatores interferem na sua qualidade, como condições climáticas, estágio de maturação, espécie de abelha, processamento e armazenamento, além do tipo de florada.

Os parâmetros físico-químicos do mel são utilizados no sentido de fornecer informações que possam contribuir para o conhecimento do produto demonstrando assim através deles quais são as possíveis causas na modificação dos mesmos.

A degradação é um processo que ocorre naturalmente em todos os alimentos, não podendo ser completamente parada. No entanto, é possível retardar a taxa de deterioração, utilizando-se de técnicas de conservação, que podem ser desde modificações na formulação do produto, utilização de diferentes processamentos, embalagens, métodos específicos de armazenamento, ou ainda o simples manuseio (NUNES et al., 2020).

A qualidade do mel deve ser avaliada pelos parâmetros físico-químicos, como mostra a Tabela 2, que permitem verificar possíveis alterações e fraudes, as quais podem ocorrer por diluições e falsificações com adição de açúcar ou amido. As análises indicadas pela legislação brasileira para o controle de qualidade do mel puro de abelha *me melífera* (BRASIL, 2000).

Tabela 2 – Influência dos parâmetros físico-químicos na qualidade do mel

Parâmetro	Causa	Influência Direta
Umidade	Ambiente ou adulteração	Maturação, conservação e textura
pH	Composição, ambiente ou adulteração	Estabilidade ou deterioração
Acidez	Composição, reações químicas, ambiente ou adulteração	Estabilidade ou deterioração
pH (potencial hidrogeniônico) e Acidez	Composição, instabilidade térmica ou tempo de armazenamento	Perda de qualidade nutricional, deterioração e toxidade
Açúcar Redutor	Composição ou maturação	Textura, durabilidade, preservação e sabor.
Açúcares Totais	Composição, adulteração ou colheita precoce	Maturidade
Sólidos Insolúveis	Resíduos	Pureza e higiene
Cinzas	Conteúdo mineral, ambiente ou composição	Pureza e higiene

3.2.9 Legislação do mel

Em virtude da grande influência de diversos fatores na composição do mel (floradas, regiões geográficas, climáticas e espécies de abelhas) parâmetros de identidade e qualidade foram definidos para garantir sua qualidade, evitando adulterações, e designando padrões de identidade para o produto (LUDWIG et al., 2020).

As normativas foram criadas especificamente com base nas características físico-químicas observadas no mel de abelhas *Apis mellifera*. Ao nível internacional, o *Codex Alimentarius*, a partir da Normativa n°. 12 (CODEX, 2001) regulamenta os méis de *Apis mellifera*, enquanto ao nível nacional, este mel é regulamentado pelo MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, através da Normativa n° 11 (BRASIL, 2000). Estas normativas definem parâmetros que auxiliam na padronização e avaliação da qualidade do mel, sendo eles divididos quanto à maturidade (umidade, açúcares redutores e sacarose aparente), pureza (sólidos insolúveis em água, minerais ou cinzas e pólen) e deterioração (acidez livre, atividade diastásica e HMF) (BRASIL, 2000; CODEX, 2001). Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros físico-químicos e os valores permitidos pelos órgãos regulamentadores no Brasil e no exterior.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos e valores máximos e mínimos permitidos pelos órgãos reguladores no Brasil e no exterior

Parâmetro	Legislação Brasileira e Mercosul		Codex Alimentarius e Comissão Européia	
	Tipo de mel	Valor estabelecido	Tipo de mel	Valor estabelecido
Soma de frutose e glicose (g 100g ⁻¹)	-	-	Floral	Mínimo de 60
	-	-	Melato Misturas com florais	Mínimo de 45
Açúcares redutores (g 100g ⁻¹)	Floral	Mínimo 65	-	-
	Melato	Mínimo 60	-	-
Umidade (g 100g ⁻¹)	Floral / Melato	Máximo 20	Méis no Geral	Máximo 20
Sacarose (g 100g ⁻¹)	Floral	Máximo 6	Méis no Geral	Máximo 5
	Melato	Máximo 15		
Sólidos Insolúveis em água (g 100g ⁻¹)	Floral / Melato	Máximo 0,1*	Méis no geral não prensados	Máximo 0,1
Minerais (g 100g ⁻¹)	Floral	Máximo 0,6	-	-
	Melato	Máximo 1,2		
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	-	-	Méis no geral Melato e outros méis específicos	Máximo 0,8 Mínimo 0,8
Acidez livre (mEq kg ⁻¹)	Floral / Melato	Máximo 50	Méis no geral	Máximo 50
Atividade diastásica (mEq kg ⁻¹)	Floral / Melato	Mínimo 8 **(unidade de Göthe)	Méis no geral	Mínimo 8 (unidades Shade)
			Méis naturalmente com teor enzimático	Mínimo 3*** (unidades Shade)
5- Hidroximetil furfural (mg kg ⁻¹)	Floral / Melato	Máximo 60	Méis no geral	Máximo 40
			Méis de origem tropical	Máximo 80

Legenda: * Exceto no mel prensado, com tolerância de até 0,5 g 100 g⁻¹, unicamente em produtos para venda direta ao público; ** Méis com baixo teor enzimático deve apresentar valor de no mínimo 3 unidades Göthe, sempre que o teor de 5-hidroximetilfurfural não exceder 15 mg kg⁻¹; *** Sempre que o teor de 5-hidroximetilfurfural não exceder 15 mg kg⁻¹; mEq – mili equivalentes; mS – mili Siemens. Fonte: Adaptado de Brasil (2000), Mercosul (1999), *Codex Alimentarius* (2001) e European Commission (2002).

3.2.10 Cadeia apícola na região sul do Rio Grande do Sul

Apesar da forte influência da região de clima temperado na produção de mel nacional, existem limitações à criação de abelhas pelos agricultores familiares sul-brasileiros, com dificuldades em especial quanto ao aumento da produtividade e ao acesso aos mercados consumidores, verificando-se grande carência de assistência técnica direcionada aos apicultores. O desafio importante para o setor é eliminar a elevada informalidade na produção e, em especial, no processamento, pois grande número de casas de mel não concorda com as normas sanitárias exigidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa).

Persistem, assim, muitas dificuldades no setor apícola que limitam o pleno desenvolvimento da atividade. O apicultor possui baixo nível de profissionalização; existe dificuldade de acesso a tecnologias e assistência técnica; há carência de casas de mel devidamente equipadas que atendam às exigências legais; limitada infraestrutura de laboratórios para pesquisa e controle de qualidade dos produtos e grande número de apicultores não dispõe de canais de comercialização adequados. Implicando diretamente na qualidade do mel e ao fato da apicultura ser vista como uma atividade secundária ou complementar, sendo fundamental para a continuidade do processo de produção e desenvolvimentos de novos projetos, principalmente os produzidos pela agricultura familiar (KROLOW et al., 2017). Com tantas possibilidades e espaços para desenvolvimento, identificar desafios e oportunidades é um importante passo para que a cadeia do mel se desenvolva de forma robusta. Justificando assim o porquê da escolha de 8 amostras de méis comprados em feiras do mercado das cidades de Rio grande e Pelotas e não méis comprados no supermercado, os quais passaram por mais processos para outro tipo de consumidor. O estudo apresentado através das amostras escolhidas, além de representar os méis produzidos neste sistema de produção, sinalizam dentro desse cenário os problemas existentes e o conhecimento científico, possibilitando melhorias desta cadeia produtiva. Com este retrato, é possível entender os desafios e empreender esforços para soluções guiadas por informações consistentes. Avaliar a qualidade do mel produzido é fundamental para o crescimento da produção, considerando que investir em pesquisas voltadas para a cadeia do mel é favorecer a obtenção de um produto com identidade local e regional, assegurando a qualidade e a produtividade, a fim de atender as exigências para comercialização no mercado interno.

3.2.11 Contaminação do mel

Define-se como contaminante todas as substâncias que não foram intencionalmente adicionadas aos alimentos. Podem estar presentes durante a produção, processo de embalagem, transporte ou armazenamento e podem também resultar em contaminação ambiental. Como a presença de contaminantes nos alimentos tem geralmente um impacto negativo na saúde dos consumidores, a União Europeia tomou medidas para minimizar a sua presença (limites máximos, monitorização, sistema de alerta, promoção de boas práticas, investigação) (Comissão Europeia, 2008).

Quando se fala em contaminação ambiental, o mel, apesar de ser um produto natural, é produzido num ambiente que pode estar poluído. A contaminação do mel pode ocorrer durante a aplicação de agrotóxicos na agricultura, por antibióticos e acaricidas usados para o tratamento de doenças da colmeia, ou das práticas apícolas, dos materiais da colmeia, da cera contaminada, dos protetores da madeira, do equipamento usado na extração de mel também através do solo, ar, água e néctar das flores coletadas pelas abelhas-operárias para produção do mel (RODRIGUES, 2003).

3.2.12 AGROTÓXICOS

3.2.12.1 Definição, Classificação e Registro

A Lei 7802 de 11 de julho de 1989, também chamada Lei de Agrotóxicos, define que agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, de modo a preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 1989).

Os agrotóxicos podem ser divididos em diferentes classes conforme a praga alvo, como inseticidas (insetos), acaricidas (ácaros), nematicidas (nematoides), fungicidas (fungos), herbicidas (plantas daninhas), reguladores de crescimento, entre outras (RIBAS; MATSUMURA, 2009). Os agrotóxicos pertencem a diferentes grupos químicos como mostra na Tabela 4. Os diversos tipos de agrotóxicos podem ser classificados de acordo com a periculosidade ambiental como produtos altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I);

produtos muito perigosos ao meio ambiente (Classe II); produtos perigosos ao meio ambiente (Classe III) e produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV).

Tabela 4 – Classificação, objetivos e grupos químicos de diferentes tipos de agrotóxicos

Classificação	Objetivo	Grupo Químico a que pertence
Inseticidas	Controle de diferentes tipos de insetos	Organofosforados, carbamatos, organoclorados e piretróides sintéticos.
Fungicidas	Controle de diferentes tipos de fungos	Ditiocarbamatos, fentalamidas, dinitrofenóis e pentaclorofenol, neonicotinóides.
Herbicidas	Controle de diferentes tipos de plantas não requeridas	Fenoxiacéticos, dipiridilos, compostos fenólicos e derivados do ácido ariloxialcanóico.
Desfolhantes	Controle de diferentes tipos de folhas não desejadas	Dioxinas, hidrobenzenos clorados, dibenzofuranos policlorados
Fumigantes	Controle de diferentes tipos de bactérias no solo	Inorgânico, precursor de fosfina, cloropericina, brometo de metila, dicloropropano, etc.
Rodenticidas ou Raticidas	Controle de diferentes tipos de roedores ou ratos	Derivados de cumarina e da indadiona, derivados de ácido fluorocético e brometo de metila
Nematicidas	Controle de diferentes tipos de nematóides	Informação não encontrada
Acaricidas	Controle de diferentes tipos de ácaros	Pirazol

Fonte: LOPES et al., 2011

3.2.12.2 Ocorrência de Agrotóxicos nas abelhas e no mel

A abelha *Apis melífera* (Hymenoptera: Apidae) é um dos principais agentes polinizadores de plantas nativas e cultivadas de todo o mundo. Apesar da importância para polinização, nos últimos anos tem sido observado o declínio de polinizadores em áreas agrícolas, sendo o uso abusivo de agrotóxico uma das principais causas apontadas para a mortalidade desses agentes (CALLOU, 2021).

Dentre as possíveis causas do desaparecimento das abelhas, estão: o desmatamento causando a perda de biodiversidade, o manejo inadequado de colmeias, as crescentes infestações de pragas nas colônias e o uso de agrotóxicos. As abelhas, que desempenham um papel fundamental de polinização, ao visitar culturas onde são aplicados agrotóxicos, podem reter no corpo ou no sistema respiratório os resíduos desses agentes químicos, causando sua morte prematura e contaminando os produtos apícolas (ROSA, 2019).

O uso de agrotóxicos contamina o néctar, pólen, água e resinas, recursos fundamentais para a manutenção das abelhas. Em campo, as abelhas podem ser expostas aos agrotóxicos por contato direto quando as abelhas forrageiam em uma área durante a aplicação de um agrotóxico, por contato indireto quando as abelhas coletam recursos florais (néctar e pólen) ou água contaminados em uma área previamente tratada, ou ainda por ingestão. A exposição de abelhas a agrotóxicos pode levar a uma série de alterações que afetam o comportamento, longevidade, função imune, desenvolvimento populacional, reprodução, nutrição, aprendizagem e memória, além de ocasionar diversas alterações morfofisiológicas que comprometem sua manutenção, prejudicando diretamente a apicultura (CALDAS; SOUZA, 2000).

Além dos agrotóxicos utilizados nos cultivos são utilizados também produtos acaricidas sintéticos para tratamento de doenças bacterianas e parasitárias das abelhas dentre elas estão o *Varroa jacobsoni*, sendo um ácaro ectoparasita, que infesta colônias de abelhas das espécies *Apis cerana* e *Apis mellifera*, dizimando as colmeias ao causar a doença chamada varroose ou varroatose. Para *Apis mellifera* utilizam-se acaricidas contendo como princípio ativo o amitraz. Esses acaricidas podem deixar resíduos no mel causando problemas de saúde pública, podendo comprometer a qualidade do produto e a produção de alimentos seguros (KERBER, 2018). A ocorrência de agrotóxicos em méis de *Apis mellifera* tem sido reportada em diversos locais no mundo ao longo dos últimos anos. Algumas referências são apresentadas na **Error! Reference source not found.**

Insetos, seres vivos pertencentes ao reino animal, são considerados indicadores de impacto ambiental, devido a sua grande diversidade e habitat, além de serem extremamente importantes nos processos biológicos dos ecossistemas naturais. As abelhas são de particular interesse, pois entram em contato com vários poluentes durante a atividade de forrageamento, tornando-se um agente perfeito em estudos e bioensaios para o monitoramento da toxicidade de metais pesados e defensivos, tanto em áreas urbanas como em áreas rurais (NETO et al., 2021). O fato de procurarem alimento até 6,5 km afastados de suas colmeias significa que cobrem uma área potencial de busca alimentar de 128 quilômetros quadrados de áreas

potencialmente tóxicas (SOUSA et al., 2013). Dessa forma, as abelhas *Apis mellifera* e seu principal produto: o mel podem ser ferramentas de monitoramento ambiental (NETO et al., 2021).

Tabela 5 – Faixa de concentração de agrotóxicos encontrados em méis de *Apis mellifera* em diferentes países

Local	Agrotóxicos encontrados	Faixa de concentração ng g ⁻¹	Referência
Brasil	Acefato; Azinfós Etlíco; Carbofurano; Clorpirifós; Diclorvós; Dimetoato; Paraoxon etil; Pyrazophos etil; Pirimifós-metil; Profenofós; Tebuconazol; Boscalida; Difenoconazol; Dimoxistrobina; Flusilazole; Imazalil; Metalaxil; Picoxistrobina; Propoxur; Linurom	0,12-10,0	ORSO et al., (2016)
América do Norte, Ásia, Europa, América do Sul	Acetamiprido; Clotianidina; Imidacloprido; Tiacloprido; Tiametoxam	1,8 - 56,0	MITCHELL et al., (2017)
Índia	Diclorvós; Monocrotofós; Profenofós; Permetrina; Etiona; Lindano; Clorpirifós; Cipermetrina	14,6 - 225,5	KUMAR et al., (2018)
Polônia	Tiacloprido; Acetamiprido; Carbendazil; Dimetilformamida; Azoxistrobina; Tebuconazol; Dimetoato; Coumafós; Ciproconazol; Boscalida; Flutriafol; Tau-fluvalinato; Tetraconazol; Diazinona; Dimoxistrobina; Difenoconazol; Lindano; Propiconazol; Propicanazol- desthio	3,0 - 31,0	GAWEŁ et al., (2019)
China	Pimetrozina; Acetamiprido; Tiacloprido	0,6 - 14,9	HOU et al., (2019)
Eslovênia	Tiacloprido; Acetamiprido	0,10 - 59	MRZLIKAR et al., (2019)

Como mostra a Tabela 6, entre os agrotóxicos que já foram encontrados em méis de abelha *Apis melífera* no Brasil estão o Acefato, Azinfós Etílico, Carbofurano, Clorpirifós, Diclorvós, Dimetoato, Paraoxon etílico, Pirazofós melífer, Pirimifós-metilico, Profenofós, Tebuconazol, Boscalida, Difenoconazol, Dimoxistrobina, Flusilazole, Imazalil, Metalaxil, Picoxistrobina, Propoxur e Linurom (ORSO et al., 2016), e Acefato, Acetamiprido, Carbendazim, Diflubenzurom, Imidaclopride, Metomil, Tiametoxam (SILVA; FARIA, 2020).

Tabela 6 – Faixa de concentração de agrotóxicos encontrados em méis de *Apis melífera* em estudos realizados no Brasil

Cidades brasileiras	Agrotóxicos encontrados	Faixa de concentração	Referência
Cacavel/Paraná	Imidacloprido e fipronil	0,45 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a 4,55 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 0,04 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a 0,14 $\mu\text{g mL}^{-1}$	ROSA, 2021
São Carlos/ São Paulo	Imidacloprido	215,6 $\mu\text{g L}^{-1}$	GUINThER, 2021
Toledo/ Paraná	Fipronil	0,0675 $\mu\text{g mL}^{-1}$	MODEL, 2021
Sul, Sudeste e Nordeste	Glifosato	0,03 mg kg^{-1} e 0,06 mg kg^{-1}	SOUZA; RODRIGUES, 2019
Cruz das Almas/Bahia	04 nematicidas, 11 acaricidas, 52 herbicidas, 64 inseticidas e 76 fungicidas 4,4 DDT, 4,4 DDE, 4,4 DDD, alfa-HCH, beta HH, gama HCH, (lindano), HCB, Aldrin, Hexaclorobenzeno, Heptacloro, Heptacloro- epóxodo e alfa- Endosulfan.	0,01 a 0,05 mg kg^{-1}	NEVES et al., 2019
Santa Maria/ Rio Grande do Sul	(lindano), HCB, Aldrin, Hexaclorobenzeno, Heptacloro, Heptacloro- epóxodo e alfa- Endosulfan.	5 a 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$	FONTANA, 2019
Cruz das Almas/ Bahia	Benzoximate, Etrimfos, Fenpyroximate, Fenthion dentre outros	10 ng g^{-1}	JUNIOR et al., 2019
Marechal Cândido Rondon /Paraná	Fenclofós, Chlorpirifós, Mitotane e Bicyclo, Paration Metílico e Clorpirifós	< 0,05 ng g^{-1}	CUNHA, 2016
Brasília/Distrito Federal	fipronil dessulfinil	0,075 – 0,155 ng g^{-1}	COSTA, 2014
Belo Horizonte/ Minas Gerais	Dieldrin	6,4 ng g^{-1}	PITTELLA, 2009

3.2.13 Limite máximo de resíduos (LMR) e Ingestão diária aceitável (IDA)

Desde 2001, o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA, criado pela ANVISA, tem a finalidade de avaliar de forma contínua os níveis de resíduos de agrotóxicos em alimentos *in natura*, identificando os que excedem os limites máximos de resíduos (LMR) autorizado pela legislação (ANVISA, 2014).

No processo de determinação de uma substância contaminante de uma matriz, se faz necessário o observar o Limite Máximo de Resíduo (LMR), que está relacionada a Ingestão Diária Aceitável (IDA), expressa em miligramas por quilograma de alimento, obtida por teste e experimentos específicos quanto a influência de seus agentes químicos nos seres vivos e no ambiente. No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) incluiu o mel no Programa de controle de resíduos e contaminantes (PNCR) no ano de 2007. O programa regulamentado pela Instrução Normativa no 9 de 30 de março de 2007, prevê a execução de análises e determina o LMR para várias categorias de compostos halogenados, organoclorados, carbamatos, piretróides e organofosforados (BRASIL, 2007).

Os limites Máximos de Resíduos (LMRs), são determinados pela ANVISA, vinculada ao MAPA – Ministério da Agricultura e Agropecuária. No entanto, a carência de informações específicas, dificulta a fiscalização e pouco desenvolve a criação de programas de contenção de uso de cada agente agressivo, impossibilitada pela alta demanda no consumo de novos agrotóxico no Brasil (BARROS et al., 2021). Um aspecto relevante, relativo à regulação de novos agrotóxicos no Brasil, é que os dados toxicológicos avaliados se referem aos ingredientes ativos, mas não aos produtos formulados. Esta lacuna na legislação pode representar riscos à saúde humana e aos ecossistemas, visto que há componentes de tais formulações que apresentam propriedades tóxicas.

A ANVISA deve estabelecer o Limite Máximo de Resíduo (LMR) e o intervalo de segurança de cada ingrediente ativo de agrotóxico para cada cultura. Porém, a maioria dos compostos estudados não está incluída no *Codex Alimentarius*, sendo pouco específico direcionado a alguns poucos princípios ativos, principalmente de uso veterinário (MAPA 2013).

Conforme os regulamentos da União Europeia (EU), o mel é considerado inadequado para consumo humano se os resíduos de agrotóxicos estiverem além dos níveis máximos de resíduos (LMR) que geralmente estão na faixa de 0,01 a 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$ (ROSA, 2021).

Sendo assim, utiliza-se os dados adotados pelo MERCOSUL, os recomendados pelo *Codex Alimentarius*, os constantes nas Diretivas da União Européia e os utilizados pelo

FDA/USA, segundo Instrução Normativa N° 42, de 16/12/2010 (Brasil, 2010). Segundo a Comunidade Europeia, que por meio da Diretiva 2002/657/EC, indica o estabelecimento de limite mínimo de performance requerida (LMPR), condicionando a mínima concentração de determinadas substâncias no alimento (EU, 2002).

O limite máximo de resíduo (LMR) também é um importante critério para o auxílio na prevenção da saúde pública, estabelecido a partir dos valores de IDA. Entende-se por LMR a quantidade máxima de resíduo oficialmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada numa fase específica, desde sua produção até o consumo, expressa em miligramas do ingrediente ativo por quilograma de alimento ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

A (IDA) é a quantidade de uma substância em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ p.c. (peso corpóreo), que pode ser ingerida diariamente, durante toda a vida, sem oferecer risco apreciável para a saúde humana.

Dentre os vários aspectos que influenciam o valor da IDA, um dos mais importantes é o fator de segurança. Esse fator, que normalmente varia entre 10 e 10.000, é aplicado ao valor da dose do agrotóxico que não causou nenhum efeito adverso numa população exposta (*no-observed-adverse-effect-level*, NOAEL), de maneira a estabelecer a dose segura no homem. Na maioria das vezes, o NOAEL é dividido pelo fator de segurança 100, o qual se refere à extrapolação para a espécie humana (10x) e à variação de susceptibilidade encontrada no homem (10x) (CALDAS; SOUZA, 2000).

Para considerar as diferentes sensibilidades dos indivíduos se adiciona outro fator de segurança 100 para o homem e assim se determina a IDA – Ingestão Diária Aceitável – valor de referência de exposição toxicológica ao ser humano do ingrediente ativo (i.a.). Antes de calcular a IDA é necessário conhecer o nível de efeito adverso não observado (sigla em inglês é NOAEL). Para se chegar ao NOAEL é dada a mais alta dose possível de um aditivo à mais sensível espécie animal durante a maior parte de sua vida, sem que haja efeitos tóxicos ou adversos. Ela é expressa em $\text{mg}/\text{kg}/\text{dia}$.

Então, a NOAEL calculada para esse animal é dividida por um fator de segurança, normalmente 100. Por exemplo, se a NOEL obtida para a espécie animal utilizada no teste toxicológico foi $100 \text{ mg}/\text{kg}/\text{dia}$, a IDA para humanos será de $1 \text{ mg}/\text{kg}/\text{dia}$.

A quantidade de uma substância em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ p.c. (peso corpóreo), que pode ser ingerida diariamente, durante toda a vida, sem oferecer risco apreciável para a saúde humana (IDA).

A presença de diferentes e inúmeros compostos químicos nos alimentos justifica o interesse e a necessidade de se avaliar a inocuidade dos aditivos, bem como de regulamentar seu uso.

A FAO/WHO e o Instituto Nacional de Saúde Pública e Ambiental dos Países Baixos (*The Netherlands National Institute for Public Health and the Environment, RIVM*) e OMS, avaliam os métodos de risco usados pelo JECFA (*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*) e JMPR (*Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues*) para o estabelecimento de níveis máximos de resíduos para medicamentos veterinários e pesticidas, respectivamente.

O JECFA, baseado em dados experimentais, tem a missão de recomendar, ou não, o uso de determinado aditivo. Ao recomendar o uso, o JECFA deve também estabelecer o valor da Ingestão Diária Aceitável (IDA) para cada aditivo (SPISSO et al., 2009).

3.2.14 Estimativa da Ingestão Diária de Conservantes (EDI)

Para os cálculos da Estimativa Diária de Ingestão (EDI) e do percentual da Ingestão Diária Aceitável (%IDA) são necessários dados sobre a concentração do agrotóxico no alimento (CM), do consumo do alimento (IDM) obtido com o valor do consumo per capita de mel e do peso corpóreo (PC) da população em estudo (Equações 1 e 2). O risco pode existir quando a exposição ultrapassa o parâmetro toxicológico de segurança ($\%IDA_{(EDI)} > 100\%$) (FERREIRA et al., 2018).

$$\% IDA_{(EDI)} = (EDI \times 100) / IDA \times PC \quad (1)$$

O cálculo da EDI foi realizado conforme apresentado na Equação 2.

$$EDI = (CM \times IDM) / 60 \text{ kg} \quad (2)$$

Onde:

EDI= Estimativa da ingestão diária

CM= Concentração média, determinada experimentalmente, mg kg^{-1}

IDM= Ingestão diária média, em $\text{kg pessoa}^{-1} \text{ dia}^{-1}$;

O denominador de 60 kg foi utilizado para representar o peso corporal médio para um adulto. Os resultados foram comparados com a IDA do agrotóxico encontrado, valor este dado pela ANVISA de acordo com a metodologia proposta pela WHO e FAO em que %IDA > 100 caracteriza um possível risco de ingestão de agrotóxicos.

No Brasil que em 2018 foi de 0,06 kg/pessoa/ano, situa-se entre os menores do mundo, enquanto em países como a Alemanha é superior a 1 kg/pessoa/ano e nos Estados Unidos, que é o principal destino do mel brasileiro, gira em torno de 0,6 kg/pessoa/ano. (VIDAL, 2021).

3.3 ANÁLISES MULTIRRESÍDUO PARA DETECÇÃO DE AGROTÓXICOS

O uso de agrotóxicos na agricultura tem resultado na ocorrência destes compostos em produtos agrícolas. O monitoramento destes produtos quanto a presença de contaminantes se torna indispensável devido aos riscos à saúde do consumidor.

3.3.1 Técnicas para determinação de resíduos de agrotóxicos

Geralmente a determinação de resíduos de agrotóxicos é baseada em técnicas cromatográficas. Cromatografia é uma técnica utilizada para a separação dos componentes de uma mistura. A separação cromatográfica é baseada na distribuição dos componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Esta separação resulta das diferenças de velocidade dos componentes arrastados pela fase móvel devido às diferentes interações com a fase estacionária. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia gasosa (GC) são técnicas tradicionalmente empregadas nas análises de resíduos de agrotóxicos como consta na Tabela 7. Tais técnicas são utilizadas para separação e quantificação de substâncias diversas, podendo também ser utilizadas como técnica de identificação quando acopladas a um espectrômetro de massas ou outro detector qualitativo. Suas resoluções são excelentes, sendo possível analisar várias substâncias em uma mesma amostra (multirresíduos). A sensibilidade da cromatografia é bastante elevada. Dependendo da substância analisada e detector empregado, podem-se obter resultados quantitativos em valores que variam de picogramas a miligramas (PERES, 2002).

Dentre os diferentes equipamentos disponíveis, o uso da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas em série (GC-MS/MS) tem sido amplamente empregada na determinação de resíduos de agrotóxicos.

Tabela 7 – Compilação de pesquisas relacionadas aos métodos cromatográficos para análise de agrotóxicos em mel

Autor/ Ano	Tipo	Detector	Coluna	Classe e (Agrotóxicos)
PERIN, 2021	GC	MS/MS	DB-5MS (30m X 0,25 mm e 0,25 μ m)	Fármacos (ácido salicílico, albendazol, tiabendazol, acetaminofeno, hidroclorotiazida, metoprolol e sulfametoxazol)
MORRO, 2021	GC	MS/MS	Coluna não polar SLB-5ms (Supelco) com 29,70 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura de filme	Pesticidas (Alaclor, atrazina, clorpirifós e trifluralina)
MIZUTANI, 2021	GC	MS/MS	5MS- 30M x 0,25mm x 0,25 μ m	Fungicidas (diuron, flutriafol, tebuconazol, procimidona)
NEVES et al., 2019	HPLC	MS/MS	não informado	Inseticidas, nematicidas, acaricidas, herbicidas, e fungicidas
SILVA; FARIA, 2020	UHPLC	MS/MS	HSS T3 da Waters, com 100 mm \times 2,1 mm d.i. e com partículas de 1,8 μ m	Inseticidas (metomil, o imidaclopride, o acetamipride, o acefato, o diflubenzurom, o tiametoxam e o carbendazim)
GUINThER, 2021	HPLC	DAD	SB-C18 4,6 x 250 mm 5 microns	Inseticidas Neonicotinóides(imidaclopride e tiametoxam)
SOUZA; RODRIGUES, 2019	HPLC	LC	não informado	Herbicida (Glifosato)
ALVES, 2021	HPLC	DAD	Zorbax, taxa de fluxo = 0,5 mL min ⁻¹ , T = 30 0C, λ = 235 nm	Pesticida organoclorado (diclorodifeniltricloroetano)
ROSA, 2021	HPLC e CG	ECD	Kromasil C18, 5 μ m, 150 X 4,6 mm	Inseticida Neonicotinóides (imidacloprido, fipronil)

Legenda: 1 Cromatografia líquida de alta pressão; 2 – Cromatografia líquida de ultra-alta eficiência; 3 – Cromatografia Gasosa; 4- Detector de massas em série; 5- Detector de Arranjos de Diodos; 6- Detector de Fluorescência; 7- Detector de captura de elétrons

3.4 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRA

Para a determinação de resíduos de agrotóxicos, devido às concentrações dos analitos serem geralmente muito baixas e apresentarem propriedades químicas distintas, bem como a complexidade das matrizes, faz com que ocorra a necessidade de uma etapa prévia de preparo da amostra (PRESTES et al., 2009).

A preparação da amostra é a parte fundamental de uma análise química, sendo que o objetivo é obter um extrato contendo a totalidade do(s) analito(s) inicialmente presente(s) na amostra, livre dos componentes indesejáveis da matriz e compatível com as condições de análise. Os principais objetivos do preparo da amostra são, portanto, promover a extração e o enriquecimento dos analitos de interesse, e a remoção, tanto quanto possível, dos interferentes. Perdas de analito nesta etapa podem comprometer o resultado das análises. Desta maneira, o preparo da amostra é uma etapa crucial dentro de todo o processo analítico. Várias etapas fazem parte do preparo de amostras: obtenção da amostra, processamento preliminar, armazenamento, pesagem ou dissolução, remoção de particulados, extração, remoção de interferentes e derivatização (PRESTES et al., 2009).

Um dos métodos mais empregados para o preparo de amostra para análise de resíduos em mel é o descrito por Anastassiades e colaboradores, conhecido como QuEChERS. Este nome é uma sigla em inglês que significa: *Quick, Easy, Cheap, Effective, Robust and Safe*, traduzindo para o português, quer dizer rápido, fácil, barato, econômico, robusto e seguro. Vários laboratórios no mundo implementam o método QuEChERS devido às vantagens que oferece em relação aos convencionais (QUEIROS et al., 2012; SILVA, 2020).

O método é baseado nas etapas de extração com acetonitrila, seguida da partição, promovida pela adição dos sais sulfato de magnésio e/ou cloreto de sódio. Outros solventes têm sido empregados, como acetona e acetato de etila, porém a acetonitrila é o solvente de extração preferencial, pois proporciona a extração de uma ampla faixa de resíduos de agrotóxicos com diferentes polaridades, possibilita a extração de uma menor quantidade de coextrativos lipofílicos provenientes da amostra, como ceras, gorduras e pigmentos e pode ser facilmente separada da água sem a necessidade de adição de outro solvente apolar no processo (PRESTES et al., 2011).

O método QuEChERS foi desenvolvido para análise de resíduos de agrotóxicos em matrizes com baixo teor de gordura, porém alterações na metodologia original podem ser realizadas de maneira a permitir análises em matrizes com elevado teor de gordura, bem como de pigmentos, carotenoides e clorofila. Nestes casos podem ser utilizados na etapa de limpeza

o carbono grafitizado (eficiente na remoção de pigmentos) e o C18 (remove interferentes não polares), é mais rápida e fácil, e promove uma remoção igualmente eficaz dos lipídios. Outra modificação também na etapa de limpeza é a utilização de uma maior quantidade de PSA em amostras de cereais com objetivo de remover de forma mais eficiente os ácidos graxos co-extraídos. Estes exemplos mostram o quão versátil é o método possibilitando modificações conforme as características da amostra.

O método QuEChERS tem sofrido algumas modificações no seu procedimento para a extração de novos analitos. Apesar da versão original ter fornecido excelentes resultados, em 2007 e 2008, surgiram então os métodos “QuEChERS acetado”, método oficial da Association of Official Analytical Chemists (AOAC) para determinação de resíduos em alimentos, e o Comité Européen de Normalisation (CEN), oficializou o método “QuEChERS citrato” como método de referência da União Européia (PRESTES et al., 2011)

3.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS EM SÉRIE (GC-MS/MS)

A cromatografia é, em sua essência, um método físico de separação que se baseia nas diferentes interações moleculares que ocorrem entre os compostos presentes em uma mistura, a fase estacionária e a fase móvel de uma determinada técnica cromatográfica. De modo geral, as moléculas com maior afinidade com a fase estacionária permanecem por um maior período tempo em contato com a mesma, enquanto aquelas com menor afinidade não, promovendo-se o processo de separação (migração diferencial). O tempo de retenção varia conforme as interações das substâncias presentes na amostra com as fases estacionária e móvel, por isso, cada composto será eliminado da coluna e identificado pelo detector em um tempo diferente, gerando um pico cromatográfico (SERAFIM, 2018).

A cromatografia a gás é definida como um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, distribuídas em duas fases intimamente ligadas: (FE) fase estacionária contida na coluna cromatográfica e (FM) fase móvel, denominado gás de arraste que a percorre, contendo os analitos a serem separados. Em cromatografia gasosa a eficiência do processo de separação é influenciada por uma série de fatores, dentre os quais se pode citar: tempo de retenção, comprimento da coluna, temperatura da coluna, pressão do gás de arraste, complexidade da amostra, técnica de injeção, entre outros. Durante a passagem da fase móvel sobre a estacionária, os componentes do analito são distribuídos e retidos na fase estacionária conforme a sua afinidade físico-química, sendo logo eluidos seletivamente em direção ao

analisador, resultando em migrações diferenciais para cada analito, cuja unidade é o Tempo de Retenção – TR, medida em minutos (LANÇAS, 2009; ORSO et al., 2016; SEQUINEL, 2010).

O acoplamento de um cromatógrafo com um detector do tipo espectrômetro de massas combina alta seletividade e eficiência de separação das técnicas cromatográficas com a possibilidade de se obter informações sobre a estrutura molecular do analito, dando origem a uma ferramenta analítica versátil e de grande potencial na análise qualitativa e quantitativa: a GC/MS (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas) (LANÇAS, 2009).

A MS-MS é a técnica espectrométrica que, ao invés de utilizar apenas um analisador de massas para separar os íons de mesma razão m/z gerados na fonte de ionização, utiliza dois estágios de espectrometria de massas (MS_1 e MS_2), em que um deles é usado para isolar o íon de interesse e o outro é usado para estabelecer uma relação entre este íon de interesse isolado e outros íons que foram gerados a partir da sua decomposição induzida. Esta técnica é amplamente empregada na detecção de compostos presentes em baixas concentrações em matrizes complexas, acoplada à cromatografia, visto que possibilita um aumento na detectabilidade e reduz a interferência espectral de compostos presentes na matriz, além de aumentar a quantidade de informação estrutural que se pode obter (CHIARADIA et al., 2008; SILVA, 2020).

É uma das principais ferramentas aplicadas em análise de resíduos de pesticidas por permitir que a confirmação e a determinação de muitos compostos sejam feitas simultaneamente. Os baixos limites de detecção obtidos são consequência da alta seletividade promovida pelo uso de diferentes modos como, por exemplo, o SIM que tem sido utilizado para determinar resíduos de pesticidas em alimentos (PRESTES et al., 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de mel foram adquiridas no comércio local (padarias, mercearias e feiras) em novembro de 2021, nas cidades de Pelotas e Rio Grande no estado do Rio grande do Sul, sendo transportadas até o Laboratório de Análises de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM) da Escola de Química de Alimentos (EQA) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), localizada na Cidade de Rio Grande -RS, identificadas e mantidas no escuro e temperatura ambiente (20 °C) até o momento das análises (BRASIL, 2011).

Ao todo foram adquiridas 8 amostras, e a descrição das características de cada uma delas é apresentada na A flora brasileira possui variações de acordo com a região e o bioma em que se encontram, conta com uma das floras mais diversas no mundo com mais de 50 mil espécies conhecidas, divididas em floras nativas, cultivadas e naturalizadas (PEREIRA, 2022).

Espécie de plantas nativa, silvestre ou autóctone é natural de um determinado ecossistema ou região, ocorrem naturalmente em uma determinada área ou ecossistema e que fazem parte de uma comunidade biótica em equilíbrio. Elas ocupam esse local porque ali evoluíram ou ali chegaram, através de processos de dispersão, sem a intervenção humana. O Brasil detém a maior biodiversidade do mundo, com 15 a 20% das espécies do planeta. Os biomas presentes no sul do Brasil são caracterizados por possuírem elevada riqueza de espécies. A Região Sul do Brasil é detentora de grande biodiversidade vegetal devido à sua privilegiada amplitude de clima e relevo (CORADIN et al., 2011).

Tabela 8.

Figura 2 - Méis comprados nas cidades de Pelotas e Rio Grande no estado do Rio grande do Sul.



A flora brasileira possui variações de acordo com a região e o bioma em que se encontram, conta com uma das floras mais diversas no mundo com mais de 50 mil espécies conhecidas, divididas em floras nativas, cultivadas e naturalizadas (PEREIRA, 2022).

Espécie de plantas nativa, silvestre ou autóctone é natural de um determinado ecossistema ou região, ocorrem naturalmente em uma determinada área ou ecossistema e que fazem parte de uma comunidade biótica em equilíbrio. Elas ocupam esse local porque ali evoluíram ou ali chegaram, através de processos de dispersão, sem a intervenção humana. O Brasil detém a maior biodiversidade do mundo, com 15 a 20% das espécies do planeta. Os biomas presentes no sul do Brasil são caracterizados por possuírem elevada riqueza de espécies. A Região Sul do Brasil é detentora de grande biodiversidade vegetal devido à sua privilegiada amplitude de clima e relevo (CORADIN et al., 2011).

Tabela 8- Número de identificação das amostras de mel, local de origem e aquisição, safra e quantidade.

Número de identificação da Amostra	Local de origem	Local de aquisição	Florada característica do mel	Safra	Quantidade adquirida
------------------------------------	-----------------	--------------------	-------------------------------	-------	----------------------

1	Monte Bonito (9º Distrito de Pelotas)	Pelotas	Eucalipto e flores Silvestres	ago/21	500 g
2	Pelotas	Pelotas	Flores nativas	jul/21	500 g
3	Taim	Rio Grande	Flores nativas	n.i.	1000 g
4	Bagé	Rio Grande	Flores nativas	abr/21	1000 g
5	Bolaxa	Rio Grande	Eucalipto		500 g
6	Canguçu	Rio Grande	Flores nativas	ago/21	1000 g
7	Taim	Rio Grande	Eucalipto	ago/21	1000 g
8	Pelotas	Pelotas	Desconhecida	Ago/21	150 g

4.2 DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS DAS AMOSTRAS DE MEL

4.2.1 QuEChERS modificado

O método QuEChERS citrato foi usado para a extração dos agrotóxicos das amostras de mel (Anastassiades, Scherbaum, Tassalena, & Stajnbaher, 2007). Inicialmente, pesou-se 10 g de mel em tubos de polipropileno de 50 mL de tubos polipropileno, seguido da adição de 10 mL de água ultrapura. A mistura foi agitada manualmente por 20 s. Logo após 10 mL de acetonitrila foram adicionados e agitado manualmente por 20 segundos e em vórtex por 1 minuto. Depois disso, 4 g $MgSO_4$, 1 g $NaCl$, 1 g $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ e 0,5 g $C_6H_6Na_2O_7 \cdot 1,5H_2O$ foram adicionados para promover a partição pelo efeito *salting-out* e para tamponar o meio. Em seguida, foi agitado manualmente por 20 s, agitado em vórtex por 1 min e centrifugado por 10 min a 15.904 xg. A etapa de limpeza foi realizada pela transferência de 1 mL da camada superior de acetonitrila para um tubo de polipropileno de 15 mL contendo 150 mg de $MgSO_4$ e 25 mg

de PSA. Então foi agitado em vórtex por 1 min e centrifugado por 5 min a 15.904 xg. Por fim, 1mL do extrato final foi transferido para um frasco e injetado no sistema para análise (MARCOLIN et al., 2021).

4.2.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas em Série

A determinação de agrotóxicos no mel foi realizada em um cromatógrafo a gás, modelo TQ 8050, equipado com Combipal AOC 6000 auto amostrador e um detector de espectrometria de massas em série. As condições utilizadas foram baseadas no trabalho de MARCOLIN et al. (2021). O gás de arraste utilizado foi o Hélio (99,999%, pureza) a uma taxa de fluxo constante de 2,21 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi de 250 °C e 2 µL do extrato foi injetado a uma pressão de 150 kPa no modo *splitless*. A coluna capilar empregada foi uma Rtx®-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) (Restek, EUA). A separação dos compostos foi realizada empregando uma programação de temperatura. A temperatura inicial foi de 90 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 min. Após, a uma taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹ a temperatura foi elevada até 130 °C. Em seguida, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ a temperatura foi elevada até 320 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 min, totalizando 24,3 min de análise.

A ionização foi realizada no modo de impacto de elétrons (EI) com energia de colisão de 70 eV. As temperaturas da ‘interface’ e da fonte de íons foram de 290 °C e 230 °C, respectivamente. As análises foram realizadas no modo de Monitoramento de Reações Seleccionadas (SRM, do inglês *Selected Reaction Monitoring*) com argônio como gás de colisão (99,9999% de pureza). A operação do equipamento, coleta e tratamento de dados foram executados pelo ‘software’ GCMSsolution, versão 4.45 SP1 (Shimadzu, Japão). O tempo de retenção otimizado, as transições monitoradas e a energia de colisão são apresentadas na Tabela 9.

O método empregado foi previamente validado em estudo realizado por MARCOLIN et al. (2021), conforme as diretrizes do INMETRO e SANTE, quanto à avaliação de curvas analíticas, linearidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), exatidão (recuperação), precisão (repetibilidade e precisão intermediária) e efeito matriz (INMETRO, 2020; SANTE, 2019). O método apresentou exatidão entre 59 e 99% com precisão menor que 20%. Os valores de LOQ ficaram entre 1 e 10 µg kg⁻¹.

4.2.3 Acidez

A acidez livre foi medida conforme o método 962.19 (AOAC, 2005). A análise de acidez livre foi realizada por neutralização de 1g de mel diluído em 70 ml de água ultrapura com solução padronizada de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em volume suficiente para atingir o pH 8,5 com a ajuda de uma bureta e condutivímetro EC 215, marca Hanna Instruments). A acidez livre é a medida obtida da titulação com hidróxido de sódio até pH igual a 8,5. A acidez lactônica corresponde à acidez combinada que não é diretamente titulável sendo obtida pela adição de um excesso de hidróxido de sódio, que é titulado com Ácido Clorídrico até pH igual a 8,3 (titulação de retorno). A acidez total é a soma da acidez livre e da acidez lactônica (MOURA et al., 2017).

O valor da acidez livre foi expresso em mEq kg⁻¹ (OLIVEIRA; BENDINI, 2021) através da Equação 3:

$$\text{Acidez livre} = (v \times 0,932 \times 10) / m, \quad (3)$$

m = massa de mel

v = volume de NaOH titulado

0,932 = constante Biftalato

Tabela 9 - Tempo de retenção, transições monitoradas (m/z), energia de colisão (EC), Limite de quantificação (LOQ) do método e Limite Máximo de Resíduo (LMR)

Agrotóxicos	Temp o de retenção (min)	1ª Transição		2ª Transição		LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR MAPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR UE ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
		Transição	EC (V)	Transição	EC (V)			
Dichlorvos	3,865	109,0>79,0	8	185,0>93,0	14	5,0		
Mevinphos-1	5,499	127,0>109,0	12	192,0>127,0	12	1,0		
Ethoprophos	7,578	200,0>158,0	6	158,0>97,0	18	2,5		
Chlorpropham	7,731	127,1>65,0	22	213,1>171,1	6	1,0		50
Cadusafos	8,128	158,9>130,9	8	158,9>97,0	18	2,5		10
Phorate	8,209	260,0>75,0	8	231,0>129,0	24	2,5		10
alpha-BHC	8,310	180,9>144,9	16	218,9>182,9	8	1,0	10	10
Hexachlorobenzene	8,442	283,8>248,8	24	283,8>213,8	28	1,0		10
Dicloran	8,533	206,0>176,0	10	176,0>148,0	12	2,5		50
Atrazine	8,755	215,1>58,0	14	215,1>173,1	6	2,5		50
Atrazine-d5	8,755	205,0>105,0	10	205,0>127,0	5	1,0		
beta-BHC	8,826	180,9>144,9	16	218,9>182,9	8	2,5	10	10
gamma-BHC Lindane)	8,957	180,9>144,9	16	218,9>182,9	8	1,0	10	10
Pyrimethanil	9,208	198,1>183,1	14	198,1>118,1	28	1,0		50
Disulfoton	9,376	153,0>97,0	10	153,0>125,0	6	5,0	10	10

Agrotóxicos	Temp o de retenção (min)	1ª Transição		2ª Transição		LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR MAPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR UE ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
		Transição	EC (V)	Transição	EC (V)			
Etrimfos	9,573	181,1>153,1	10	292,1>181,1	8	2,5		
Pirimicarb	9,779	238,1>166,1	12	166,1>55,0	20	1,0	50	
Chlorpyrifos-methyl	10,201	285,9>93,0	22	287,9>93,0	22	2,5	20	10
Parathion-methyl	10,201	263,0>109,0	14	125,0>47,0	12	2,5	20	10
Heptachlor	10,335	271,8>236,9	20	273,8>238,9	16	2,5	10	10
Alachlor	10,354	188,1>160,1	10	188,1>132,1	18	2,5		10
Ametryn	10,354	227,1>185,1	6	227,1>58,0	14	10		
Prometryn	10,430	226,1>184,1	10	241,2>184,1	12	2,5		
Fenitrothion	10,726	277,0>260,0	6	277,0>109,1	14	2,5		10
Pirimiphos-methyl	10,755	290,1>125,0	22	290,1>233,1	12	2,5	50	50
Malathion	10,927	173,1>99,0	14	173,1>127,0	6	1,0		50
Aldrin	11,004	262,9>191,0	34	262,9>193,0	28	2,5	10	50
Metolachlor (S-Metolachlor)	11,051	162,1>133,1	16	238,1>162,1	12	1,0		50
Fenthion	11,090	278,0>109,0	20	278,0>169,0	14	2,5		10
Fenpropimorph	11,108	128,1>70,0	10	128,1>110,1	8	1,0		50

Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)	1ª Transição		2ª Transição		LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR MAPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR UE ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
		Transição	EC (V)	Transição	EC (V)			
Chlorpyrifos	11,136	196,9>168,9	14	313,9>257,9	14	2,5	20	10
Parathion	11,154	139,0>109,0	8	291,1>109,0	14	5,0	20	
Fosthiazate-1	11,458	195,0>103,0	10	195,0>60,0	22	5,0		
Fosthiazate-2	11,504	195,0>103,0	10	195,0>60,0	22	5,0		
Cyprodinil	11,605	224,1>208,1	16	224,1>197,1	22	1,0		50
(E)-Chlorfenvinphos	11,688	323,0>267,0	16	267,0>159,0	18	10		10
Pendimethalin	11,752	252,1>162,1	10	252,1>191,1	8	5,0		50
Penconazole	11,771	248,1>157,1	26	159,1>123,1	22	1,0		50
(Z)-Chlorfenvinphos	11,909	323,0>267,0	16	267,0>159,0	18	1,0		10
Fipronilb	11,945	366,9>212,9	30	368,9>214,9	30	2,5		5
Phenthoate	11,973	273,9>125,0	20	273,9>246,0	6	2,5		
Procymidone	12,089	283,0>96,0	10	285,0>96,0	10	2,5		50
trans-Chlordane	12,222	374,8>265,9	26	372,8>263,9	28	10		10
Methidathio	12,240	145,0>85,0	8	145,0>58,0	14	1,0		20
alpha-Endosulfa	12,470	194,9>160,0	8	194,9>125,0	24	7,5	10	10

Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)	1ª Transição		2ª Transição		LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR MAPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR UE ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
		Transição	EC	Transição	EC			
			(V)		(V)			
cis-Chlordane	12,505	374,8>265,9	26	372,8>263,9	28	2,5		10
Flutriafol	12,567	219,1>123,1	14	219,1>95,0	28	2,5		50
Hexaconazole	12,709	214,0>159,0	20	214,0>172,0	20	7,5		
Profenofos	12,824	338,9>268,9	18	336,9>266,9	14	2,5	20	50
Dieldrin	12,980	276,9>241,0	8	262,9>193,0	34	5,0		10
Myclobutanil	13,031	179,1>125,0	14	179,1>152,0	8	1,0		50
Flusilazole	13,082	233,1>165,1	14	206,1>151,1	16	2,5		50
Buprofezin	13,091	172,1>57,0	14	175,1>132,1	12	2,5		50
Bupirimate	13,142	273,1>108,1	16	273,1>193,1	8	2,5		50
Kresoxim-methyl	13,150	206,1>131,1	14	206,1>116,1	6	2,5		50
Fluazifop-P-butyl	13,329	282,1>91,0	18	282,1>238,1	18	1,0		
Endrin	13,346	262,9>191,0	30	262,9>193,0	28	7,5	10	10
Chlorfenapyr	13,380	247,1>227,0	16	139,0>102,0	12	10		
beta-Endosulfan	13,534	194,9>160,0	8	194,9>125,0	24	7,5		10
o,p'-DDT	13,721	235,0>165,0	24	237,0>165,0	28	2,5		50

Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)	1ª Transição		2ª Transição		LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR MAPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR UE ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
		Transição	EC	Transição	EC			
			(V)		(V)			
Ethion	13,755	153,0>97,0	14	230,9>129,0	24	2,5		10
Oxadixyl	13,755	163,1>132,1	8	132,1>117,1	18	1,0		10
Carbophenothion	14,140	157,0>45,0	18	341,9>157,0	14	2,5		
Benalaxyl	14,189	148,1>105,1	16	148,1>79,1	24	2,5		
Propiconazole-1	14,263	173,0>145,0	16	173,0>109,0	28	2,5		50
Trifloxystrobin	14,329	222,1>190,1	4	222,1>130,1	12	2,5		50
p,p'-DDT	14,337	235,0>165,0	24	237,0>165,0	28	2,5	10	50
Propiconazole-2	14,378	173,0>145,0	16	173,0>109,0	28	1,0		50
Epoxiconazole	14,905	192,0>138,0	14	192,0>111,0	26	2,5		50
Phosmet	15,221	160,0>77,0	24	160,0>133,0	14	1,0		50
Bromopropylate	15,260	340,9>182,9	18	340,9>184,9	20	1,0		10
Bifenthrin	15,292	181,1>166,1	12	181,1>179,1	12	1,0		50
Methoxychlor	15,378	227,1>169,1	24	227,1>212,1	14	1,0		
Fenpropathrin	15,416	181,1>152,1	22	265,1>210,1	12	1,0	10	
Fenazaquin	15,499	160,2>145,1	8	145,2>115,1	24	1,0		10

Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)	1ª Transição		2ª Transição		LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR MAPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR UE ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
		Transição	EC (V)	Transição	EC (V)			
		Fenamidone	15,507	238,1>103,1	22			
Phenothrin-1	15,659	123,1>81,0	8	183,1>153,1	14	10	10	50
Phenothrin-2	15,757	123,1>81,0	8	183,1>153,1	14	2,5	10	50
Mirex	16,144	271,8>236,8	18	273,8>238,8	18	1,0		
Acrinathrin-1	16,209	181,1>152,1	26	289,1>93,0	14	10		50
lambda-Cyhalothrin	16,253	181,1>152,1	24	163,1>91,0	22	5,0		50
Fenarimol	16,414	251,0>139,0	14	330,0>139,0	8	2,5		50
Acrinathrin-2	16,422	181,1>152,1	26	289,1>93,0	14	7,5		50
Pyrazophos	16,488	221,1>193,1	12	221,1>149,1	14	1,0		50
cis-Permethrine	16,966	183,1>153,1	14	183,1>168,1	14	2,5	20	
Spirodiclofen	16,995	312,0>109,0	20	312,0>259,0	12	7,5		50
trans-Permethrine	17,086	183,1>153,1	14	163,1>127,1	6	1,0	20	
Pyridaben	17,101	147,1>117,1	22	147,1>132,1	14	1,0		50
Fluquinconazole	17,192	340,0>298,0	20	340,0>313,0	14	2,5		50
Cyfluthrin-1	17,538	163,1>127,1	6	163,1>91,0	14	10	20	50

Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)	1ª Transição		2ª Transição		LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR MAPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LMR UE ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
		Transição	EC (V)	Transição	EC (V)			
Cyfluthrin-2	17,621	163,1>127,1	6	163,1>91,0	14	7,5	20	50
Cyfluthrin-3	17,703	163,1>127,1	6	163,1>91,0	14	7,5	20	50
Cyfluthrin-4	17,737	163,1>127,1	6	163,1>91,0	14	7,5	20	50
Cypermethrin-1	17,839	163,1>127,1	6	163,1>91,0	14	5,0		50
Boscalid	17,914	140,1>112,1	12	140,1>76,0	24	1,0		50
Cypermethrin-2	17,934	163,1>127,1	6	163,1>91,0	14	2,5		50
Cypermethrin-3	18,016	163,1>127,1	6	163,1>91,0	14	5,0		50
Cypermethrin-4	18,043	163,1>127,1	6	163,1>91,0	14	5,0		50
Fenvalerate-1	18,736	225,1>119,1	20	225,1>147,1	10	5,0		50
Deltamethrin-1 (Tralomethrin deg.-1)	19,587	180,9>151,9	22	252,9>93,0	20	7,5	20	50
Indoxacarb	19,839	218,0>203,0	10	264,0>176,0	14	5,0		50
Deltamethrin-2 (Tralomethrin deg.-2)	19,977	180,9>151,9	22	252,9>93,0	20	5,0	20	50
Azoxystrobin	19,809	344,1>329,1	16	388,1>345,1	18	2,5		50

4.2.4 pH

O pH foi determinado com utilização de pH-metro (modelo ph21, marca Hanna). Foi preparada uma solução de 10% (m v⁻¹), onde 7 g de amostra de mel foram solubilizadas em um béquer e diluídas com auxílio de 70 mL de água destilada.

Para solubilizar o mel e permitir uma perfeita medição utilizou-se barras magnéticas de teflon (3 x 5 mm) e agitador magnético marca Fisatom.

O valor de pH do mel alterna entre 3,4 e 6,1, com uma média de 3,9. No entanto, o pH não está diretamente relacionado com a acidez, devido à ação de tamponamento de ácidos e sais minerais encontrados no mel (RODRIGUEZ et al., 2004).

4.2.5 Umidade

A determinação de umidade do mel foi feita pelo método refratométrico de Chataway recomendado pela Legislação brasileira e pela AOAC, 2005 ou a norma ABNT NBR 15714-2 (MAPA, 2019). Este método consiste na determinação do índice de refração do mel a 20 °C, usando como referência a tabela de Chataway que converte o resultado para umidade (ZANUSSO, 2004).

A umidade (%) foi calculada por interpolação utilizando o índice de refração corrigido na temperatura de 20 °C. A correção do índice de refração foi feita levando em consideração a temperatura da amostra analisada, e foi adicionado o valor de 0,00023 ao índice de refração de cada grau de temperatura lido acima de 20 °C.

4.2.6 Cinzas

O teor de cinzas das amostras foi determinado realizando-se a calcinação de 2,5 g de mel em forno mufla marca Quimis a 500°C (com taxa de aquecimento de 5°C/min) por 6 h. Logo após foram retirados do forno e colocados no dessecador, até o peso constante (Brasil, 2000; FINCO et al., 2010).

4.2.7 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica foi determinada em solução aquosa de mel a 20% (m v⁻¹) com auxílio de condutivímetro Conductivity Meter EC215 da marca Hanna Instruments. Os

resultados obtidos foram expressos em mS cm^{-1} (AOAC, 2005). Para a medição primeiramente calibrou-se o condutivímetro com padrão $12,86 \text{ mS cm}^{-1}$ valor acima dos valores das medições esperadas para o mel nas faixas de $0,76$ a $0,80 \text{ mS cm}^{-1}$. O método empregado foi previamente validado em estudo realizado por Marcolin et al. (2021).

4.2.8 Determinação de hidroximetilfurfural (HMF)

Para as determinações de HMF, 1 g de amostra foi pesada em tubos graduados e o volume foi aferido a 10 mL com água ultrapura. As amostras foram analisadas em triplicata.

As determinações foram realizadas em um Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência (HPLC) constituído de uma bomba quaternária modelo Waters 600 associada ao Detector de Arranjo de Fotodiodos (PDA, do inglês *Photodiode Array Detector*) modelo Waters 2996 e um injetor modelo Rheodyne. O software empregado para aquisição e processamento de dados foi o Empower® PDA.

A coluna analítica Synergi 4 μm 80 Å (250 mm \times 4.6 mm d.i.) (Phenomenex) foi empregada na separação e um volume de injeção de 20 μL foi utilizado. A fase móvel foi composta por acetonitrila:água ultrapura (10:90, v/v) com uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, operando no modo isocrático e totalizando um tempo total de análise de 13 min. A identificação foi baseada no tempo de retenção e pela comparação do espectro de absorção dos picos de HMF na solução padrão com o espectro de absorção dos picos na amostra. Para a quantificação, o comprimento máximo de absorção de 284 nm foi empregado.

O limite de detecção instrumental foi de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ e o limite de quantificação de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Para a quantificação das amostras, uma curva analítica foi preparada pela diluição dos pontos da curva na fase móvel na concentração entre $0,05$ e 10 mg L^{-1} , e coeficiente de correlação maior que 0,99 foi obtido.

4.2.9 Sólidos Solúveis

As amostras de mel preparadas aplicadas diretamente no refratômetro com o auxílio de uma pipeta descartável a uma temperatura de 20°C (SILVA et al., 2003).

4.2.10 Açúcar Redutor e Açúcar Total

A extração consistiu em adicionar de 0,5 g de amostra em um tubo de polipropileno, seguido de três lavagens consecutivas com 5 mL de n-hexano; agitação em vortex por 1 min e centrifugação por 10 min a 3220×g após cada lavagem. Os sobrenadantes foram descartados. Cinco mL de etanol a 80% foram adicionados, seguidos de agitação em vortex por 1 min e centrifugação por 10 min a 3220×g. Por fim, o sobrenadante foi filtrado e seu volume foi completo para 10 mL com água destilada. A reação colorimétrica para açúcares redutores ocorreu colocando 50 µL extrato, 200 µL NaOH 1 mol L⁻¹ e 200 µL 3,5-DNS em um tubo de ensaio, seguido de banho-maria a 100 °C por 5 min, banho de gelo por 5 min. O volume do extrato foi ajustado para 2 mL com água destilada.

Para a determinação de açúcares redutores totais, 25 µL de extrato e 200 µL de HCl 1 mol L⁻¹ foram colocados em um tubo de ensaio, seguido de banho-maria por 20 min e banho de gelo por 5 min. Em seguida, 200 µL de NaOH 1 mol L⁻¹ e 200 µL de 3,5-DNS foram adicionados, seguido de incubação em banho-maria a 100 °C por 5 min e banho de gelo por 5 minutos. O volume foi completado para 2 mL com água destilada.

A quantificação foi realizada por um espectrofotômetro UV-Vis Q898U2M5 (Quimis, Diadema, Brasil) a 546 nm com um padrão curva de glicose (de 0,02 a 0,12 mg mL⁻¹). O Amido Total (TS) foi estimado pela reação de oxidação do complexo amido-iodo miniaturizado adaptado de (Garda- Buffon, Baraj e Badiale-Furlong, 2010). O extrato foi obtido por gelatinização de 0,3 g de amostra e cerca de 40 mL de água destilada a 80 °C por aproximadamente 10 minutos sob agitação constante. Após o resfriamento o extrato foi filtrado e adicionado a 50 mL. A reação colorimétrica consistiu em colocar 50 µL de extrato, 1935 µL de água destilada e 15 µL solução de iodo (0,3% I₂ em 3% KI) em um tubo de ensaio. A quantificação foi realizada por um espectrofotômetro UV-Vis modelo Q898U2M5 (Quimis, Diadema, Brasil) a 620 nm com curva padrão de amido (de 0,03 a 0,15 mg mL⁻¹) (BORBA et al., 2021).

4.2.11 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata. As análises estatísticas utilizadas compreenderam média e desvio padrão. Os resultados foram expressos em média ± o desvio padrão. Detalhes a respeito de metodologia empregada podem ser encontrados em (RODRIGUES; LEMMA, 2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

O fato de o mel, mesmo após a colheita, continuar sofrendo modificações físicas, químicas e organolépticas, gera a necessidade de produzi-lo em níveis elevados de qualidade, controlando todas as etapas de seu processamento, visando garantir um produto com excelente qualidade para o consumidor. O estudo da composição físico-química de méis proveniente de diferentes origens florais é um instrumento para a sua caracterização. A determinação de intervalos de variação para cada parâmetro analisado estabelece um padrão físico-químico do mel em questão. Para alguns parâmetros físico-químicos, não há valores estipulados pela legislação do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da Instrução Normativa nº11, de 20 de outubro de 2000 — Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Mel, fazendo necessário a comparação com outros estudos apresentados na Tabela 14.

5.1.1 Acidez livre, pH e umidade

A legislação brasileira (Brasil, 2000) não estabelece um valor máximo ou mínimo de pH, porém níveis muito elevados ou muito baixos de pH, podem favorecer o crescimento de microrganismos que interferem na qualidade do mel (VARGAS, 2006). A faixa de pH determinada nas amostras variou entre 3,40 e 4,76 (Tabela 10). As amostras 07 (mel de eucalipto) e 06 (mel de flores nativas), apresentaram valores mais altos quando comparados com as outras amostras. Valores de pH acima de 4,55 também foram encontrados em outros estudos (RODRIGUES et al., 2005) e alguns autores relacionam estes valores maiores devido à época da colheita.

O pH pode estar diretamente relacionado com a composição floral nas áreas de coleta e pelas condições de solos, visto que o mesmo poderá ser influenciado pelo pH do néctar (LUDWIG et al., 2020; RODRIGUES et al., 2005; SOUZA et al., 2021). Valores alterados no pH refletem na textura, na estabilidade e na vida de prateleira do mel, além de indicar processos fermentativos ou adulterações no produto (TERRAB et al., 2004).

Com relação à acidez, o maior valor foi de 48,85 mEq kg⁻¹, concordando com a legislação brasileira vigente (Brasil, 2000) que estabelece um máximo de 50 mEq kg⁻¹ (Tabela 10). Valores acima deste demonstram que o produto está com a qualidade comprometida devido ao possível desenvolvimento de bolores e leveduras.

Foi verificado que a amostra 1 (mel de flora de eucalipto e flores silvestres) possui uma maior concentração de ácidos livres do que outros méis (Tabela 10), e, conforme AJLOUNI; SUJIRAPINYOKUL (2010), isto se deve a influência do tipo floral na acidez total do mel. A acidez é uma propriedade que altera significativamente conforme o néctar do mel. O mel analisado é de origem multifloral, ou seja, não há um controle da fonte do néctar, explicando a variação dos valores de acidez entre as amostras (OKANEKU et al., 2020).

Tabela 10 - Média dos valores de pH, acidez (mEq kg⁻¹), umidade (%) nas amostras de méis de abelhas *Apis mellífera* em estudo

Amostras	pH	Acidez (mEq kg⁻¹)	Umidade (%)
1- Mel de flora de eucalipto e flores silvestres	4,34	48,85	21,5
2- Mel de flores nativas	4,52	37,08	18,4
3- Mel de flores nativas	4,34	43,14	19,5
4- Mel de flores nativas	3,40	29,42	18,7
5- Eucalipto	4,46	36,44	18,2
6- Mel de flora de eucalipto	4,76	38,42	19,1
7- Eucalipto	4,62	33,73	17,5
8-Mel de origem floral desconhecida	4,47	43,72	17,6
Valores máximos permitidos (Brasil, 2000)	n.e	50,00	20,00

n.e. - não estipulado

Os valores de umidade variam de 17,5 a 21,5%. A maioria das amostras apresentaram valores de umidade aceitáveis pela legislação brasileira que estabelece o máximo

de 20,0% de umidade (Brasil, 2000). Apenas a amostra 1, apresentou teor pouco acima (21,5%). Um alto teor de acidez no mel pode indicar um estado de fermentação, especialmente se a umidade da amostra for superior a 20%.

5.1.2 Cinzas e condutividade elétrica e HMF

Os valores de cinza nas amostras variaram entre 0,2% e 0,7% (Tabela 11). Pelo Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Mel (MAPA - Ministério da Agricultura e do Abastecimento), permite-se até 0,6% de cinzas na amostra de mel, qualificando-o ainda como mel para consumo. Considerando a legislação, com exceção da amostra 6 (0,65%), as outras apresentam valores considerados aceitáveis. De acordo com Pereira, (2010), o mel puro, quando processado corretamente, apresenta baixos teores de cinzas. Logo, quando há irregularidades no mel, como a presença de resíduos de tinta, insetos, pedaços de madeira e cera, é possível de se identificar por meio deste parâmetro. O baixo conteúdo de cinzas em algumas amostras pode ser característico de méis florais, e a ampla faixa de valores para cinzas pode indicar ainda não uniformidade nas técnicas de manejo e/ou colheita por parte dos produtores (FINOLA et al., 2007). O teor mineral do mel está diretamente relacionado com o tipo do solo e condições climáticas (MONTENEGRO, 2018) e verifica-se neste trabalho que, apesar de o mel ser oriundo de distintas regiões, deve haver, uma semelhança de solos, no que diz respeito à mineralização do mesmo.

A condutividade elétrica depende do conteúdo em cinzas e acidez do mel. É um bom critério para avaliar a origem botânica de méis monoflorais (BOGDANOV et al., 2004). No caso do mel as diferenças nos resultados podem estar relacionadas à fonte floral, ao meio ambiente, às condições de produção e ao processamento. Assim, o conhecimento somente do conteúdo de cinzas, sem os valores de condutividade e acidez, não permite a classificação dos méis quanto à origem (RICHTER et al., 2011).

Não há padrões definidos para condutividade elétrica na legislação brasileira atual, entretanto, este parâmetro é sugerido para compor os padrões internacionais para mel com limite máximo de $0,80 \text{ ms cm}^{-1}$ (BRASIL, 2000) com exceção para méis de medronheiro, erica, eucalipto, tília, torga ordinária, leptospermo e melaleuca, nos quais a condutividade elétrica apresenta uma variação considerável conforme Bogdanov et al. (2004), as amostras 5 e 7 apresentam valores de acima de $0,80 \text{ ms cm}^{-1}$, ambas de mel de flores nativas, com valores de 0,98 e $0,90 \text{ ms cm}^{-1}$ respectivamente.

Para o HMF nas amostras apresentam resultados entre 0,14 e 17,88 mg kg⁻¹ (Tabela 11). Esses valores são baixos quando comparados a outros estudos como o realizado por Gomes et al. (2010). No estudo os autores avaliaram cinco méis comerciais disponíveis no mercado português, e o menor valor obtido foi de 18 mg kg⁻¹.

Tabela 11 – Média dos valores de Cinzas (%), Condutividade Elétrica (ms cm⁻¹), Hidroximetilfurfural (mg L⁻¹) em méis de abelhas *Apis mellifera* em estudo

Amostras	Cinzas (%)	Condutividade Elétrica (ms cm ⁻¹)	Hidroximetilfurfural (mg kg ⁻¹)
1- Mel de flora de eucalipto e flores silvestres	0,5	0,76	3,00
2- Mel de flores nativas	0,2	0,81	2,60
3- Mel de flores nativas	0,5	0,68	17,88
4- Mel de flores nativas	0,6	0,54	0,14
5- Eucalipto	0,6	0,98	7,29
6- Mel de flora de eucalipto	0,7	0,73	2,29
7- Eucalipto	0,4	0,90	1,12
8- Mel de origem floral desconhecida	0,4	0,80	6,51
Valores máximos permitidos (Brasil, 2000)	0,6	n.e	60

n.e. - não estipulado

Tanto o local de origem como a espécie produtora do mel, podem causar diferenças nos teores de HMF. Além disso, as adulterações no mel empregando xarope de milho, de beterraba ou xarope invertido também influenciam em altos teores de HMF. O mel de abelha

possui naturalmente pequena quantidade de HMF o armazenamento prolongado à temperatura ambiente elevada, faz com que esse teor possa se elevar, alterando o valor nutricional do produto.

Os resultados encontrados indicam que as amostras de méis analisadas tinham pouco tempo de prateleira e não eram adulteradas, e, além disso, apresentaram valores conforme a legislação a qual estabelece o valor máximo de 60 mg kg⁻¹ (BRASIL, 2000).

5.1.3 Sólidos Solúveis, Açúcares redutores e Açúcares Redutores Totais

Os valores dos teores de açúcares redutores nas amostras de méis ficaram entre 49,1% à 60,3% os quais são menores que o mínimo permitido pela legislação que é de 65% (Tabela 12).

Error! Reference source not found. **Tabela 12** - Média dos valores de Sólidos Solúveis (%), Açúcares Redutores (%), Açúcares Redutores Totais (%) em méis de abelhas *Apis mellifera* em estudo

Amostras	Sólidos Solúveis (%)	Açúcares Redutores (%)	Açúcares Redutores Totais (%)
1- Mel de flora de eucalipto e flores silvestres	76,6	56,5	65,6
2- Mel de flores nativas	79,9	54,9	64,4
3- Mel de flores nativas	79,2	55,4	62,6
4- Mel de flores nativas	79,3	54,9	58,5
5- Eucalipto	80,3	49,1	57,8
6- Mel de flora de eucalipto	79,4	60,2	64,3
7- Eucalipto	79,7	60,0	60,6
8- Mel de origem floral desconhecida	79,2	60,3	60,5
Valores máximos permitidos (Brasil, 2000)	n.e.	min.65%	n.e.

n.e. - não estipulado

Essa variação na porcentagem de açúcares redutores pode ocorrer por diversos fatores, entre eles diferentes origens florais do néctar, colheita prematura do mel (visto que a sacarose não foi totalmente convertida em glicose e frutose) ou mesmo pela adulteração dos méis pela adição de açúcares não redutores entre outros compostos.

Para os valores de açúcares totais não existe um padrão estabelecido pela legislação brasileira e internacional. Os resultados para açúcares redutores totais neste trabalho variaram entre 57,8% à 65,6%.

No mel a quantidade de sólidos solúveis pode ser reproduzida com muita exatidão para os açúcares totais visto que a composição de mel em sólidos é basicamente de hidratos de carbono (GOIS et al., 2013). O teor de sólidos solúveis indica a quantidade, em gramas, dos sólidos que se encontram dissolvidos na água de um alimento (CAMPOS et al., 2010).

Os valores de sólidos solúveis encontrados nas análises variaram entre 76,6% a 80,3%, como se pode verificar na Tabela 12. De acordo Okaneku et al. (2020) o valor de sólidos solúveis não possui referência na legislação atual e em seu estudo de mel de abelha *Apis mellifera* os valores encontrados variam entre 78,13% a 78,73% (Tabela 14).

5.1.4 Determinação de resíduos de agrotóxicos

Na determinação de resíduos de agrotóxicos, foi detectado o inseticida lambda-cialotrina em 4 amostras. Os valores variaram entre 5,95 e 25,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ como pode ser detectado na Tabela 13.

Tabela 14- Média e Desvio padrão das concentrações do agrotóxico Lambda-Cialotrina nas amostras de mel de abelha *Apis mellifera*

Parâmetro	Amostra 3	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7
Média ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	5,95	17,48	6,43	25,3
Desvio padrão	0,08	1,09	0,38	1,04

Tabela 14 - Valores dos parâmetros físico-químicos em amostras de méis com suas respectivas referências

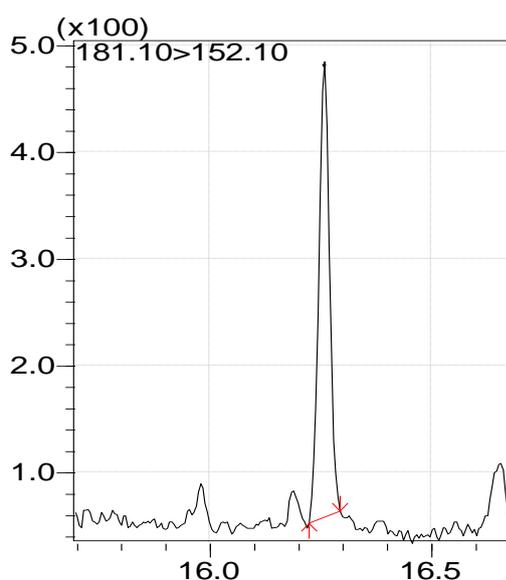
Amostras	Umidade (%)	HMF (mg kg⁻¹)	pH	Acidez (m.E.q.kg⁻¹)	Cinzas (%)	Sólidos Solúveis (%)	Açúcar Redutor (%)	Açúcares Totais (%)	Condutividade Elétrica (ms cm⁻¹)	Referência
5 amostras		18,00	4,30				67,70		0,53	GOMES et al., 2010
		94,00	3,90				73,70		0,39	
		20,00	4,20				71,40		0,40	
		32,00	4,00				71,00		0,19	
		76,00	3,70				71,80		0,31	
média		48,00	3,22				71,12		0,36	
média de 24 amostras	18,9		3,7	44,7	0,14		68,74		0,585	FINCO et al., 2010
3 amostras	20,27		3,47	37,14	0,45	78,13				OKANEKU et al., 2020
	19,80		3,74	21,88	1,21	78,63				
	19,67		3,70	36,47	0,48	78,76				
2 amostras	18,06	23,90	3,85	41,66	0,17					RODRIGUES et al., 2005
	18,76	20,70	4,61	35,00	0,20					
média de 13 amostras	18,17		3,80	28,69						ALBUQUERQUE et al., 2021
mel silvestre							72,60	75,20		KOMATSU et al., 2002
mel de eucalipto							72,30	74,90		
mel de laranjeira							74,60	76,60		
média de 04 amostras	15,00	11,68	3,19	15,74	0,34		73,60			ZANETTE, 2018
Legislação	Máx 20	Máx 60	-	Máx 50	0,6	-	Min 65	-	Min 0,8	

O limite máximo de resíduo (LMR) é quantidade máxima de resíduo de agrotóxico oficialmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada do agrotóxico numa fase específica, desde sua produção até o seu consumo, expresso em miligrama de resíduo por quilograma de alimento (mg/kg). A Figura 3 apresenta o cromatograma da amostra 7. Cujo a concentração média foi de $25,3 \mu\text{g kg}^{-1}$. Estando dentro do limite estabelecido pela legislação da união Européia, que é de $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ conforme Tabela 9. Os tempos de retenção foram de 16,263 para a amostra 3 e 16,259 para as amostras 5, 6 e 7 que correspondem ao tempo transcorrido desde o momento da injeção da amostra até que se tenha obtido o máximo do pico.

No Brasil a ANVISA (Art. 38 da Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 294, de 29 de julho de 2019) determina que a Ingestão Diária Aceitável (IDA) do Lambda - Cialotrina é de $0,05 \text{ mg kg}^{-1} \cdot \text{p.c.}$ (peso corporal) para cada indivíduo.

O consumo per capita de mel no Brasil situa-se entre os menores do mundo, em 2018 o consumo de mel no Brasil foi de $0,06 \text{ kg/pessoa/ano}$, enquanto em países como a Alemanha é superior a 1 kg/pessoa/ano e nos Estados Unidos, que é o principal destino do mel brasileiro, gira em torno de $0,6 \text{ kg/pessoa/ano}$ (VIDAL, 2021).

Figura 3 - Cromatograma da amostra 7 de mel de *Apis mellifera* onde foi detectado o inseticida Lambda-Cialotrina



A maior concentração de agrotóxico neste estudo foi de $25,3 \mu\text{g kg}^{-1}$. Para se obter os valores de EDI (Estimativa da Ingestão Diária) e $\%IDA_{(EDI)}$ vamos tomar como base para o cálculo que o consumo de um indivíduo é de $0,6 \text{ kg/pessoa/ano}$ o que equivale a $1,6 \text{ g}$ mel em

um dia, tendo o mesmo o peso corporal de 60 kg, O valor de IDA do Lambda -Cialotrina, que é de 0,05 mg kg⁻¹. p.c. (peso corporal) para cada indivíduo.

Cálculo da EDI:

$$EDI = (CM \times IDM) / 60 \text{ kg}$$

$$EDI = (0,0253 \text{ mg kg}^{-1} \times 0,00166 \text{ kg dia}) / 60 \text{ kg}$$

$$EDI = 6,9 \times 10^{-7} \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.c./ dia}$$

Cálculo da %IDA_(EDI):

$$\%IDA_{(EDI)} = (EDI \times 100) / IDA \times PC$$

$$\%IDA = 6,9 \times 10^{-7} \times 100 / 0,05 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.c.} \times 60 \text{ kg}$$

$$\%IDA = 2,3 \times 10^{-5}$$

Condição 1: O Valor de Estimativa da Ingestão Diária do agrotóxico é menor que a Ingestão Diária Aceitável

$$EDI < IDA$$

$$6,9 \times 10^{-7} \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.c.} \leq 0,05 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.c.}$$

Condição 2: A Porcentagem da Ingestão Diária Aceitável (IDA) foi menor que 100%

$$\%IDA_{(EDI)} < 100\%$$

$$2,3 \times 10^{-5} < 100 \%$$

Os valores obtidos pelos cálculos demonstram que o mel não oferece risco a saúde nas quantidades consumidas concluindo que o mesmo é seguro para o consumo garantindo a segurança alimentar.

O Lambda-Cialotrina é um piretróide do tipo II, empregado como inseticida para exterminar baratas, cupins, moscas, mosquitos, mosquito da dengue (*Aedes aegypti*), pulgas, percevejos, carrapatos, escorpiões, aranhas, formiga, é utilizado nas culturas do abacaxi, abobrinha, alface, arroz, batata, berinjela, café, cana-de-açúcar, citros, feijão-vagem, fumo, maçã, mamão, melancia, melão, morango, pepino, pêssego, pimentão, repolho, tomate e uva, algodão, amendoim, cebola, couve, milho, trigo, soja (ANVISA, 2019; AGROFIT, 2021; AGROLINK, 2020)

Os resultados deste estudo mostram que o inseticida Lambda - Cialotrina foi encontrado em quatro amostras de méis que provavelmente tem sido usado em tais culturas

próximas às melgueiras já que não é possível afirmar com total certeza, pois os méis foram comprados nas feiras impossibilitando saber qual a cultura mais próxima do local da mesma.

Os méis para a análise foram adquiridos nas cidades de Rio Grande e Pelotas, mas também são provenientes da região do Taim (Santa Vitória do Palmar), da Cidade de Bagé e Canguçu, todas no Rio Grande do Sul. A agricultura de Santa Vitória do Palmar está baseada nos cultivos de melancia, batata-doce e em menor escala o arroz. As principais culturas do município de Rio Grande são o arroz, soja, milho e cebola. A cidade de Pelotas produz soja, arroz, milho, pêssego e fumo. Já a Cidade de Canguçu possui três principais culturas fumo, pêssego e feijão e a cidade de Bagé produz melancia, arroz e soja (SEBRAE, 2020).

Foi possível constatar que a contaminação das áreas vizinhas ao apiário determinou o tipo e a concentração do agrotóxico encontrado nas amostras de mel estudados. Este estudo mostra o potencial do mel como bioindicador, podendo ser aplicado a qualquer outra região e fontes de poluição.

E, embora os valores encontrados estejam abaixo do LMR estabelecido pela legislação, a ocorrência deste composto serve de alerta pois em estudos publicados, o inseticida lambda-cialotrina apresentou toxicidade para abelhas causando danos no intestino médio, glândulas hipofaríngeas e cérebro, podendo afetar aspectos fisiológicos e comportamentais destes insetos (CASTRO, 2019). Ainda, ensaios laboratoriais demonstraram que os piretróides são muito tóxicos para peixes, abelhas e artrópodes aquáticos, tais como lagostas e camarões. A ação dos piretróides no organismo dos insetos se baseia na extensão da abertura dos canais de sódio, pequenos orifícios pelos quais os íons de sódio são transportados até os neurônios (axônios) e causar a excitação, o piretróide imobiliza e mata os insetos. Dessa forma, podem agir em outras espécies expostas acidentalmente durante a aplicação de produto ou ingestão de alimentos contaminados (BOVI, 2013).

6 CONCLUSÃO

As Amostras de méis de abelha adquiridas no comércio das cidades de Pelotas e Rio Grande foram caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas e a ocorrência de agrotóxicos. A amostra 1 tem o valor de umidade acima do estipulado pela legislação. As amostras 3 e 5 estão com todos os parâmetros físico-químicos conforme a Legislação, mas apresentam concentração de resíduo do agrotóxico Lambda – Cialotrina. A amostra 6 contém resíduo do agrotóxico Lambda – Cialotrina e possui pH e acidez acima dos parâmetros estipulado pela legislação. A amostra 7 possui concentração de resíduo do agrotóxico e pH acima dos parâmetros da legislação. Somente as amostras 2 e 8 de Pelotas e a amostra 4 de Bagé estão com os parâmetros conforme o estipulado pela Legislação brasileira. O trabalho contribuiu para a geração de dados para a garantia da segurança alimentar.

7 RESÍDUOS GERADOS E DESTINO

Todos os resíduos gerados durante a execução deste estudo foram destinados de acordo com a sua classificação, com base no Plano de Gerenciamento de Resíduos Químicos e Perigosos (PGRQP) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), sendo recolhidos e destinados ao tratamento adequado.

8 REFERÊNCIAS

ABRASCO. Associação Brasileira de Saúde Coletiva. (**Dossiê ABRASCO, 2015**). **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**.

AGROFIT. **Sistema de Agrotóxico Fitossanitário/Consulta Aberta (MAPA)**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 11 de jun. de 2022.

AGROLINK. **Todos Agrotóxicos do Brasil para controlar pragas e doenças em sua lavoura**. Disponível em: <<https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/busca-simples-produto>>. Acesso em: 11 de jun. de 2022.

AJLOUNI, S.; SUJIRAPINYOKUL, P. Teor de Hidroximetilfurfuraldeído e Amilase em Mel Australiano. **Food Chemistry**, v. 119, p. 1000–1005, 2010.

ALBUQUERQUE, J. C. G.; SOBRINHO, M. E.; LINS, T.C. L. Análise da qualidade do mel de abelha comercializado com e sem inspeção na região de Brasília-DF, Brasil. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 42, n. 1, p. 71-80, 2021.

ALVES, R. M. O.; CARVALHO, C. A. L.; SOUZA, B. A.; SODRÉ, G. S.; MARCHINI, L. C. Características físico-químicas de amostras de mel de *Melipona mandacaia* Smith (Hymenoptera: Apidae). **Food Science and Technology**, v. 25, n. 4, p. 644-650, 2005.

ALVIM, C. N. O mel e suas características. **Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária**, Garça, SP, n. 3, 2004.

ALVES, L. M. G. **Otimização, validação e aplicação da extração líquido-líquido com purificação em baixa temperatura de DDT em amostras de mel por CLAE-DAD. 2021. 65 p.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2021.

AMARAL, L. M. S., **Análise crítica dos valores de ingestão diária aceitável estabelecidos para praguicidas no Brasil, em relação às agências internacionais e à agência de proteção ambiental americana, e suas implicações na avaliação do risco**, Dissertação (Mestrado em Toxicologia e Análises Toxicológicas) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J. QuEChERS: A modern sample preparation method for pesticide multiresidue determination in food by chromatographic methods coupled to Mass spectrometry. **Journal of AOAC International**, v. 86, p. 412- 431, 2003

ANJOS, J. Sou. **Perfil dos consumidores de mel no Município de Chapadinha-MA**. Monografia (Curso de Zootecnia) - Universidade Federal do Maranhão Centro de Ciências Agrárias e Ambientais do, 2018

ANTUNES, C. S. V. **Análise do setor da apicultura: o mel**. Dissertação (Mestrado em economia industrial e da empresa) –Universidade do Minho, Portugal. 2018

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias de Agrotóxicos. 2019**. Disponível em: <<http://antigo.anvisa.gov.br/registros-e->

autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos>. Acesso em: 11 de jun. de 2022.

ANVISA. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. **Requisitos mínimos para a validação de métodos bioanalíticos - Resolução - RDC Nº 27, de 17 de maio de 2012.**

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Method 969.38. 21 st ed. 2005.**

ARIAS, J. L. O. **Determinação de Conservantes em Alimentos processados empregando QuEChERS, SILLME e HPLC-UV: Estudo de Métodos e Estimativa da Ingestão Diária.** Tese (Doutorado em Química Tecnológica e Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande, RS. 2019.

BARROS, F. B.; LEANDRO, C. S.; SANTOS, J. R. P.; AZEVEDO, F. R.; CÂNDIDO, E. L. Agrotóxicos comercializados no Brasil com potencial carcinogênico para humanos. **Saúde (Santa Maria)**, v. 47, n. 1, 2021.

BEHENCK, F. M. **Construção de Cenários para a Exportação de Mel Apícola do Brasil: uma abordagem qualitativa.** Trabalho de Conclusão de Curso (Agronomia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019.

BERA, A.; MURADIAN, L. B. A. Propriedades físico-químicas de amostras comerciais de mel com própolis do estado de São Paulo, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 49–52, 2007.

BEZERRA, D. S. S. Desenvolvimento de método analítico para determinação de resíduos de pesticidas em mel de abelhas *Apis mellífera*. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

BORBA, V. S.; SILVEIRA, C. O.; ALVES, J. B.; GRUPELLI, V. M.; FURLONG, E. B. Desenho experimental aplicado no cozimento de massas de sêmola para aumentar a formação de amido resistente. **LWT**, v. 138, p. 110708, 2021.

BORGES, M. S.; PERES, F. I. G.; OLIVEIRA, D. M.; SILVA, A. A. B.; HORI, J. I. Utilização do mel como terapia complementar: Uma revisão sobre as propriedades biológicas associadas ao mel. **Brazilian Applied Science Review**, v. 5, n. 2, p. 1027-1045, 2021.

BOTELHO, A. S. **Qualidade do Mel de abelha *Apis mellífera* Africanizadas Instaladas em Caixas Molelo Langstroth de isopor e de madeira.** Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - Universidade Estadual de Maringá. 2020.

BOVI, T. S. **Toxicidade de inseticidas para abelhas *Apis mellífera* L.** 2013. vii, 55 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia de Botucatu, 2013.

BRASIL. ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. **Art. 38 da Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 294, de 29 de julho de 2019.**

BRASIL. Brasília. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2015.**

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 15714-2. Apicultura – mel. Parte 2: Determinação da umidade pelo método refratométrico.** Rio de Janeiro: ABNT, 2009b.

BRASIL. Agência nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA) relatório complementar relativo à segunda etapa das análises de amostras coletadas em 2012.** Brasília, outubro de 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução Normativa nº 9 de 30 de março de 2007.** Programas de Controle de Resíduos e Contaminantes em Carne (Bovina, Aves, Suína e Equina), Leite, Mel, Ovos e Pescado do exercício de 2007. Diário Oficial da União Brasília 04/04/2007 Seção 1, p. 7, 2007. Disponível em: < http://www3.servicos.ms.gov.br/iagro_ged/pdf/1001_GED.pdf>. Acesso em: 15 de março de 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução Normativa 11, de 20 de outubro de 2000.** Regulamento técnico de identidade e qualidade do mel.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução Normativa nº 54, de 18 de novembro de 2013.** Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/vigilancia-agropecuaria/animais-estimacao/arquivos/in-542013.pdf>>. Acesso em: 12 de fev. de 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução Normativa nº 42, de 16 de dezembro de 2010.**

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução Normativa nº 42, de 20 de dezembro de 1999.** Plano Nacional de Resíduos em produtos de origem animal. Diário Oficial da República Federativa do Brasil.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Manual de coleta do PNCRC.** Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: Mapa/ACS, 2011. 48 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários.** Brasília. MAPA/ACS, 2011. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/lfd/a/arquivos-publicacoes-laboratorio/guia-de-validacao-controle-de-qualidade-analitica.pdf>>. Acesso em: 2 de jun. de 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Manual de métodos oficiais para análise de alimentos de origem animal. Método 3.21 Umidade em Mel.** Secretaria de Defesa Agropecuária. 2ª edição. Brasília, 2019.

BOGDANOV, S.; RUOFF, K.; ODDO, L. P. Métodos físico-químicos para caracterização de méis uniflorais: Uma Revisão. *Apidologie*, v. 35, n. Supl. 1, pág. S4-S17, 2004.

BRONZE, A. P. C. **O noticiário do desmatamento e das queimadas na Floresta Amazônica: Análise da cobertura noticiosa e das fontes de informação na Folha de São Paulo.** Dissertação (Mestrado em Ciências da Comunicação) - Faculdade de Letras da Universidade do Porto. Portugal. 2021.

CABRAL, D. N. S.; OLIVEIRA, B. C. E. P. D. Impactos dos Contaminantes do mel na cadeia produtiva. **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**, v. 2, n. 4, p. 13-30, 2021.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. S. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**, v. 34, p. 529-537, 2000.

CAMPOS, F. S.; GOIS, G. C.; CARNEIRO, G. G.; RODRIGUES, A. E.; SILVA, E. O. Qualidade microbiológica do mel de abelhas *Melipona scutellaris*. **PUBVET**, Londrina, V. 4, N. 9, Ed. 114, Art. 769, 2010. Disponível em: < file:///D:/Arquivos/Downloads/qualidade-microbioloacutegica-do-mel-d.pdf>. Acesso em: 20 de março de 2022.

CALLOU, S. M. S. **Uma Revisão sobre toxicidade de inseticidas a abelha *Apis melífera* (Hymenoptera: apidae)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) – Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2021. Disponível em: < http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/19927>. Acesso em: 03 de abr. de 2022.

CASTRO, M. B. A. **Efeitos citotóxicos no intestino médio, glândulas hipofaríngeas e cérebro de operárias da abelha *Apis melífera* expostas a concentrações subletais crônicas do inseticida lambda- cialotrina**. 2019. 31 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Estrutural) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2019.

CASTRO, L.O.; SANTOS, C. C.; REBELO, T. R. L.; LOPES, J. A. C., VIANA, A. F. S., ABREU, A. S., MOREIRA, D. K. T.; SILVA, B. A. (2022). Determinação das propriedades físico-químicas e constituição melissopalínológica do mel de *Melipona (Michmelia) paraensis* Ducke (Jandaíra) originário de Mojuí dos Campos – PA. **Brazilian Journal of Development**, Volume 8, No.4, 2022.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O Estado da Arte da Cromatografia associada à Espectrometria de Massas acoplada à Espectrometria de Massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 3, 623-636, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v31n3/a30v31n3.pdf>. Acesso em: 10 de jan. 2022

CISCATO, C. H. P.; GEBARA, A. B. Avaliação de resíduos de pesticidas na dieta brasileira, período de 2001 a 2010. **Hig. aliment**, p. 110-14, 2017.

COMISSÃO CODEX ALIMENTARIUS. **Official methods of analysis**. v. 3, n. 2, p. 15-39, 1990. Disponível em: < https://www.fao.org/3/ca2329en/ca2329en.pdf>. Acesso em: 03 de fev. 2022.

COMISSÃO CODEX ALIMENTARIUS. **Codex Standard for Honey**, n. 12, p. 1-8, 2001. Disponível em: < file:///D:/Arquivos/Downloads/cxs_012e%20(4).pdf >. Acesso em: 19 de abr. de 2022.

COMISSÃO EUROPEIA. **Managing food contaminants: how the EU ensures that our food is safe, 2008**. Disponível em:<http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/fs_contaminants_final_web_en.pdf>. Acesso em: 12 de março de 2022.

CORADIN, L.; SIMINSKI, A.; REIS, A. **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro – Região Sul**. Brasília: MMA, 2011. Disponível em: < https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/biodiversidade/fauna-e-flora/Regiao_Sul.pdf>. Acesso em: 28 de nov. de 2022.

COSTA, A. C. de O.; SANTOS, A. C.; SILVA, B.; BILUCA, F. C.; BRAGHINI, F.; BERGAMO, G.; CELLA, I.; SATLER, J. A. G.; GONZAGA, L. V.; FARIAS, M.; FRUAHAUF, M.; CUNHA, R. D.; SERAGLIO, S. K. T. (2020). Qualidade do mel de abelhas *Apis mellífera*: Boas práticas de produção e extração. **Boletim Didático**, n. 148, 2020.

CUNHA, Fernando da. **Mel de *Apis mellifera* como bioindicador de resíduos de pesticidas**. 61 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2016.

ESCUREDO, O.; SEIJO, M C. “Mel: Composição Química, Estabilidade e Autenticidade.” **Foods** (Basileia, Suíça) vol. 8,11 577, 15 de novembro de 2019. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/2304-8158/8/11/577>>. Acesso em: 23 de mar. 2022.

FARIAS, R. A.; LIBERATO, M. C. T. C.; TARGINO, K. O.; NASCIMENTO, A. B.; SALES, K. L. S.; BARBOSA, K. L.; BRITO, F. S.; CAVALCANTE, V. G. Análise do Potencial das Propriedades Físicas e Químicas em Méis de *Apis mellífera* provenientes do Estado do Ceará: Uma avaliação de qualidade. **Braz. J. of Develop.** v.6, n.8, p.62234-62246, 2020.

FERREIRA, V. B.; SILVA; T. T. C.; GARCIA, S. R. M. C.; SRUR, A. U. O. S. Estimativa de ingestão de agrotóxicos organofosforados pelo consumo de frutas e hortaliças. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 26, p. 216-221, 2018.

FINCO, F. D. B. A.; MOURA, L. L.; SILVA, I. G. Physical and chemical properties of *Apis mellífera* L. hone. **Food Science and Technology**, v. 30, n. 3, p. 706-712, 2010.

FINOLA, M. S.; LASAGNO, M. C.; MARIOLI, J. M. Caracterização microbiológica e química de méis da Argentina central. **Química dos alimentos**, v. 100, n. 4, pág. 1649-1653, 2007.

FONTANA, M. E. Z. **Validação de método multirresidual e monitoramento de resíduos de agrotóxicos por GC- μ ECD em méis do estado do Rio Grande do Sul**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2019.

FONSECA, V. L. I.; SILVA, P. N. As abelhas, os serviços ecossistêmicos e o Código Florestal Brasileiro. **Biota Neotropica**, v. 10, p. 59-62, 2010.

GALHARDO, D.; GARCIA, R. C.; SCHNEIDER, C. R.; BRAGA; G. C.; CHAMBÓ, E. D.; FRANÇA, D. L. B.; STRÖHER, S. M. Propriedades físico-químicas, bioativas e antioxidantes do mel de *Apis mellífera* L. do oeste do Paraná, Sul do Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 41, p. 247-253, 2020.

GOMES, S.; DIAS; L. G; MOREIRA, L. L; RODRIGUES, P.; ESTEVINHO, L. Propriedades físico-químicas, microbiológicas e antimicrobianas de méis comerciais de Portugal. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 2, pág. 544-548, 2010.

GOMES, V. V.; DOURADO, G. S.; COSTA, S. C.; LIMA, A. K. O.; SILVA, D. S.; BANDEIRA, A. M. P.; VASCONCELOS, A. A.; TAUBE, P. S. Avaliação da qualidade do mel comercializado no oeste do Pará, Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 815-826, 2017..

GOIS, G. C., LIMA, C. A. B.; SILVA, L. T., RODRIGUES, A. E. Composição do mel de *Apis mellifera*: Requisitos de qualidade. **Acta Veterinaria Brasilica**, v. 7, n. 2, p. 137-147, 2013.

GONÇALVES, R. B.; MELO, G. A.R. A comunidade de abelhas (Hymenoptera, Apidae sl) em uma área restrita de campo natural no Parque Estadual de Vila Velha, Paraná: diversidade, fenologia e fontes florais de alimento. **Revista Brasileira de Entomologia**, v. 49, p. 557-571, 2005.

GOUVEIA, C. **Caracterização e legislação brasileira para o mel**. Fundação Brasileira de Assistência (LBA). 2019.

GUINTEHER, L; P. A. **Análise de resíduo de pesticidas em amostras de mel da região de São Carlos-SP**. Dissertação (Curso de Química) -Instituto de Química de São Paulo, SP, 2021.

IAL. Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos - 4ª Edição 1ª Edição Digital. Determinação eletrométrica do pH pag. 104**.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Perfil Ambiental Lambda-Cialotrina CAS 91465-08-06**.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Efeitos dos agrotóxicos sobre as abelhas silvestres no Brasil**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/livros/efeitosdosagrotoxicossobreabelhassilvestresnobrasil.pdf>>. Acesso em: 18 de jan. 2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Comunicado-Tecnico-CNA-ed-30_2021**. (n.d.). Disponível em: <https://cnabrazil.org.br/storage/arquivos/Comunicado-Tecnico-CNA-ed-30_2021.pdf>. Acesso em: 26 de abr. de 2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geográfica e Estatística. **Biomass e sistema costeiro-marinho do Brasil**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/geociencias/informacoes-ambientais/estudos-ambientais/15842-biomass.html?=&t=publicacoes>>. Acesso em: 23 abr. de 2022.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **DOQ-CGRE-008 de 2011. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**.

IMA, I. A.; SOUZA, C. F.; ALVES, L. R. P.; TULINI, F. L.; MAMEDE, A. M. G. N.; SOUZA, D. M.; SANTANA, A. C. B. A. Análises de amostras de mel comercializados em feiras-livres da cidade de Barreiras-Bahia. **Conjecturas**, v. 21, n. 6, p. 427-442, 2021.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **DOQ-CGRE-008**. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Revisão 3. Rio de Janeiro: INMETRO, 2016. 20p.

ITO, É. H. **Minerais em méis de abelhas *Apis mellífera* produzidos na região do Pólo Cuesta, estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Botucatu, 2012.

KERBER, K. **Metodologia de extração, taxa de infestação e controle de *Varroa destructor* (Anderson & Trueman, 2000) (acarí: varroidae) com ácido oxálico em apiários no sul do Brasil**, 62 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2018.

KOMATSU, S. S.; MARCHINI, L. C.; MORETI, A. C. Análises físico-químicas de amostras de méis de flores silvestres, de eucalipto e de laranjeira, produzidos por *Apis mellífera* L., 1758 (Hymenoptera, Apidae) no Estado de São Paulo. 2. Conteúdo de açúcares e de proteína. **Food Science and Technology**, v. 22, n. 2, p. 143-146, 2002.

KROLOW, A. R., Wolff, L. F., Ferri, N. M. L., Saalfeld, M. H., & Maciel, R. C. Qualidade do mel gerado em apiários da região Sul do Rio Grande do Sul. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2017.

LANÇAS; F. M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”? **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 2, 2009.

LANDAU, E. C. **Variação geográfica da apicultura (*Apis mellífera*, Apidae)**. Embrapa Milho e Sorgo. Capítulo em livro científico (ALICE), 2020.

LENGLER, L.; LAGO, A.; CORONEL, D. A. A organização associativa no setor apícola: contribuições e potencialidades. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 9, n. 2, p. 151-163, 2007.

LOPES, A. E. P. **Caracterização Físico-Química e Atividade Antioxidante do Mel da Abelha Jataí (*Tetragonisca angustula*) proveniente de diferentes regiões do Estado do Paraná**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, PR, 2019.

LOPES I. S.; ZONARO L. D.; CALVALCANTE M.; SANTOS T. C.; SILVA P. M.; LEGENDRE A. O.; TALMON J. L. B. **Agrotóxicos: a Ameaça De Extinção Das Abelhas No Brasil**. Programa Educativo e Social JC na Escola: Ciência Alimentando o Brasil, p. 95–110, 2011.

LUDWIG, D.; WOLLMUTH, G. P.; FLORIANO, V. A.; ROCHA, D. F. L.; OLIVEIRA, M. S.; MARQUES, M. S. Mel colonial: parâmetros de qualidade. **Braz. J. of Develop.**, v.6, n.11, p. 92312-92323, nov. 2020.

MARCOLIN, L. C.; LIMA, L. R.; ARIAS, J. L.O.; et al. Meliponinae and *Apis mellífera* honey in southern Brazil: Physicochemical characterization and determination of pesticides. **Food Chemistry**, v. 363, n. May, p. 130175, 2021.

MELO, Z. F. N.; DUARTE, M. E. M; MATA, M.E.R.M.C. Estudo das Alterações do Hidroximetilfurfural e da Atividade Diastásica em méis de abelha em diferentes condições de armazenamento. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.5, n.1, p.89-99, 2003.

MELO, A. A. M; ALMEIDA-MURADIAN, L. B. D.; SANCHO, M. T.; PASCUALMATÉ, A. Composition and properties of *Apis mellifera* honey: A review. **Journal of Apicultural Research**, v. 57, n. 1, p. 5-37, 2018.

MIZUTANI, G. S. Y. **Análise de agrotóxicos em alimentos vegetais com alto teor de proteínas via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas TANDEM GC-MS/MS**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de pesquisa Energética e Nucleares, São Paulo, SP, 2021.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. **Mapa de cobertura vegetal dos Biomas Brasileiros, 2016**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 23 abr. de 2022.

MODEL, K. J. **Resíduos de pesticidas em mel de *Apis mellifera* produzidos na microregião de Toledo-Paraná**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2021.

MONIRUZZAMAN, M. et al. Propriedades físico-químicas e antioxidantes de méis da Malásia produzidos por *Apis cerana*, *Apis dorsata* e *Apis mellifera*. **BMC Medicina Complementar e Alternativa**, v. 13, n. 1, pág. 1-12, 2013.

MOREIRA, R. F. A.; MARIA, C. A. B. Glicídios no mel. **Química Nova**, v. 24, p. 516-525, 2001.

MONTENEGRO, H. R. **Comparação das características físico-químicas e antioxidantes do mel de *Tetragonisca angustula* (Latreille, 1811) coletado nos estados do Paraná e Rondônia**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, PR, 2018.

MORRO, F. G. **Avaliação de agrotóxicos em amostras de solo e de morango de sistemas de produção agrícola convencional e agroecológico**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2021.

MOURA, Luciane de Ramos; SANCHES, Ivana Souza; TESCH, Mônica Fernanda Teixeira; ARMESTO, Cecília; SOUZA, Leoní, Adriana de. Análises Físico – Químicas de diferentes méis produzidos e comercializados no Brasil. **Revista Gestão em Foco**. 2017.

MÜHLEN, C. V.; LANÇAS, F. M. Cromatografia unificada. **Química Nova**, v. 27, p. 747-753, 2004.

NASCIMENTO, A. L. de G.; BENEVIDES, R. G. Relação entre cores e atividade antibacteriana do mel da Bahia. **SITIENTIBUS série Ciências Biológicas**, v. 21, 2021.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; BARBOSA, P. G. A.; SILVA, V. P. A. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. Imprensa Universitária, Noções básicas de cromatografia. **Biológico**, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2018.

NETO, I. F et al. Uma breve Revisão sobre a utilização de abelhas como bioindicadores de contaminação ambiental: Ênfase na *Apis mellifera* L. **Revista Semiárido De Visu**, v. 9, n. 3, p. 204-210, 2021.

NEVES, G. A. O.; JUNIOR, E. D. S.; NASCIMENTO, A. S. Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Mel e Análise Palinológica. **Educação Ambiental em Ação**, v. 18, n. 69, 2019.

NOTARI, L. M. M.; MALINVERNO, E.; ALVES, M. K. Análise Físico-Química e de Rotulagem de Méis consumidos na cidade de Caxias do Sul–RS. **Uningá Review Journal**, v. 35, p. eRUR3603-eRUR3603, 2020.

NUNES, I. S. S.; LEÃO, A. M. G. S.; LELIS, L.F.; CUNHA, M. C. M.; CHOW, F. C. **Influência das técnicas de colheita e armazenamento na qualidade do mel de *Apis mellifera***. EXTENSÃO PUC MINAS: reconfiguração dos saberes, fazeres e querer, p. 72, 2020.

OLIVEIRA, N. D. Jesus; BENDINI, J. N. Caracterização Polínica e Físico-Química do Mel da Aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Allemão-Anacardiaceae), produzido no Estado do Piauí, Brasil. **Archives of Veterinary Science**, v. 26, n. 1, 2021.

OMS-ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE et al. **Avaliação toxicológica de certos resíduos de medicamentos veterinários em alimentos: elaborado pela 85ª reunião do Comitê Conjunto FAO/OMS de Especialistas em Aditivos Alimentares (JECFA)**. 2020.

OKANEKU, B. M.; SOUZA, A. Q. L.; ARAÚJO, D. L.; ALVES, T. C. L.; CARDOSO, D. N. P.; SANTOS, W. G. Análise físico-química e microbiológica do mel de abelhas africanizadas (*Apis mellifera*). **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n. 4, p.18607 – 18620, apr. 2020.

ORSO, D.; FLORIANO, L.; RIBEIRO, L. C.; BANDEIRA, N. M. G.; PRESTES, O. D. P.; ZANELLA, R. Simultaneous determination of multiclass pesticides and antibiotics in honey samples based on ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food analytical methods**, v. 9, n. 6, p. 1638-1653, 2016.ORSO, D. **Determinação de resíduos de agrotóxicos em um método mais eficiente QuEChERS modificado e GC-ECD**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2011.

OURIQUE, G. A. F. **Princípios básicos de qualidade e beneficiamento do mel de abelha no Brasil**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, RS, 2021.

PEREIRA, A. R. Espécies de plantas nativas brasileiras com potencial de fitorremediação de metais: Uma Revisão de literatura. 2022. 37 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

PEREIRA LL. **Análise físico-química de amostras de méis de *Apis mellifera* e meliponíneos**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2010.

PEREIRA, F.; SILVEIRA, E. H. A.; BAIROS, W. M.; LEITAO, A. M. Caracterização Físico-química de Mel de Diferentes Floradas. **Anais do 9º Salão Internacional de ensino, Pesquisa e Extensão** – SIEPE da Universidade Federal do Pampa Santana do Livramento, novembro, 2017.

PEREIRA, M. K. L. **Qualidade físico-química e microbiológica de méis de abelha *apis melífera* produzidos no estado da Paraíba: Uma Revisão**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal da Paraíba, PB, 2020.

PERES, T. B. Palestra sobre noções básicas de Cromatografia. **O Biológico**, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002.

PERIN, M. **Avaliação quantitativa de fármacos, agrotóxicos e metais/metaloídes, e análise qualitativa de compostos suspeitos no Lago Guaíba: uma abordagem espacial e temporal**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2021.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 32, p. 987-995, 2009.

PIRES, A. P.; SILVA, S. M. P. C.; PACHECO, A.; et al. Perfil físico-químico de méis de diferentes espécies de abelhas sem ferrão do oeste do Pará, Amazônia brasileira. *Revista Brasileira de Desenvolvimento*, v. 6, n. 8, p. 59251–59268, 2020.

PLOÊNCIO, L. A. S. **Desenvolvimento e validação de um método para determinação de sacarose em mel por cromatografia líquida de interação hidrofílica acoplada à espectrometria de massas**. Relatório de Estágio (Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2016.

PRESTES, O.D.; FRIGGI, C. A; ADAIME; M. B; ZANELLA. R. QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, p. 1620-1634, 2009.

PRESTES, Osmar Damian; ADAIME, Martha Bohrer; ZANELLA, Renato. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Ciência e Cromatografia**, v. 3, n. 1, p. 51- 64, 2011.

PITTELLA, C. M. **Determinação de resíduos de agrotóxicos em mel de abelhas (*Apis sp.*) por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas**. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) - Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2009.

RÊGO, A. D. DO; SILVA, I. R. DA; SILVA, J. L. G. DA; OLIVEIRA, A. L. Cadeia produtiva do mel: um plano de ação estratégico da produção de mel no contexto maranhense. IN: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE DESENVOLVIMENTO REGIONAL, Santa Cruz do Sul, RS, 2017.

Regulamento (CE) Nº 889/2008 da Comissão, de 5 de setembro de 2008. **O jornal Oficial da União Européia**. 18 de set de 2008, p. 1-84.

RICHTER, W.; JANSEN, C.; VENZKE, T.S.L.; MENDONÇA, C.R.B.; BORGES, C.D. Avaliação da qualidade físico-química do mel produzido na cidade de Pelotas/RS. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.22, n 4, p 547-553, 2011.

RIBAS, P.P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149- 158, jul./dez. 2009.

RODRIGUES, A. E.; SILVA, E. M. S.; BESERRA, E. M. F.; RODRIGUES, M. L..Análise físico-química dos méis das abelhas *Apis mellifera* e *Melipona scutellaris* produzidos em regiões distintas no Estado da Paraíba. **Ciência Rural**, v. 35, n. 5, p. 1166-1171, 2005.

RODRIGUES, G. S. Agrotóxicos e contaminação ambiental no Brasil. Embrapa Meio Ambiente. **Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2003.

RODRIGUES, Maria Isabel; LEMMA, Antônio Francisco. **Planejamento de Experimentos e otimização de processos**. 3ª Ed, Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor Campinas, SP, 2014.

ROSA, J. M., Arioli, C. J., Nunes-Silva, P., & Garcia, F. R. M. (2019). Desaparecimento de abelhas polinizadoras nos sistemas naturais e agrícolas: Existe uma explicação?. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, 18(1), 154-162.

ROSA, K. M. **Imidacloprido e fipronil em mel de *Apis mellifera***. 2021. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - PR.

RISSATO, S. R.; KNOLL, F. R. N. V.; ANDRADE, R. M. B.; ALMEIDA, M. V. Multiresidue method for monitoring environmental contamination by pesticides in the Bauru region (SP) using honey as bioindicator. **Química Nova**, v. 29, p. 950-955, 2006.

SANTOS, C. A. A TOXIDADE DOS AGROTÓXICOS USADOS NA LAVOURA DE SOJA NA CIDADE DE CATALÃO-GO, E SEUS IMPACTOS NO AMBIENTE—UM ESTUDO DE CASO. **Novos Direitos**, v. 1, n. 1, p. 58-76, 2014.

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. R. Piretróides—uma visão geral. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 18, n. 3, p. 339-349, 2008.

SANTOS, S.P.; CRUZ, G. R. B.; SOUSA, D. G.; MELO, T. S. Perfil da produção apícola e qualidade físico-química de méis produzidos no agreste Paraibano. **Archives of Veterinary Science**, v. 24, n. 4, 2019.

SANTOS, W. A.; ERTHAL JUNIOR, M.; BARCELLOS, R. G. S. Biocapacidade dos Biomas Brasileiros a partir de Conceitos da Pegada Ecológica Emergética. **Ambiente & Sociedade**, v. 24, 2021.

SEQUINEL, R.; HATANAKA, R. R.; GUALTIERI, C. E.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J.E.; FILHO, J. P. Cromatografia gasosa ultrarrápida: uma visão geral sobre parâmetros, instrumentação e aplicações. **Química Nova**, v. 33, p. 2226-2232, 2010.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Perfil das cidades Gaúchas/Bagé**. 2020. Disponível em: <https://datasebrae.com.br/municipios/rs/Perfil_Cidades_Gauchas-Bage.pdf>. Acesso em: 07 de fev. de 2022.

SEBRAE. **Boas Práticas Apícolas no Campo**. Série Qualidade e Segurança Alimentar. Programa Alimentos Seguros. Convênio SENAI/SEBRAE/SENAC/SESC/SESI. Brasília: SEBRAE Nacional, 2009a.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Perfil das cidades Gaúchas/Santa Vitória do Palmar**. 2020. Disponível em: <https://datasebrae.com.br/municipios/rs/Perfil_Cidades_Gauchas-Santa_Vitoria_do_Palmar.pdf>. Acesso em: 07 de fev. de 2022.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Perfil das cidades Gaúchas/Canguçu**. 2020. Disponível em: <https://datasebrae.com.br/municipios/rs/Perfil_Cidades_Gauchas-Cangucu.pdf>. Acesso em: 07 de fev. de 2022.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Perfil das cidades Gaúchas/Rio Grande**. 2020. Disponível em: <https://datasebrae.com.br/municipios/rs/Perfil_Cidades_Gauchas-Rio_Grande.pdf>. Acesso em: 12 de dez. de 2022.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Perfil das cidades Gaúchas/Pelotas**. 2020. Disponível em: <https://datasebrae.com.br/municipios/rs/Perfil_Cidades_Gauchas-Pelotas.pdf>. Acesso em: 12 de dez. de 2022.

SERAFIM, F. A. T. O papel da cromatografia no controle de qualidade, conformidade e na rastreabilidade das aguardentes. **Scientia Chromatographica**, 10(4):230-242, 2018.

SILVA, R. N.; MONTEIRO, V. N.; ALCANFOR, J. D. X.; ASSIS, E. M., ASQUIERI, E. R. Comparação de Métodos para a Determinação de Açúcares Redutores e Totais em Mel. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, set.-dez.2003, p.347-341.

SILVA JÚNIOR, E. D. **Determinação de resíduos de agrotóxicos e análise palinológica do mel de *Apis melífera L.* (hymenoptera: apidae)**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Faculdade Maria Milza, Governador Mangabeira, BA, 2018.

SILVA, C. J. C. **Produção de mel em melgueiras langstroth de oito e dez quadros**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Zootecnia) - Universidade Federal de Alagoas, NO, 2019.

SILVA, R. A.; AQUINO, I. S.; RODRIGUES, A. E.; SOUZA, D. L. Análise físico- química de amostras de mel de abelhas zamboque (*Frieseomelitta varia*) da região do Seridó do Rio Grande do Norte. **Rev Verde**. 2009; 4(4):70-5.

SILVA, G. S.; BERNARDONI, V.; SANTANA, R. M.; et al. Official labeled and unlabeled Brazilian honey. Official labeled and unlabeled Brazilian honey. Comparison between physicochemical, microbiological, and microscopic parameters. **Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.**, Vol. 50(2), 457-475, 2021.

SILVA, I. P. **Exposição a pesticidas em abelhas (*Apis melífera L.*) utilizadas na polinização do melão (*Cucumis melo L.*)**. 2015. 116 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2015.

SILVA, P. M. **Caracterização e estabilidade de compostos químicos em méis de abelhas *Apis mellifera* L. produzidos no estado de Santa Catarina**. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2016.

SILVA, R. A.G; FARIA, A. M. Determinação de Multirresíduos de Agrotóxicos em Méis produzidos na Região do Triângulo Mineiro por UHPLC-MS/MS. **Química Nova**, v. 43, p. 307-313, 2020.

SOARES, W. L. **Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente: uma avaliação integrada entre a economia, a saúde pública, a ecologia e a agricultura**. 2010. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, RJ, 2010

SOUZA, A. P. F.; RODRIGUES, N. R. Contaminação de mel brasileiro por herbicida glifosato. Sínteses: **Revista Eletrônica do SimTec**, n. 7, p. e019146-e019146, 2019.

SOUSA, J. R. L.; AMARANTE, Z. P.; MESQUITA, N.; FRANCO, T. C. R.S. Ação de pesticidas sobre abelhas: avaliação do risco de contaminação de méis. **Acta Tecnológica**, v. 8, n. 1, p. 28-36, 2013.

SOUZA, C. F.; ALVES, L. R. P.; TULINI, F. L.; MAMEDE, A. M. G. N.; SANTANA, A. C. B. A.; LIMA, Í. A. Quality parameters of inspected honeys sold in the city of Barreiras-Bahia. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, p. e28710110959, 2021..

SOUZA, L. G. S. **Qualidade microbiológica de mel na cidade de Manaus-AM a luz das normas regulamentadoras**. Ciência e Tecnologia de Alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas. p. 493-507, 2021.

SOUZA, L. R.; NETO, O. C.; FRANCO, W. B. A.; ROCHA, V. C. V.; ROCHA, A. S.; BIASE, R. S.; MACHADO, J. B.; SILVA, L. A.; BORGES, L. J. F.; FERNANDES, T. S. **Qualidade do mel**. Capítulo 33 do Livro Ciência e Tecnologia de Alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas, p.470-476. 2021.

SOUZA, M. M. **Avaliação da Influência das Atividades Agrícolas nas Características de méis de *Apis mellifera* produzidos no Estado da Bahia utilizando Cromatografia de Íons e Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite**. Dissertação (Mestrado em Genética, Biodiversidade e Conservação) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, BA, 2014.

SOUZA, Stefania Márcia de Oliveira; BORGES, Ana Carolina Costa; SOARES, João Vinicius Vieira. Avaliação do percentual de água e presença de resíduos no mel comercializado informalmente. **PUBVET**, v.14, n.5, a577, p.1-7, 2020.

SPISSO, Bernardete Ferraz; NÓBREGA, Armi Wanderley de; MARQUES, Marlice Aparecida Sípoli. Resíduos e contaminantes químicos em alimentos de origem animal no Brasil: histórico, legislação e atuação da vigilância sanitária e demais sistemas regulatórios. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 14, p. 2091-2106, 2009.

TERRAB, A; RECAMALES, A. F.; HERNANZ, D.; HEREDIA, F. J. Characterization of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents. **Food Chemistry**, v. 88, n. 4, p. 537-542, 2004.

TOMASINI, D. **Otimização de validação de método de extração (QuEChERS) e de análise (LC-DAD e LC-APCI-MS/MS) para determinação simultânea de agrotóxicos e hidroximetilfurfural em mel.** 2011. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande, RS, 2011.

UE, European Communities. **2002/657/CE: Decisão da Comissão, de 12 de agosto de 2002.**

USDA - United States Department of Agriculture. Relatório nacional de mel. Fev. 2020. Disponível em: < www.marketnews.usda.gov/mnp/fv-home>. Acesso em: 04 de maio de 2022.

VÁGULA, N.; SOUZA, S. P. DESAFIOS NA CONSERVAÇÃO DAS ABELHAS EM PEQUENA E MÉDIA PROPRIEDADE DE PRODUÇÃO DE MEL. **Revista Alomorfia**, v. 5, n. 1, p. 253-265, 2021.

VARGAS, T. **Avaliação da Qualidade do mel produzido na região dos Campos Gerais da Paraná.** 2006. 148f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

VIDA, M. F. **Mel natural: cenário mundial e situação da produção na área de atuação do BNB.** (Caderno Setorial ETENE). Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, ano 6, n.157, mar. 2021.

WALTRICH, C.; CARVALHO, L.F. Estudo das propriedades físicas e químicas durante o armazenamento do mel produzido na região de Blumenau, Brasil. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 9, n. 7, pág. e495974070, 2020.

WELKE, J. E.; REGINATTO, S.; FERREIRA, D.; VICENZI, R.; SOARES, J. M. Caracterização físico-química de méis de *Apis mellífera* L. da região noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. **Cien. Rural [online]**. 2008, vol.38, n.6, p.1737-1741.

ZANUSSO, J. T. **Teor de umidade do mel. Uma Revisão.** p. 1–3, 2004.

ZANETTE, M. **Mel co-cristalizado com sacarose: estudo do acondicionamento do produto e análise sensorial.** Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal da Fronteira Sul, PR, 2018.