



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**OCORRÊNCIA DE GLIFOSATO E AMPA EM MÉIS PROVENIENTES DE UMA
REGIÃO DE AGRICULTURA INTENSIVA**

LUANA ESTEFANI KNAUL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Área de concentração: Tecnologias e Processos Sustentáveis

Orientadora: Profa Dra. Marcela Boroski
Co-orientadora: Profa Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves

Foz do Iguaçu - PR
2024



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**OCORRÊNCIA DE GLIFOSATO E AMPA EM MÉIS PROVENIENTES DE UMA
REGIÃO DE AGRICULTURA INTENSIVA**

LUANA ESTEFANI KNAUL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Área de concentração: Tecnologias e Processos Sustentáveis

Orientadora: Profa Dra. Marcela Boroski
Co-orientadora: Profa Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves

OCORRÊNCIA DE GLIFOSATO E AMPA EM MÉIS PROVENIENTES DE UMA REGIÃO DE AGRICULTURA INTENSIVA

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

K67

Knaul, Luana Estefani.

Ocorrência de glifosato e AMPA em méis provenientes de uma região de agricultura intensiva / Luana Estefani Knaul. - Foz do Iguaçu, 2024.

50 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu – PR, 2024.

Orientadora: Profa Dra. Marcela Boroski.

Coorientadora: Profa Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves.


1. Agrotóxicos. 2. Glifosato. 3. AMPA. 4. Apis mellifera. 5. Sustentabilidade. I. Boroski, Marcela. II. Gonçalves, Caroline da Costa Silva. III. Título.

CDU 504.5:638.1

OCORRÊNCIA DE GLIFOSATO E AMPA EM MÉIS PROVENIENTES DE UMA REGIÃO DE AGRICULTURA INTENSIVA


Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA


Documento assinado digitalmente
 **MARCELA BOROSKI**
Data: 16/04/2024 08:50:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientadora: Profa Dra Marcela Boroski
UNILA

Coorientadora: Profa Dra Caroline da Costa Silva Gonçalves
UNILA

Documento assinado digitalmente
 **LEIDI CECILIA FRIEDRICH**
Data: 16/04/2024 09:36:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa Dra Leidi Cecilia Friedrich
UFPR

Documento assinado digitalmente
 **ALINE THEODORO TOCI**
Data: 16/04/2024 09:03:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa Dra Aline Theodoro Toci
UNILA

Foz do Iguaçu, 26 de Março de 2024.



Emitido em 2024

VALIDAÇÃO DE ASSINATURA ELETRÔNICA Nº 1/2024 - PPGIES (10.01.06.04.04.07)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 16/04/2024 10:55)
CAROLINE DA COSTA SILVA GONCALVES
PROFESSOR DO MAGISTÉRIO SUPERIOR
PPGIES (10.01.06.04.04.07)
Matrícula: ###365#7

Visualize o documento original em <https://sig.unila.edu.br/documentos/> informando seu número: **1**, ano: **2024**, tipo:
VALIDAÇÃO DE ASSINATURA ELETRÔNICA, data de emissão: **16/04/2024** e o código de verificação:
052d8d4e81

*Dedico este trabalho aos meus pais Volnei e Adelete Knaul
pelo apoio financeiro e emocional incansável.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me abençoar, me proporcionar a realização deste sonho e por estar comigo em todos os momentos de alegria e de dificuldades.

A minha família, por ser minha motivação, meu incentivo e apoio na realização deste sonho. Aos meus pais Volnei e Adelete por nunca duvidarem das minhas habilidades, por me ensinarem a ser forte nos momentos de dor e de instabilidade, e por nunca me deixarem cair mesmo quando tudo estava desabando. As minhas irmãs Aline e Tatiane por sempre estarem ao meu lado, me apoiando e acreditando em mim quando nem mesmo eu acreditava.

Ao meu companheiro e melhor amigo Kelvis, por me apoiar, incentivar, ser meu braço direito e estar comigo quando estava prestes a desistir, sendo essencial para que eu pudesse alcançar meu sonho.

A minha orientadora Profa. Dra. Marcela Boroski e coorientadora Profa. Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves por me orientarem e contribuírem positivamente na minha formação profissional e pessoal. E, principalmente, obrigado por terem acreditado e depositado confiança em mim ao longo desta pesquisa.

Às Professoras Dra. Leidi Cecilia Friedrich e Dra. Aline Theodoro Toci por sempre me aconselhar nas várias etapas da minha carreira profissional e por aceitar compor a banca de qualificação e defesa.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Estudos Interdisciplinares do Meio Ambiente e Alimentos (LEIMAA) pelas ajudas e pelos bons momentos que convivemos.

Aos amigos e amigas que me apoiaram e estiveram comigo nos momentos de alegrias e tristezas.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram nesta etapa da minha vida.

Obrigada!

Só vive o propósito quem suporta o processo.

Autor desconhecido

KNAUL, Luana Estefani. Ocorrência de Glifosato e AMPA em méis provenientes de uma região de agricultura intensiva. 2024. 50 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

RESUMO

Um fato vivenciado pela agricultura intensiva é a presença no seu entorno, de outras atividades agrícolas que dividem espaço e recursos naturais, embora não sejam, a uma primeira vista, compatíveis entre si. O estado do Paraná destaca-se pelo cultivo de soja e milho, sendo o herbicida glifosato predominantemente utilizado. Por outro lado, a atividade apícola apoiada na agricultura familiar vem ganhando destaque, e são escassos e incompletos os estudos de ocorrência de glifosato em méis paranaenses. O objetivo deste trabalho foi validar um método analítico empregando QuEChERS seguido de análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de fluorescência (CLAE-FD) para a análise de glifosato (GLI) e AMPA (ácido aminometilfosfônico) em amostras de méis de *Apis mellifera*, e aplicar o método na análise de 44 amostras provenientes de produção de subsistência em área de agricultura intensiva, com predominância da monocultura de soja e milho. As amostras de méis de *Apis mellifera* foram obtidas de 15 apicultores em três diferentes floradas apícolas. O método analítico apresentou repetibilidade de 20,3% e 25,8%, e recuperação de 95,3% e 106,9% para glifosato e AMPA, respectivamente. Das amostras analisadas 25 (57,0%) apresentaram a ocorrência de glifosato (acima do LQ de $1,5 \mu\text{g kg}^{-1}$), enquanto que AMPA foi encontrado em 31 (70,0%) amostras (acima do LQ de $1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$), e ambos os analitos foram encontrados em conjunto em 20 (46,0%) amostras. Além disso, 15 amostras (34,0%) apresentaram níveis de glifosato acima do limite máximo de resíduos (LMR) aceitável perante a legislação Europeia, de $50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$. Os maiores níveis de glifosato foram encontrados em amostras coletadas após a safra de soja, já os maiores níveis de AMPA foram localizados em amostras obtidas após a safra de milho, enfatizando a degradação do glifosato e formação do AMPA. Nas coletas provenientes de flora silvestre, baixos níveis de GLI e AMPA foram observados, evidenciando a relação entre o calendário agrícola com a ocorrência de resíduos de agrotóxicos. Por fim, para que a atividade apícola ocorra em sinergia com outras atividades agrícolas é necessário a melhoria das técnicas de pulverização dos agrotóxicos, buscando dirimir a contaminação das colméias com agrotóxicos.

Palavras-chave: Agrotóxicos; Glifosato; AMPA; *Apis mellifera*; Sustentabilidade.

KNAUL, Luana Estefani. Presencia de Glifosato y AMPA en mieles de una región agrícola intensiva. 2024. 50 h. Dissertación (Maestría en Energía y Sostenibilidad) – Universidad Federal de la Integración Latinoamericana, Foz do Iguaçu.

RESUMEN

Un hecho que experimenta la agricultura intensiva es la presencia en su entorno de otras actividades agrícolas que comparten espacio y recursos naturales, aunque no sean, a primera vista, compatibles entre sí. El estado de Paraná se destaca por el cultivo de soja y maíz, siendo predominante el herbicida glifosato. Por otro lado, las actividades apícolas apoyadas en la agricultura familiar vienen ganando protagonismo y los estudios sobre la presencia de glifosato en mieles de Paraná son escasos e incompletos. El objetivo de este trabajo fue validar un método analítico utilizando QuEChERS seguido de análisis por cromatografía líquida de alta resolución acoplado a un detector de fluorescencia (HPLC-FD) para el análisis de glifosato (GLI) y AMPA (ácido aminometilfosfónico) en muestras de miel de *Apis mellifera*, y aplicar el método al análisis de 44 muestras provenientes de producción de subsistencia en una zona de agricultura intensiva, con predominio del monocultivo de soja y maíz. Se obtuvieron muestras de miel de *Apis mellifera* de 15 apicultores en tres floraciones de abejas diferentes. El método analítico mostró una repetibilidad del 20,3% y 25,8%, y una recuperación del 95,3% y 106,9% para glifosato y AMPA, respectivamente. De las muestras analizadas, 25 (57,0%) presentaron la presencia de glifosato (por encima del LQ de $1,5 \mu\text{g kg}^{-1}$), mientras que se encontró AMPA en 31 (70,0%) muestras (por encima del LQ de $1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$) y ambos analitos se encontraron juntos en 20 (46,0%) muestras. Además, 15 muestras (34,0%) mostraron niveles de glifosato superiores al límite máximo de residuos (LMR) aceptable según la legislación europea, de $50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$. Los niveles más altos de glifosato se encontraron en muestras recolectadas después de la cosecha de soja, mientras que los niveles más altos de AMPA se encontraron en muestras obtenidas después de la cosecha de maíz, destacando la degradación del glifosato y la formación de AMPA. En colecciones de flora silvestre se observaron bajos niveles de GLI y AMPA, destacando la relación entre el calendario agrícola y la aparición de residuos de plaguicidas. Finalmente, para que la apicultura se dé en sinergia con otras actividades agrícolas, es necesario mejorar las técnicas de fumigación con pesticidas, buscando eliminar la contaminación de las colmenas con pesticidas.

Palabras-clave: Pesticidas; Glifosato, AMPA; *Apis mellifera*; Sostenibilidad.

KNAUL, Luana Estefani. Occurrence of Glyphosate and AMPA in honeys from an intensive agricultural region. 2024. 50 s. Dissertation (Master in Energy and Sustainability) – Federal University of Latin American Integration, Foz do Iguaçu.

ABSTRACT

A fact experienced by intensive agriculture is the presence in its surroundings of other agricultural activities that share space and natural resources, although they are not, at first glance, compatible with each other. The state of Paraná stands out for the cultivation of soybeans and corn, with the herbicide glyphosate being predominantly used. On the other hand, beekeeping activities supported by family farming have been gaining prominence, and studies on the occurrence of glyphosate in honeys from Paraná are scarce and incomplete. The objective of this work was to validate an analytical method using QuEChERS followed by high-performance liquid chromatography analysis coupled to a fluorescence detector (HPLC-FD) for the analysis of glyphosate (GLI) and AMPA (aminomethylphosphonic acid) in *Apis mellifera*, and apply the method to the analysis of 44 samples from subsistence production in an area of intensive agriculture, with a predominance of soybean and corn monoculture. Samples of *Apis mellifera* honey were obtained from 15 beekeepers in three different bee blooms. The analytical method showed repeatability of 20.3% and 25.8%, and recovery of 95.3% and 106.9% for glyphosate and AMPA, respectively. Of the samples analyzed, 25 (57.0%) showed the occurrence of glyphosate (above the LQ of $1.5 \mu\text{g kg}^{-1}$), while AMPA was found in 31 (70.0%) samples (above the LQ of $1.1 \mu\text{g kg}^{-1}$), and both analytes were found together in 20 (46.0%) samples. Furthermore, 15 samples (34.0%) showed glyphosate levels above the maximum residue limit (MRL) acceptable under European legislation, of $50.0 \mu\text{g kg}^{-1}$. The highest levels of glyphosate were found in samples collected after the soybean harvest, while the highest levels of AMPA were found in samples obtained after the corn harvest, emphasizing the degradation of glyphosate and the formation of AMPA. In collections from wild flora, low levels of GLI and AMPA were observed, highlighting the relationship between the agricultural calendar and the occurrence of pesticide residues. Finally, for beekeeping to occur in synergy with other agricultural activities, it is necessary to improve pesticide spraying techniques, seeking to eliminate the contamination of hives with pesticides.

Keywords: Pesticides; Glyphosate; AMPA; *Apis mellifera*; Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução das vendas totais de produtos formulados de agrotóxicos por ano no Brasil.....	21
Figura 2 – Avanço na produção de grãos por safras no Brasil.....	21
Figura 3 – Comercialização de ingredientes ativos dos agrotóxicos no ano de 2022 versus a produção de grãos na safra 2022/2023.....	22
Figura 4 – Comercialização de ingrediente ativo de glifosato no ano de 2022 por estado brasileiro.....	23
Figura 5 – Degradação do Glifosato e formação do principal produto de degradação o AMPA.....	24
Figura 6 – Reação de derivatização do glifosato e AMPA usando FMOC-Cl	27
Figura 7 – Localização das amostras coletadas neste estudo.....	29
Figura 8 – Etapas de extração, partição, limpeza e concentração da amostra de mel.....	31
Figura 9 – Etapas de derivatização até a injeção em CLAE-FLD.....	31
Figura 10: Avanço da eluição por gradiente.....	32
Figura 11 – Cromatograma do glifosato e AMPA preparados em mel nas concentrações de: (a) $0 \mu\text{g kg}^{-1}$, (b) $10,90 \mu\text{g kg}^{-1}$ e (c) $21,70 \mu\text{g kg}^{-1}$	34
Figura 12 – (A) Curva analítica do glifosato em água ultrapura e em mel; (B) Curva analítica do AMPA em água ultrapura e em mel.....	35
Figura 13 – Curvas analíticas do glifosato e AMPA preparadas em mel.....	35
Figura 14 – Gráfico de resíduos para glifosato.....	36
Figura 15 – Gráfico de resíduos para AMPA.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ocorrência de glifosato em mel.....	25
Tabela 2 – Limites Máximos de Resíduos em mel determinados países e os analitos monitorados.....	25
Tabela 3 – Métodos analíticos para determinação de glifosato, AMPA e Glufosinato em mel.....	26
Tabela 4 – Parâmetros de validação do método para análise de glifosato e AMPA em méis.....	37
Tabela 5 – Determinação de glifosato e AMPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em 44 amostras de mel coletadas em três safras apícolas do ano de 2022.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPA	Ácido Aminometilfosfônico
CG-MS/MS	Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa
CG-ECD	Cromatografia em fase Gasosa com Detecção por Captura de Elétrons
CLAE/DAD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Detector de Arranjo de Diodo
CLAE/FLD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Detector de Fluorescência
CLAE-MS/MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massa em Tandem
Comex	Comércio Exterior
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FMOC-Cl	Cloreto de Fluorenilmetiloxicarbonila
GLI	Glifosato
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC-HRMS	Cromatografia Iônica com Espectrometria de Massa de Alta Resolução
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
kg	Quilograma
L	Litro
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas
LD	Limite de Detecção
LMR	Limite Máximo de Resíduos
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mmol	Milimol
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
pH	Potencial Hidrogeniônico
QuEChERS	Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe
µg	Micrograma
µL	Microlitro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 CONTAMINAÇÃO DO MEL.....	19
3.2 PROBLEMÁTICA DOS AGROTÓXICOS.....	20
3.3 DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA EM MEL.....	26
4 METODOLOGIA.....	28
4.1 REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS.....	28
4.2 AMOSTRAGEM.....	28
4.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	29
4.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	32
4.5 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	34
5.2 ANÁLISE DE GLIFOSATO E AMPA EM MÉIS DE APIS MELLIFERA.....	38
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	41
7 REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

O mel, segundo a Codex Alimentarius (1981) e o Ministério da Agricultura e Abastecimento (MAPA, 2000), trata-se de uma substância natural caracterizada como sendo doce. Este é produzido por abelhas melíferas a partir do néctar das flores, plantas ou demais secreções de uma planta viva (Nunes e Heindrickson, 2019). O mel apresenta complexidade na composição, visto que possui carboidratos como a classe de compostos majoritários, e outros como lipídios, proteínas, enzimas, compostos fenólicos, flavonóides, antioxidantes e vitaminas. Há também a ocorrência de compostos medicinais e terapêuticos contribuindo na inibição do crescimento bacteriano, controle de parasitas, possui atividades antimutagênicas e antitumorais e a redução dos riscos cardiovasculares (Mukiibi *et al.*, 2021; El-Nahhal, 2020; Marcolin *et al.*, 2021).

De acordo com o IBGE – Pesquisa Pecuária Municipal (PPM) , no ano de 2022 a produção nacional brasileira de mel foi maior comparada com a produção do ano de 2021, com 60,9 mil toneladas em comparação com o ano anterior de 55,6 mil toneladas, desempenhando um papel importante na economia nacional. Grande parte da produção brasileira de mel é exportada, de acordo com a Comex, em 2022 cerca de 36,8 mil toneladas foram exportadas, sendo destinado majoritariamente para os países Estados Unidos, Canadá, Alemanha, Canadá, Austrália, entre outros. O estado do Paraná ocupou o quarto lugar no ranking de exportação do mel (Comex, 2022). No entanto, ainda que a apicultura paranaense contribua com um percentual considerável nas exportações de mel, esta não é a atividade predominante, sendo considerada uma cultura alternativa frente à geração de renda principal, que é o cultivo de grãos como soja, milho e trigo provenientes da agricultura intensiva (LIMA, 2005; Heindrickson e Nunes., 2018; Rodrigues e Myskiw., 2022).

Entretanto a agricultura é a principal responsável pela exposição das abelhas a uma variedade de agrotóxicos, impactando na mortalidade de colônias como também na contaminação com resíduos de agrotóxico nos produtos provenientes das abelhas, como própolis, cera, mel, pólen e geleia real (Wang *et al.*, 2022). Os agrotóxicos são empregados na agricultura para diversos fins, com um objetivo em comum, eliminar e controlar organismos vivos indesejáveis que afetam a produção de grãos, seja essas plantas daninhas, insetos ou fungos (Hassaan e El Nemr, 2020). Estudos têm evidenciado a presença de diferentes classes de agrotóxicos em mel, desde inseticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas, entre outros, nos diferentes continentes, como Ásia, Europa, América do Norte e do Sul (Bommuraj *et al.*, 2019; El-Nahhal, 2020; Wang *et al.*, 2020). Um mel contaminado com resíduos de agrotóxicos representa um risco à saúde dos consumidores, visto que a exposição a glifosato pode causar efeitos adversos no sistema endócrino, reprodutor feminino e

masculino, potencial carcinogênico, dentre outros impactos na saúde humana (Gandhi *et al.*, 2021; Muñoz *et al.*, 2023).

Um agrotóxico muito empregado no Brasil e no mundo é o glifosato, visto que é um herbicida pós emergente, podendo ser aplicado após o surgimento das plantas, e não seletivo no controle de plantas daninhas, eliminando diversos tipos de plantas. Entretanto, pode causar danos aos ambientes naturais ao entorno da área agrícola, como em água, plantas, flores e frutos, fontes estas de alimento e sobrevivência para abelhas, insetos, pássaros, mamíferos, peixes e outros animais, além de ser transportado para a cadeia alimentar (Carneiro *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2019).

O mel é uma importante fonte alimentar, assim, pode ser utilizado como indicador de contaminação de agrotóxicos, como o glifosato, no ambiente e ao entorno do apiário, além de contribuir para monitoramento de resíduos de agrotóxicos, proporcionando uma produção e consumo seguro de mel pelos consumidores. Concomitantemente com o acompanhamento dos méis potencializa-se a apicultura paranaense mais sustentável, visto que esta supervisão está atrelada diretamente com os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS).

Deste modo, a atividade apícola e a produção de mel seguro sem resíduos de agrotóxicos contribui com os seguintes objetivos: Objetivo 2: fome zero e agricultura sustentável exigindo a segurança alimentar e uma agricultura consciente e sustentável que não afete os ecossistemas ao entorno; com o Objetivo 3: saúde e bem estar buscando a redução de mortes e doenças por produtos químicos perigosos como os agrotóxicos; com o Objetivo 12: consumo e produção responsável frisando por um manejo ambientalmente seguro dos produtos químicos e de seus resíduos; e Objetivo 15: vida terrestre buscando deter, proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas, florestas e a biodiversidade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Validar e aplicar um método analítico empregando QuEChERS seguido de análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de fluorescência (CLAE-FD) para a análise de glifosato (GLI) e AMPA (ácido aminometilfosfônico) em amostras de mel *Apis Mellifera* do Oeste do Paraná.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Validar o método de preparo de amostras por extração com QuEChERS seguido de derivatização e análise por CLAE-FLD para determinação simultânea de glifosato e AMPA em mel;

Demonstrar aplicabilidade do método na determinação de glifosato e AMPA em amostras de mel obtidas na região Oeste do Paraná;

Avaliar o efeito da sazonalidade agrícola na contaminação de mel por glifosato e AMPA na região Oeste do Paraná.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINAÇÃO DO MEL

A atividade apícola mundial é considerada, em sua maioria, uma atividade de subsistência para pequenos produtores rurais e de agricultura familiar, como forma alternativa para complementar a renda familiar (Schouten e Lloyd., 2019; Schouten., 2020). Isto pois, a apicultura requer menos trabalho intensivo, flexibilidade no tempo investido, investimentos menores, além de poder ser realizada concomitantemente com outras atividades agrícolas aumentando a biodiversidade e preservação das reservas florestais (FAO, 2011; Hinton *et al.*, 2020; Schouten., 2020).

Entretanto, nas últimas décadas as abelhas, especialmente de *Apis mellifera*, têm sido constantemente ameaçadas com a expansão e intensificação das atividades agrícolas devido à poluição ambiental, redução do habitat natural, escassez de espécies florísticas e árvores nativas, mudanças climáticas, além do aumento do uso de agrotóxicos, sendo este a principal razão para o declínio das abelhas (Marcolin *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022). Estudos anteriores verificaram a presença de contaminantes e resíduos de agrotóxicos nos diferentes ambientes visitados pelas abelhas, como nas flores, pólen, néctar e água contaminada (Sgolastra *et al.*, 2019, Toselli e Sgolastra, 2020).

Estudos já foram realizados a fim de avaliar a presença de resíduos de agrotóxicos nas colméias, bem como no mel, cera, própolis, pólen, geleia real e outros produtos apícolas em diversos países e continentes, demonstrando que o agrotóxico pulverizado na agricultura entra na cadeia alimentar (Wiest *et al.*, 2011, Kasiotis *et al.*, 2014; Al Naggar *et al.*, 2015; Codling *et al.*, 2016; Orso *et al.*, 2016; Tong *et al.*, 2018; Toselli e Sgolastra, 2020; Murcia-Morales *et al.*, 2022; Xiao *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2022). A revisão de El Nahhal *et al.*, (2020) demonstrou que 92 resíduos de agrotóxicos já foram encontrados em amostras de mel de 27 países. Um estudo realizado por Bommuraj *et al.*, (2019) com 32 apiários distintos em Israel, detectou resíduos de agrotóxicos em todas as amostras de mel e de cera de abelha analisadas. Já Wang *et al.*, (2020) detectaram agrotóxicos neonicotinóides em 244 de 573 amostras de mel de *Apis mellifera* de origem Chinesa. Souza *et al.*, (2021a) analisaram amostras brasileiras, latino-americanas e europeias, e localizaram resíduos de inseticidas em 37,3% das 51 amostras.

Em amostras brasileiras de *Apis mellifera*, vários estudos brasileiros relatam a verificação de outros agrotóxicos em mel, como Orso *et al.*, (2016) que encontraram resíduos de agrotóxicos em 50% das amostras analisadas oriundas diversas regiões do estado do Rio Grande do Sul e que foram

produzidas próximas às culturas de soja, milho e trigo. Rissato *et al.*, (2007) buscaram analisar 48 agrotóxicos em mel proveniente da cidade de Bauru (estado de São Paulo) e verificaram baixos níveis de contaminação por resíduos, entretanto um agrotóxico utilizado no controle do mosquito da dengue foi detectado, demonstrando que não somente a agricultura pode impactar na contaminação do mel. Um estudo realizado por Junior *et al.*, (2019) no município de Jaguaquara, Bahia, avaliou méis coletados em três apiários, sendo que um próximo a pastagens e campo, outro próximo a cultivos de maracujá e milho e um terceiro apiário perto de plantações de cacau, e em todos não foram detectados nenhum agrotóxico, sendo que foram avaliados para 207 compostos diferentes, representando um possível reflexo da sazonalidade das aplicações dos agrotóxicos.

3.2 PROBLEMÁTICA DOS AGROTÓXICOS

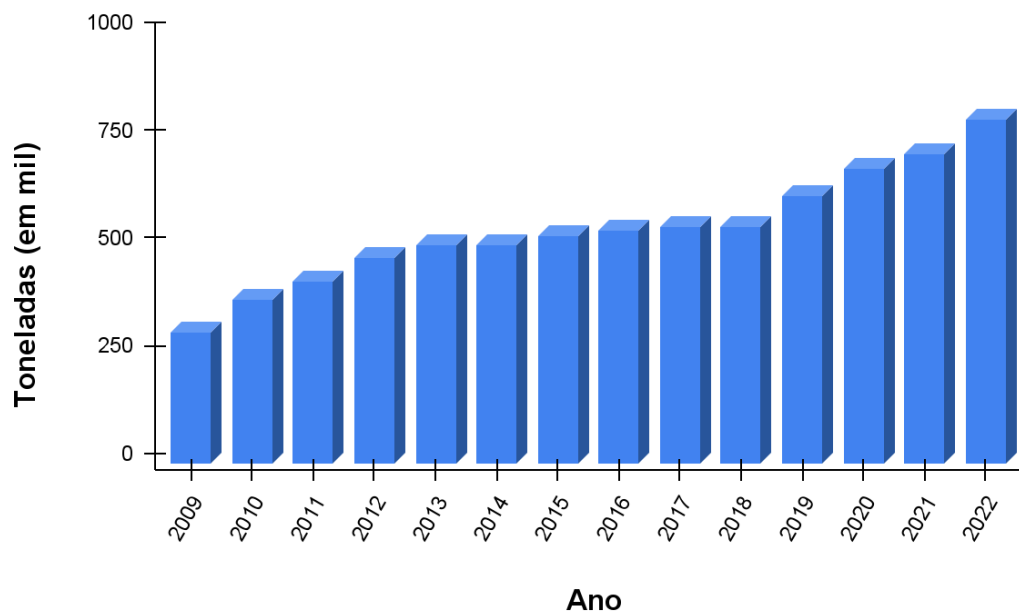
A utilização de agrotóxicos voltados à agricultura iniciou-se por volta da década de 1950 com a “Revolução Verde”, buscando modernizar e aumentar a produtividade da agricultura. Já no Brasil o emprego de agrotóxicos iniciou-se na década de 1960 e 1970 estimulado pelo Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA) que buscava aumentar a produção interna de agrotóxicos, incentivar o uso e elevar a produtividade (Lopes & Albuquerque, 2018; Lignani & Brandão, 2022).

No Brasil os agrotóxicos são regulamentados e assegurados pela Lei nº 7.802/1989 e pelo Decreto nº 4.074/2022 que estabelece como sendo produtos destinados à agricultura, pastagens, proteção de florestas, ecossistemas, ambientes urbanos, hídricos e industriais. Agrotóxicos são, portanto, substâncias empregadas na erradicação, controle e prevenção de pragas, plantas daninhas indesejadas que podem afetar a produtividade de alimentos e referem-se à ampla gama de produtos químicos empregados na agricultura, incluindo assim os herbicidas, inseticidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas e raticidas (FAO, 2016).

O Brasil, ao longo dos anos, lidera o ranking de maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, tanto é que a comercialização de agrotóxicos pela categoria de produtos formulados aumentou no decorrer dos anos, como demonstrado na Figura 1, passando de 306,7 mil toneladas no ano de 2009 para 800,6 mil toneladas no ano de 2022, segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos - IBAMA (2022) (Sabida *et al.*, 2019; Tavares *et al.*, 2020; Lignani & Brandão., 2022). Observa-se que no ano de 2022 foi o ano com maiores vendas de agrotóxicos, bem como o ano com a maior produção de grãos, isto pois na safra de 2022/2023 produziu-se 319,8 mil toneladas de grãos como pode ser visualizado na Figura 2, conforme levantamento realizado pela

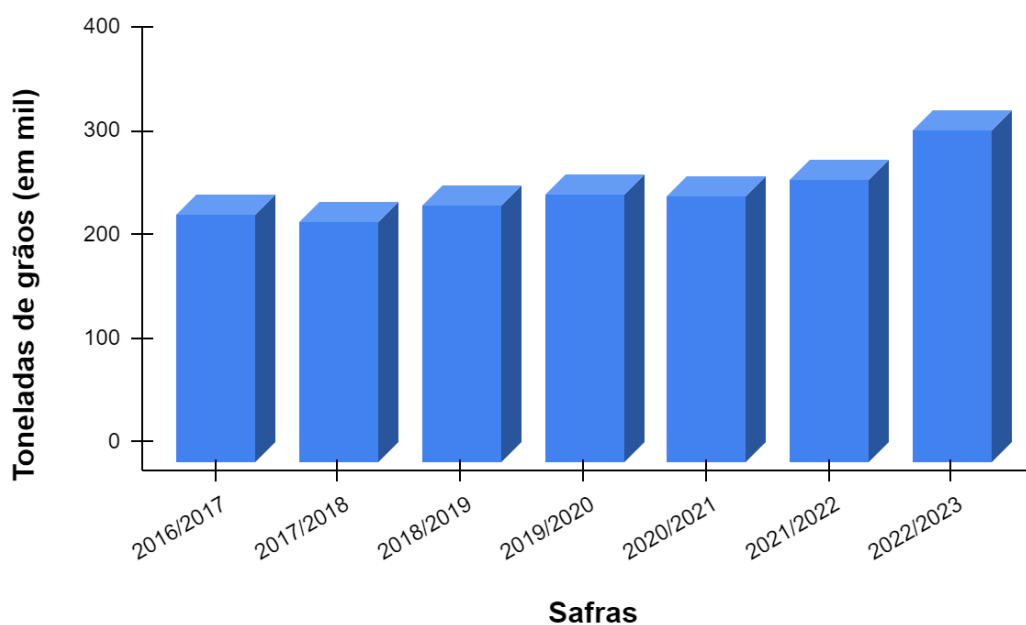
Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2024), representando uma relação entre o aumento do consumo de agrotóxicos e elevação na produção de grãos.

Figura 1: Evolução das vendas totais de produtos formulados de agrotóxicos por ano no Brasil.



Fonte: Adaptado de IBAMA (2022).

Figura 2: Avanço na produção de grãos por safras no Brasil.

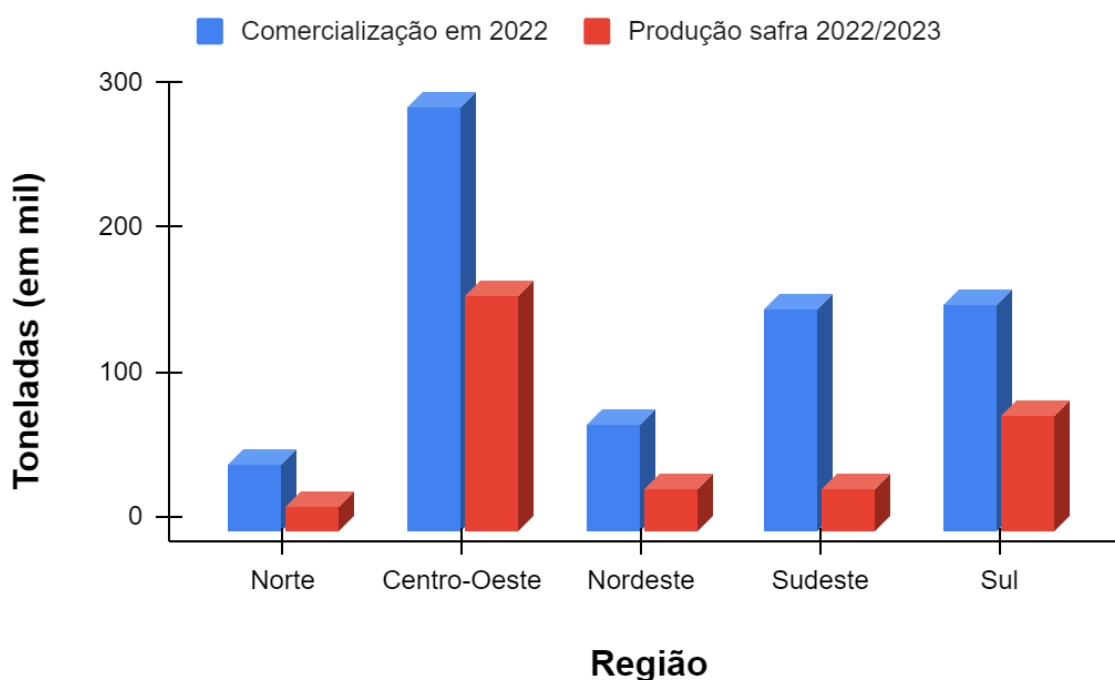


Fonte: Adaptado de CONAB (2024).

O consumo de agrotóxico pela categoria de ingredientes ativos por região brasileira é crescente paralelamente à produção de grãos para todas as regiões, como demonstrado na Figura 3

com a comercialização *versus* a produção de grãos. A região centro-oeste leva destaque no consumo de 292,8 mil toneladas no ano de 2022 e recorde de produção na safra 2022/2023 produzindo 162,4 mil toneladas de grãos. O mesmo acontece com a região sul, sendo a segunda região mais produtora de grãos, bem como a segunda que mais consome agrotóxicos (IBAMA, 2022; CONAB, 2024).

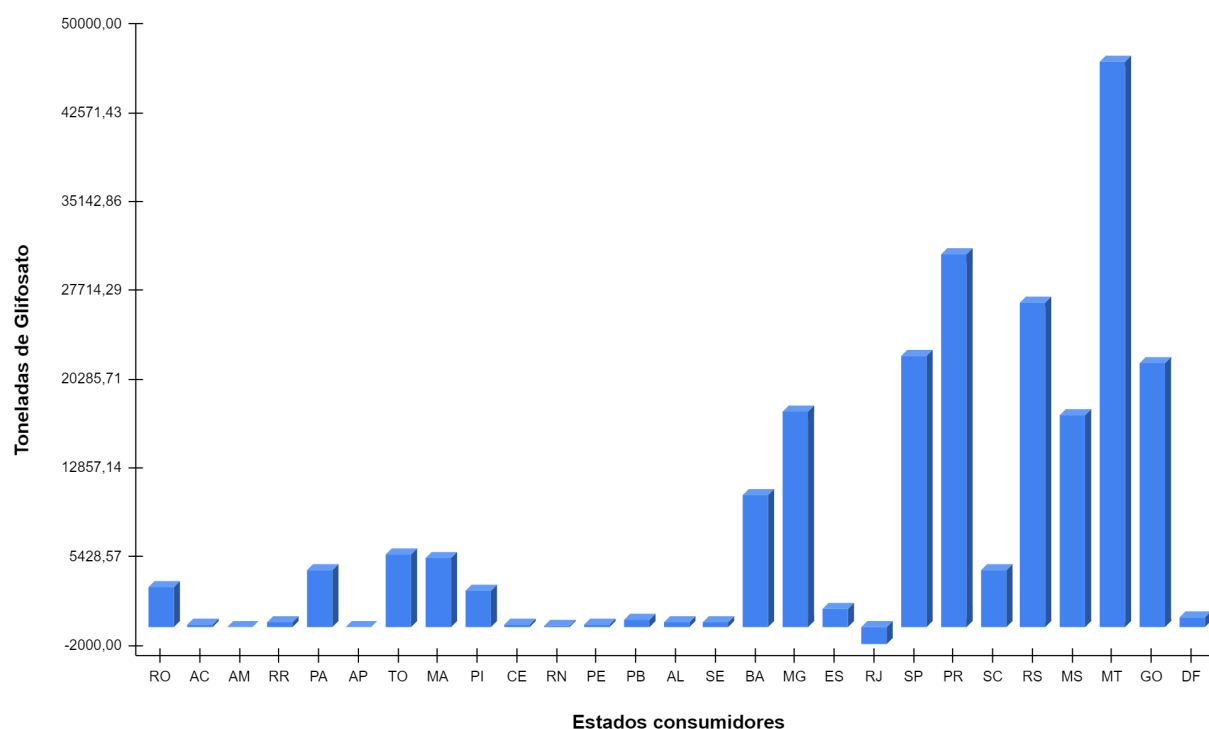
Figura 3: Comercialização de ingredientes ativos dos agrotóxicos no ano de 2022 *versus* a produção de grãos na safra 2022/2023.



Fonte: Adaptado de IBAMA (2022) e CONAB (2024).

Dentre os ingredientes ativos mais vendidos no Brasil encontra-se a classe dos herbicidas com 492,3 mil toneladas, correspondendo a um percentual de 61,49% do total de ingredientes ativos comercializados no ano de 2022. Em seguida, tem-se a classe dos fungicidas com representando 16,05% do total, posteriormente a classe dos inseticidas com 11,09% dos inseticidas mais consumidos (IBAMA, 2022). Segundo o Painel de Informações sobre a Comercialização de Agrotóxicos e Afins no Brasil do IBAMA, o agrotóxico mais vendido no ano de 2022 foi o herbicida Glifosato e seus sais derivados com 382,7 mil toneladas de ingrediente ativo. E este é consumido em grande monta nos estados do Mato Grosso, Paraná e Rio Grande do Sul, com 47,3 mil, 31,2 mil e 27,1 mil toneladas, respectivamente, os panorama da comercialização de ingredientes ativos de glifosato nos demais estados encontra-se exposto na Figura 4 (IBAMA, 2022).

Figura 4: Comercialização de ingrediente ativo de glifosato no ano de 2022 por estado brasileiro.

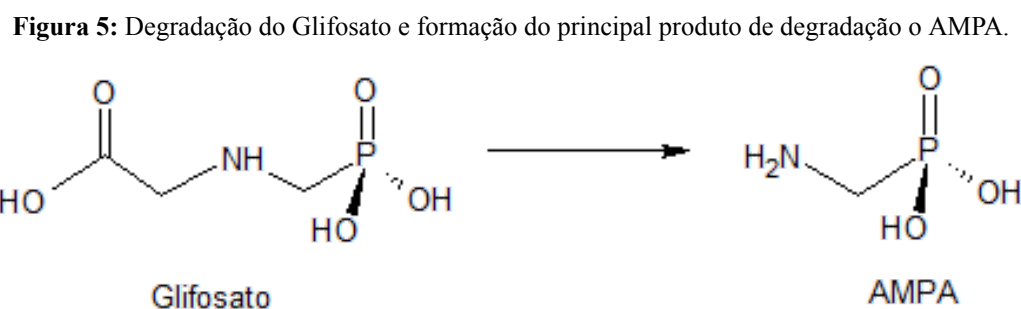


Fonte: Adaptado de IBAMA (2022)

O glifosato (N-(fosfometil) glicina) com fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ é não seletivo, comum e eficaz contra plantas daninhas, sendo absorvido pelas folhas e atuando em diversos complexos enzimáticos, bloqueando a síntese de determinados aminoácidos e metabólitos secundários, ocasionando a dessecação da planta (Nodari & Hess., 2020; Lima *et al.*, 2021). O emprego de glifosato é registrado para uso em mais de 130 países e autorizado para uso agrícola e não agrícola, como jardinagens, pastagens e áreas florestais. Mas seu uso principal é na agricultura, especialmente, nas culturas de soja, milho, trigo, algodão e café, entretanto, outras culturas de grãos, frutas, cereais, fumo e cana-de-açúcar também fazem uso do mesmo (ANVISA., 2019; CETESB., 2018; AENDA., 2023). Desde a introdução de soja e milho geneticamente modificado resistentes ao glifosato, estas passaram a ser as culturas que mais empregam o herbicida, visto que facilita o plantio direto e substitui a necessidade do manejo do solo não seletivo contra plantas daninhas (Zadinello *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2020).

Segundo o Pesticide Properties DataBase (PPDB, 2023), o glifosato é altamente solúvel em água, moderadamente volátil, não lixívia em águas subterrâneas e não persistente no solo. Entretanto, após a aplicação de glifosato uma parte deste não é absorvida pelas folhas, sendo dispersa no ambiente, representando um problema, visto que em contato com água, solo e determinadas condições físicas, químicas e ambientais se degrada entre 1 a 130 dias em outros

compostos, sendo o principal metabólito formado o Ácido Aminometilfosfônico (AMPA), esta degradação pode ser visualizada na Figura 5. Este é mais persistente podendo ser degradado de 76 a 633,1 dias, dependendo das condições ambientais (Lima *et al.*, 2021; Zioga *et al.*, 2022; Rampazzo *et al.*, 2023).



Fonte: A autora (2024).

O glifosato não é utilizado somente na agricultura brasileira, mas sim em diversos países com diferentes nomes e marcas, entretanto o princípio ativo é o mesmo. Diferentemente do Brasil e dos Estados Unidos que empregam fortemente o glifosato, outros países já proibiram a venda do mesmo por considerar prejudicial à saúde humana e animal, como por exemplo Áustria, Suécia, Vietnã, Arabia Saudita, entre outros (Pol *et al.*, 2021). Trabalhos têm relatado que a exposição de glifosato aos humanos pode ocasionar inflamações, alterações nos linfócitos, sistema imunológico, câncer, acumulação em órgãos como rins, fígado, coração, cólon, intestino delgado, urina, sangue e até no leite materno (Peillex & Pelletier, 2020; Ward *et al.*, 2023). Estudos que enfatizam que a ingestão de glifosato podem acontecer por meio do consumo de alimentos com resíduos até a exposição ambiental do mesmo pela água, ar e poeira (Pol *et al.*, 2021; López *et al.*, 2024).

Outras pesquisas demonstraram que não somente os humanos são contaminados com resíduos de glifosato, mas também os animais, por exemplo as abelhas, visto que evidenciaram a contaminação de várias espécies de abelhas e mel por glifosato e AMPA (Boilly *et al.*, 2013, Rubio *et al.*, 2014, Balbuena *et al.*, 2015, Berg *et al.*, 2018, Blot *et al.*, 2019, Thompson *et al.*, 2019, El Agrebi *et al.*, 2020, El Nahhal, 2020, Battisti *et al.*, 2021; Ward *et al.*, 2023; Makni *et al.*, 2023). Na Tabela 1, estão apresentadas algumas ocorrências de glifosato em amostras de mel em diversos países do mundo.

Tabela 1: Ocorrência de glifosato em mel.

Referência	Origem	Amostras	
		Analisadas	Positivas (%) ¹
Rubio <i>et al.</i> , (2014)	Estados Unidos	69	59,0
Karise <i>et al.</i> , (2017)	Estônia	33	21,0
Zoller <i>et al.</i> , (2018)	Suíça	16	94,0
Berg <i>et al.</i> , (2018)	Havai	59	27,0
Thompson <i>et al.</i> , (2019)	Canadá	200	98,8
Pareja <i>et al.</i> , (2019)	Europa e da América do Sul	32	81,0
El Agrebi <i>et al.</i> , (2020)	Bélgica	10	20,0
Bergero <i>et al.</i> , (2021)	Itália	84	50,0
Souza <i>et al.</i> , (2021b)	Brasil	40	37,5
Medici <i>et al.</i> , (2022)	Argentina	30	50,0

Legenda: ¹percentual de amostras positivas para glifosato. Fonte: A autora (2024).

Devido aos frequentes estudos evidenciando a presença de agrotóxicos em alimentos, em especial o mel, os órgãos regulatórios buscaram estabelecer limites máximos de resíduos (LMR) com o intuito de proteger e assegurar a saúde humana e ambiental. Alguns exemplos de países e os LMR estabelecidos encontram-se na Tabela 2. No Brasil, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) em mel são monitoradas frente ao Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) as categorias: cloranfenicol, nitrofuranos, antimicrobianos, carbamatos, piretróides, organofosforados e contaminantes inorgânicos, entretanto, o herbicida glifosato mais consumido no Brasil não é monitorado individualmente e não possui um limite máximo estabelecido, como também nenhum dos seus produtos de degradação como o AMPA (MAPA, 2019).

Tabela 2: Limites Máximos de Resíduos em mel determinados países e os analitos monitorados.

País	Analito	LMR ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
UE	Glifosato	50
Japão	Glifosato (soma de glifosato e N-acetil-glifosato)	50
Austrália	Glifosato (soma de glifosato, N-acetil-glifosato e AMPA)	200
Nova Zelândia	Glifosato (soma de glifosato, N-acetil-glifosato e AMPA)	200

Fonte: Adaptado de Rampazzo *et al.*, (2023).

3.3 DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA EM MEL

Em uma análise química é crucial a elaboração e aplicação de um método focado em obter resultados confiáveis e isentos de interferências indesejáveis presentes na matriz. Neste sentido, analisando a matriz de mel, esta possui uma vasta composição, necessitando de etapas prévias de preparação e extração da amostra para a análise. Além disso, o glifosato e AMPA apresentam um pequeno tamanho molecular, alta polaridade, falta de absorção ultravioleta, alta solubilidade em água, baixa volatilidade e baixa ionização dificultando a extração seletiva e resultando um forte efeito de matriz (Rubio *et al.*, 2014; Rampazzo *et al.*, 2023). Um método muito empregado para limpeza e extração de amostras de mel buscando a análise de diferentes resíduos de agrotóxicos, inclusive de glifosato e AMPA, é o QuEChERS (do inglês Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe, ou seja, rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro). Este foi proposto por Anastassiades *et al.*, (2003) e apresenta várias vantagens visto que é um método simples, barato e emprega pequenas quantidades de solvente (Orso *et al.*, 2016; Souza *et al.*, 2021a; Marcolin *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022; Makni *et al.*, 2023).

Após as etapas prévias de limpeza e extração dos analitos, a detecção de glifosato e AMPA em amostras de mel é realizada, na Tabela 3 encontram-se alguns estudos realizados em mel, os analíticos de interesse bem como se houve a existência de derivatização e a instrumentação empregada. Nota-se que os métodos de detecção estão principalmente atrelados a cromatografia iônica acoplada à espectrometria de massa de alta resolução (IC-HRMS), cromatografia líquida acoplada ao detector de fluorescência (CLAE-FLD), cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS) e método ELISA da Abraxis. Portanto os métodos mais empregados para determinação de glifosato e AMPA em mel são por meio de cromatografia líquida, visto que ambos são termolábeis o que dificulta a análise por outros métodos.

Tabela 3: Métodos analíticos para determinação de glifosato, AMPA e Glufosinato em mel.

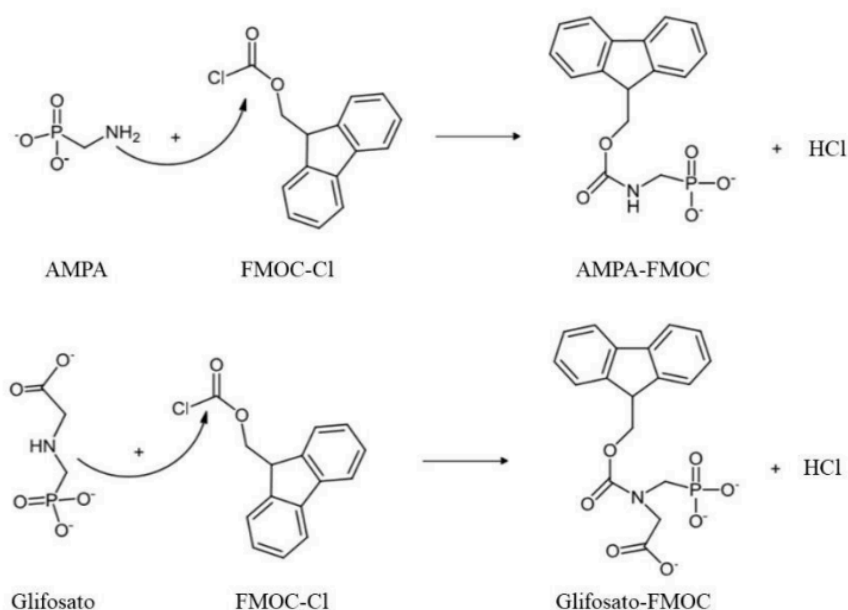
Analito	Derivatização	Instrumentação	Referência
Glifosato e AMPA	FMOC-Cl	LC-MS/MS	Medici <i>et al.</i> , (2022)
Glifosato, AMPA e Glufosinato	Cloreto de dansila	LC-MS/MS	Jansons <i>et al.</i> , (2021)
Glifosato e AMPA	-	LC-MS/MS	Zoller <i>et al.</i> , (2018)
Glifosato	-	LC-MS/MS	Chamkasem <i>et al.</i> , (2017)
Glifosato	-	LC-MS/MS	Karise <i>et al.</i> , (2017)

Glifosato, AMPA e Glufosinato	FMOC-Cl	LC-MS/MS	Thompson <i>et al.</i> , (2019)
Glifosato	-	ELISA	Berg <i>et al.</i> , (2018)
Glifosato	-	ELISA	John <i>et al.</i> , (2018)
Glifosato	-	ELISA	Rubio <i>et al.</i> , (2018)
Glifosato e AMPA	OPA	CLAE-FLD	Souza <i>et al.</i> , (2021b)
Glifosato, AMPA e Glufosinato	-	IC-HRMS	Chiesa <i>et al.</i> , (2019)
Glifosato e AMPA	-	IC-HRMS	Pareja <i>et al.</i> , (2019)

Legenda: - : Não utilizou método de derivatização. Fonte: Adaptado de Rampazzo *et al.*, (2023).

Alguns métodos empregam o uso de derivatização, esta técnica possibilita melhorias no processo de identificação do glifosato e AMPA. O agente derivatizante FMOC-Cl se destaca como sendo o mais empregado por tornar o glifosato e AMPA fluorescente sendo assim possível sua detecção por detectores de fluorescência (Souza *et al.*, 2021b; Rampazzo *et al.*, 2023). A reação de derivatização do glifosato e AMPA com FMOC-Cl pode ser visualizada na Figura 6.

Figura 6: Reação de derivatização do glifosato e AMPA usando FMOC-Cl



Fonte: A autora (2024).

4 METODOLOGIA

Nesta seção encontra-se descrito os materiais utilizados e os procedimentos metodológicos empregados na realização deste trabalho. Baseia-se em um projeto de pesquisa experimental no qual validou-se um método analítico para a análise de glifosato e AMPA em amostras de méis de *Apis mellifera* provenientes de produção de subsistência em área de agricultura intensiva, com predominância da monocultura de soja e milho coletadas na região Oeste do Paraná, resultando em uma análise de dados quantitativos. O trabalho foi dividido em três principais etapas: coleta das amostras, adaptação do método de preparação e análise de glifosato e AMPA em mel, validação do mesmo frente aos parâmetros do INMETRO e AOAC. Por fim, análise das amostras reais de méis.

4.1 REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS

Os reagentes utilizados foram: glifosato padrão (GLI) (99,70%, CAS: 1071-83-6) e ácido aminometilfosfônico padrão (AMPA) (98,00%, CAS: 1066-51-9) foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich (EUA), cloreto de fluorenilmetiloxicarbonila padrão (FMOC-Cl) (99,00%, CAS: 28920-43-6) foi adquirido da FlukaVR Analytical (EUA). Acetonitrila (grau CLAE 99,90%, CAS: 75-05-8) foi obtida da Sigma-Aldrich VR (EUA), ácido orto-fosfórico (85,00% em peso H₂O, 99,90% traço base de metais, CAS: 7664-38-2) foi obtido da Merck (Alemanha). Borato de sódio (Bórax, P.A, CAS: 1303-96-4) foi adquirido da Dinâmica (Brasil). Os sais sulfato de magnésio anidro (MgSO₄) (CAS: 7487-88-9) foi obtido da Êxodo Científica (Brasil) e cloreto de sódio (NaCl) (CAS: 7647-14-5) da marca Dinâmica (Brasil). Água ultrapura foi obtida com um Purelab® Ultra-purifier (Options-Q). Cromatógrafo líquido de ultra eficiência empregando o modo CLAE, com uma bomba de dois pistões, desgaseificador, amostrador automático acoplado a um detector de fluorescência (FLD) (Modelo Dionex UltiMate 3000, Thermo Scientific, Alemanha), vórtex (Phoenix, Brasil); centrífuga (rotina 380, Hettich, Alemanha).

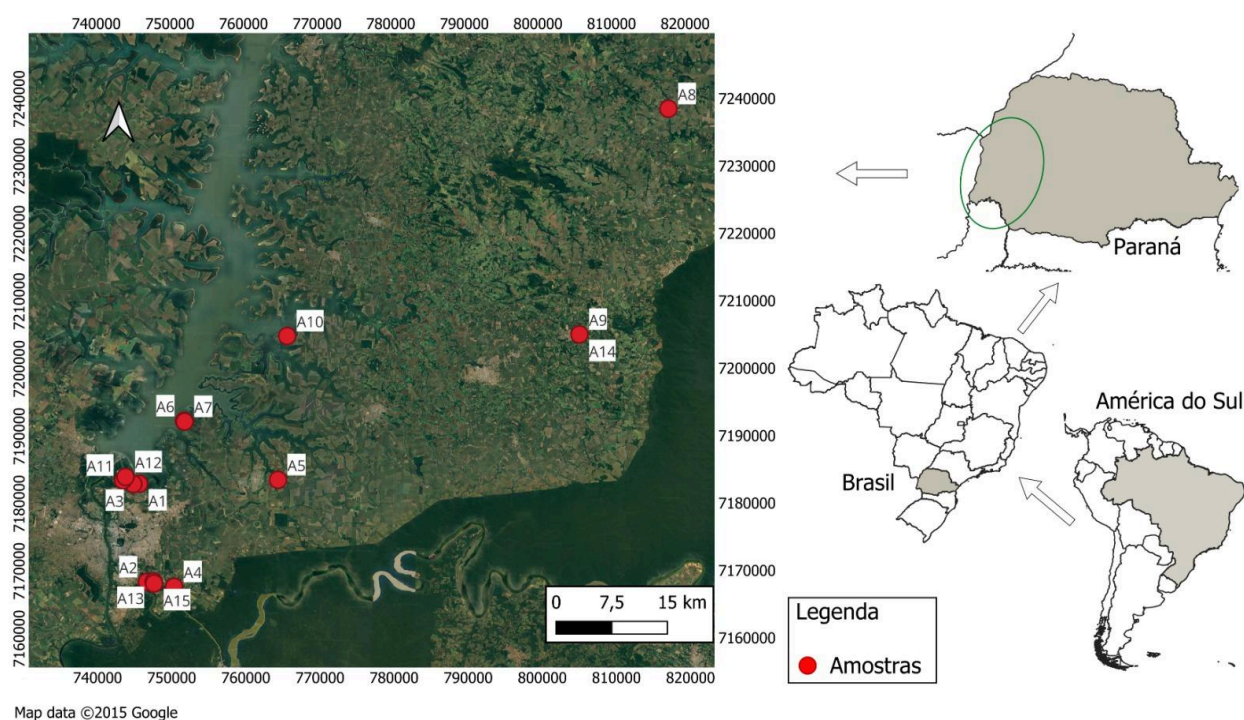
4.2 AMOSTRAGEM

Foram coletadas 44 amostras na região Oeste do Paraná em 15 diferentes apiários durante o ano de 2022. Foram realizadas três coletas, sendo elas após a florada da soja safra 2021/2022 (coleta 1 - janeiro/2022), a safra de milho (coleta 2 - maio/2022), e a safra silvestre (coleta 3 - dezembro/2022). Esta última safra foi compreendida pelo vazio sanitário até depois do plantio da soja safra 2022/2023, isto pois, naquele período houve uma escassez de água e recursos florais fazendo com que as abelhas não produzissem mel suficiente para ser retirado. Vale ressaltar que o

vazio sanitário compreende a um período de 90 dias, sendo do dia 10 de junho à 10 de setembro em que é proibido manter plantas de soja vivas na lavoura com o objetivo de minimizar casos de ferrugem-asiática da soja, evitando o surgimento da doença na safra.

A área de estudo e os pontos amostrais foram nos municípios de Foz do Iguaçu (n=9), Santa Terezinha de Itaipu (n=2), São Miguel do Oeste (n=1), São Pedro do Iguaçu (n=1) e Matelândia (n=2). Na Figura 7 encontra-se disposto os pontos amostrais, a qual foi gerada pelo Software QGIS 3.32.2 com os base cartográfica oriundas do IBGE (2021). Coletou-se 44 amostras, pois na coleta 3 um apiário não produziu mel o suficiente para ser retirado. A coleta amostral foi realizada pelos apicultores de modo que um mesmo apiário, constituído como um ponto amostral, possuía várias colméias, variando de 10 a 30 colméias. Os méis de cada apiário foram coletados, centrifugados e envasados em frascos de polietileno, após transportados para o Laboratório de Estudos Interdisciplinar em Meio Ambiente e Alimentos (LEIMAA), sendo as amostras mantidas à temperatura ambiente e mantidas sob proteção de luz.

Figura 7: Localização das amostras coletadas neste estudo.



Fonte: A autora (2024).

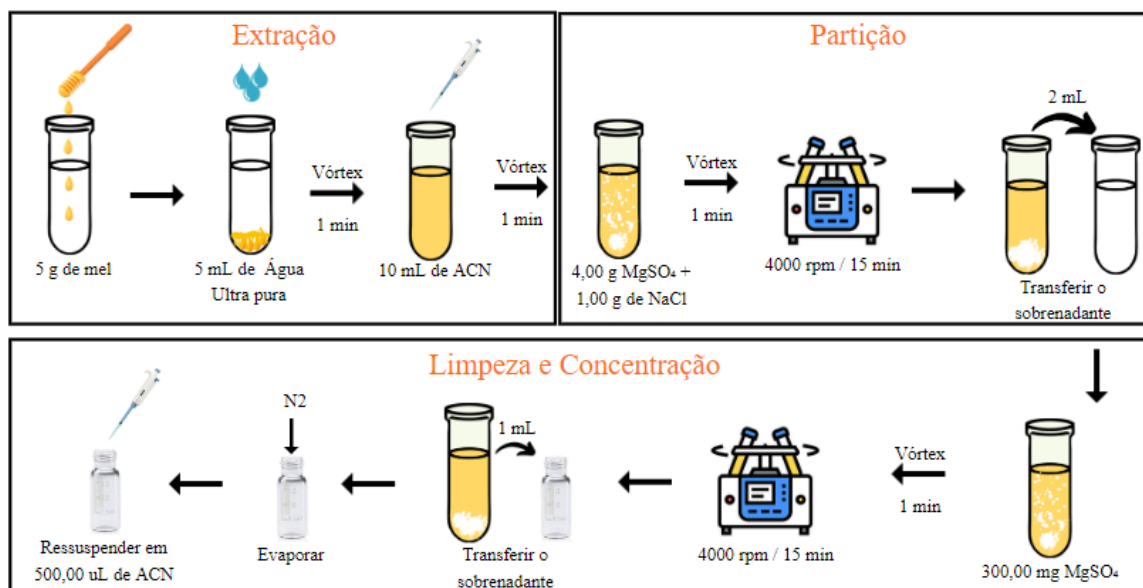
4.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE

As soluções padrões de estoque de glifosato, AMPA, FMOC-Cl, borato de sódio foram

individualmente preparadas. Para ambas, glifosato e AMPA preparou-se solução estoque individuais (solução I) a 1000 mg L^{-1} em acetonitrila e água (1:1 v/v). Uma solução intermediária (solução II) foi preparada contendo ambos os analitos a 25 mg L^{-1} , cada um, em água ultra pura. A partir desta preparou-se a solução final (solução III) a $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato e AMPA em água ultrapura, sendo utilizada para a construção da curva analítica. A solução estoque de FMOC-Cl foi preparada na concentração de $1,60 \text{ mg mL}^{-1}$ em acetonitrila, já a solução de borato de sódio foi preparado em água ultra pura a 40 mmol L^{-1} , a pH igual a 9. As soluções estoque de glifosato, AMPA e FMOC-Cl foram armazenadas em frasco de vidro âmbar e em freezer a $-23 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar a degradação dos compostos e formação de co-produtos. Já a solução de borato de sódio foi armazenada em frasco de vidro âmbar em geladeira a $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

O preparo de amostras empregou o método de QuEChERS para extração e limpeza, seguindo a metodologia de Viera *et al.*, (2017) com pequenas adaptações. Pesou-se 5 g de mel diretamente em um tubo falcon de polipropileno cônico de 50 mL. Posteriormente adicionou-se 5 mL de água ultrapura e homogeneizou-se em agitador tipo vórtex por 1 min. Em seguida, adicionou-se 10 mL de acetonitrila e realizou-se novamente vórtex por 1 min. Ainda no tubo de polipropileno de 50 mL, adicionou-se 4 g MgSO_4 e 1 g de NaCl, seguido de agitação em vórtex por 1 minuto e centrifugação a 4000 rpm por 15 min. Sequentemente, transferiu-se 2 mL do sobrenadante para um segundo tubo de polipropileno de 15 mL, ao qual acrescentou-se 300 mg de MgSO_4 , agitou-se por 1 min em vórtex e centrifugou-se a 4000 rpm por 15 min. Após a centrifugação, coletou-se uma alíquota de 1 mL do sobrenadante em um vial de 1,50 mL, a qual foi evaporada sob fluxo de nitrogênio usando um evaporador. Após seco ressuspendeu-se em $500 \mu\text{L}$ de acetonitrila, agitou-se em vórtex por 1 min.

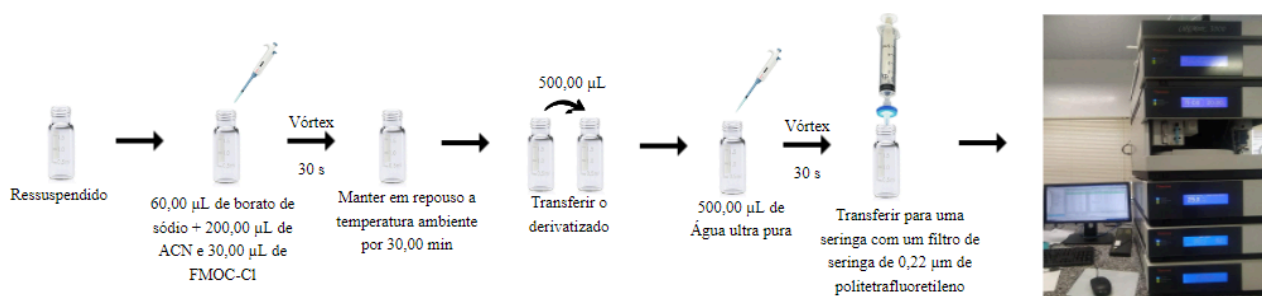
Figura 8: Etapas de extração, partição, limpeza e concentração da amostra de mel.



Fonte: A Autora (2024).

Com a amostra ressuspenso, iniciou-se a etapa de derivatização que seguiu a metodologia descrita por Mendonça *et al.*, (2020) com algumas adaptações, estas podem ser consultadas na Figura 9. As amostras e os pontos da curva analítica foram derivatizados diretamente nos vials de 1,50 mL contendo o material ressuspenso, pela adição de 60 μL de tampão borato, 200 μL de acetonitrila e 30 μL de FMOC-Cl. O vial foi agitado por 30 segundos em vórtex e mantido em repouso a temperatura ambiente por 30 min, após esse período uma porção de 500 μL do derivatizado foi transferido para um segundo vial de 1,50 mL e acrescentado 500 μL de água ultra pura, seguido de vórtex por 30 segundos. Posteriormente, todo o conteúdo foi transferido para uma seringa acoplada a um filtro de seringa de 0,22 μm de politetrafluoretileno (PTFE) sendo filtrado para um terceiro vial de 1,50 mL, o qual foi armazenado a 4 °C e em seguida foi feita a análise cromatográfica.

Figura 9: Etapas de derivatização até a injeção em CLAE-FLD.

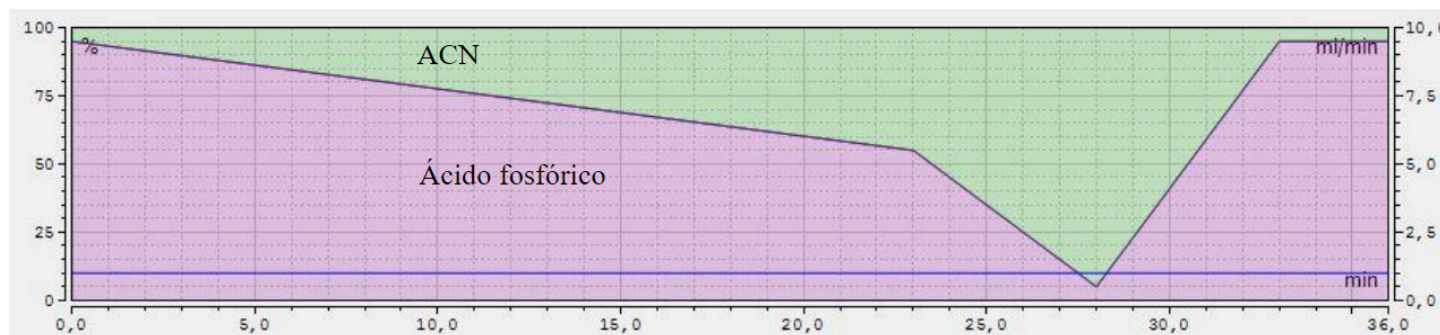


Fonte: A Autora (2024).

4.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A instrumentação, o método cromatográfico e suas condições foram baseados no trabalho de Mendonça *et al.*, (2020), sendo realizadas em um cromatógrafo líquido de ultra eficiência empregando o modo CLAE, com uma bomba de dois pistões, degaseificador, amostrador automático acoplado a um detector de fluorescência (FLD) (Modelo Dionex UltiMate 3000, Thermo Scientific, Alemanha). A separação ocorreu com uma coluna de fase reversa (Ace 5 C18, 5,00 lm, 250 4,60 mm i.d.) com coluna de guarda (Ace 5 C18). A fase móvel aquosa de 0,05% de ácido fosfórico (H_3PO_4), pH 2,50 (solvente A) e acetonitrila (solvente B) com uma vazão de 1 mL min^{-1} . A eluição foi por gradiente que consistia em 0 min 5% de B, 23 min 45% de B; 28 min 95% de B; 33 min 5% de B, restabelecendo as condições iniciais em 5% até atingir 36 min de tempo de corrida conforme pode ser visualizado na Figura 10, abaixo.

Figura 10: Avanço da eluição por gradiente.



Fonte: A Autora (2024).

Manteve-se constante a temperatura da coluna e do injetor a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o volume de injeções aplicadas foi de $20,00\text{ }\mu\text{L}$. Quanto à detecção dos analitos empregou-se os comprimentos de onda de excitação de 260 nm e de emissão de 317 nm . A aquisição dos cromatogramas e demais dados ocorreu pelo software Cromelion VR 7.2. A confirmação dos tempos de retenção foram obtidos por meio da injeção de padrões derivatizados de GLI-FMOC e AMPA-FMOC.

4.5 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A validação analítica seguiu conforme as diretrizes do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia e da Association of Official Analytical Chemists para 1 ppb ($\mu\text{g kg}^{-1}$), em que se avaliou o desempenho do método de preparação e análise frente aos seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, homocedasticidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ),

recuperação, repetibilidade e precisão intermediária.

A seletividade refere-se ao grau em que o método pode quantificar o analito desejado na presença de outros analitos, matrizes ou de outro material interferente. Foram avaliadas amostras de méis com e sem a adição de concentrações conhecidas de glifosato e AMPA, sendo avaliado o perfil cromatográfico. Para avaliar a presença do efeito de matriz, prepararam-se duas curvas analíticas, uma em água ultrapura e outra diretamente na matriz de mel, com quatro níveis de concentração e o braco da amostra sendo estas: 0, 1,80, 3,60, 10,90, 21,70 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e com três replicatas de cada nível. As inclinações das curvas foram comparadas pelo teste *t* de Student a 99,0% e a 95,0%.

O limite de detecção (LD) foi determinado pelo método simplificado previsto pela normativa DOQ-CGCRE-008 do INMETRO e pelo Appendix F da AOAC, em que pode ser estimado pela equação (1). Já o limite de quantificação (LQ) refere-se a menor quantidade de analito quantificáveis na amostra. Este foi determinado pela equação (2).

$$\text{LD: } 3,3 \text{ s/b} \quad (1) \qquad \text{LQ: } 10 \text{ s/b} \quad (2)$$

Em que *s* corresponde ao desvio padrão da resposta do branco e *b* o coeficiente angular da curva.

Para determinação de repetibilidade, preparou-se três concentrações da faixa de trabalho sendo estas baixa (3,60 $\mu\text{g kg}^{-1}$), média (10,90 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e alta (21,70 $\mu\text{g kg}^{-1}$) com 8 repetições para cada nível de concentração. Já o parâmetro de precisão intermediária foi avaliado em três concentrações da faixa de trabalho: baixa (3,60 $\mu\text{g kg}^{-1}$), média (10,90 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e alta (21,70 $\mu\text{g kg}^{-1}$) com 8 repetições para cada nível de concentração em dias diferentes de análise. Ambos os parâmetros citados acima foram avaliados pela planilha de Ribeiro *et al.*, (2008).

O parâmetro de recuperação foi determinado pela fortificação de amostras de mel com o analito em três diferentes concentrações da faixa de trabalho do método proposto, sendo estas 3,60, 14,50, 29,00 $\mu\text{g kg}^{-1}$, e foi calculada pela equação (3):

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (3)$$

Em que *C*₁ refere-se a concentração do analito na amostra fortificada, *C*₂ refere-se a concentração do analito na amostra não fortificada e *C*₃ a concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

Todas representações gráficas e análises de dados foram realizadas usando o Microsoft Excel 2016 e o Software Origin (Pro), versão 2022.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

A seletividade foi avaliada por meio da injeção de padrões de glifosato e AMPA preparados em mel nas concentrações de nula, média e alta (10,9 e 21,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$) para identificação dos sinais, com os tempo de retenção em 23,9 min para glifosato e 24,74 min para AMPA, como demonstrado na Figura 11. A partir desta constatou-se a presença de sinais analíticos bem resolvidos para glifosato e AMPA destacando-se claramente das demais respostas analíticas, o que possibilita a distinguir dos sinais de interesse dos demais sinais existentes no mel. Demonstrando ainda a não interferência dos componentes da matriz e assim, assegurando sinais exclusivos do glifosato e AMPA nos respectivos tempos de retenção.

O efeito de interferência da matriz foi verificado e está disposto nas Figuras 12 (A e B) pela comparação dos coeficientes angulares das curvas analíticas preparadas em água ultrapura e em mel pelo teste *t* de Student ($p < 0,05$). Os valores obtidos foram de 192,06 e 528,55 para glifosato e AMPA, respectivamente, ambos acima do $T_{\text{crítico}} = 3,18$ ($f = 3$), assim as curvas preparadas em água ultrapura e na matriz de mel são diferentes, logo existe a presença de efeito de matriz, visto que a matriz suprime o sinal do glifosato e do AMPA. Portanto, a curva analítica a ser utilizada para determinação de glifosato e AMPA em amostras de mel foi preparada na matriz de mel.

Figura 11: Cromatograma do glifosato e AMPA preparados em mel nas concentrações de: (a) 0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, (b) 10,90 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e (c) 21,70 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

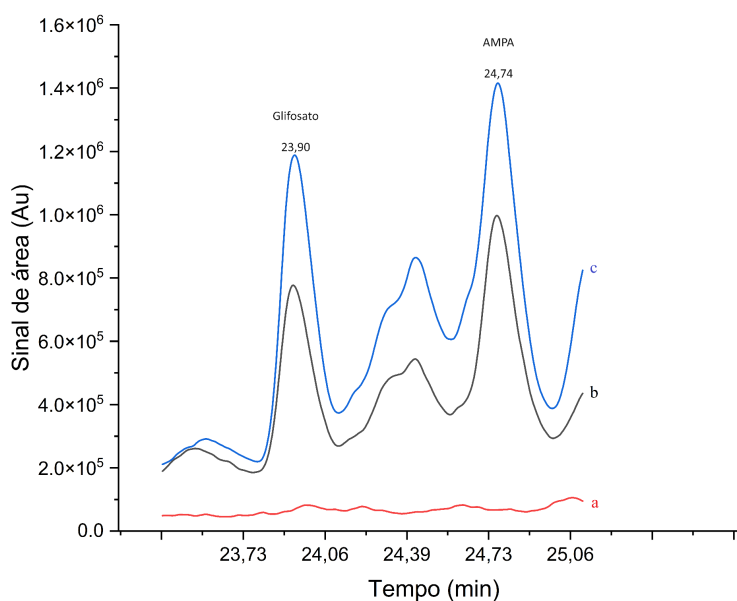
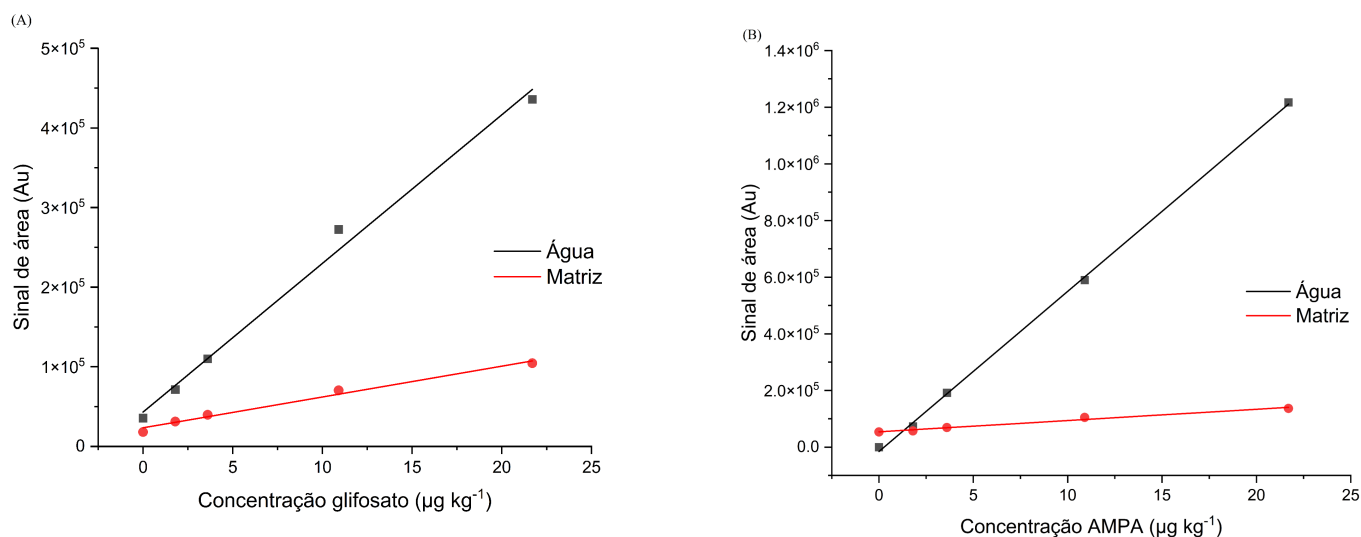


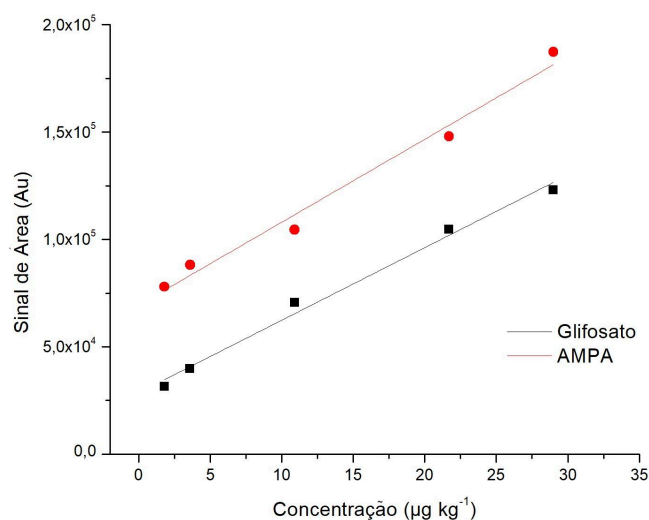
Figura 12: (A) Curva analítica do glifosato em água ultrapura e em mel; (B) Curva analítica do AMPA em água ultrapura e em mel.



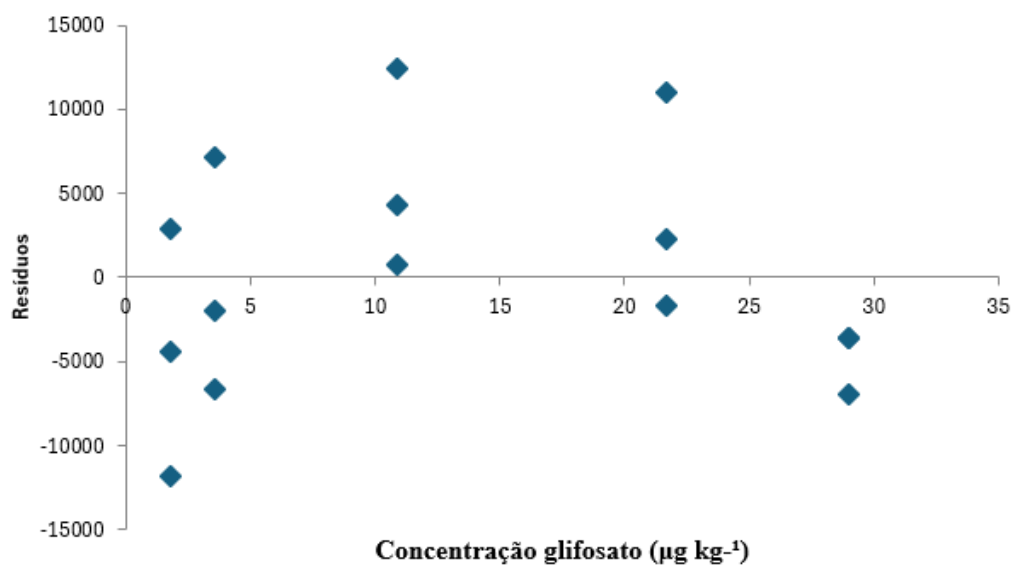
Legenda: (A) Curvas analíticas para glifosato em água ultrapura ($18647,00 x + 43228,00$; $R^2 = 0,99$) e na matriz – mel ($3869,00 x + 23420,00$; $R^2 = 0,98$); (B) Curvas analíticas para AMPA em água ultrapura ($56501,00 x - 15001,00$; $R^2 = 0,99$) e na matriz – mel ($3472,00 x + 59399,00$; $R^2 = 0,98$). Fonte: A Autora (2024).

O método proposto para a determinação de glifosato e AMPA em mel apresentou curvas analíticas dispostas da Figura 13 com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,99 para glifosato e 0,98 para AMPA, apresentando-se linearidade válida de acordo com o teste de variância a 95%. Os gráficos de resíduos, Figuras 14 e 15, das duas curvas analíticas apresentaram comportamento aleatório e sem a presença de pontos atípicos em ambos.

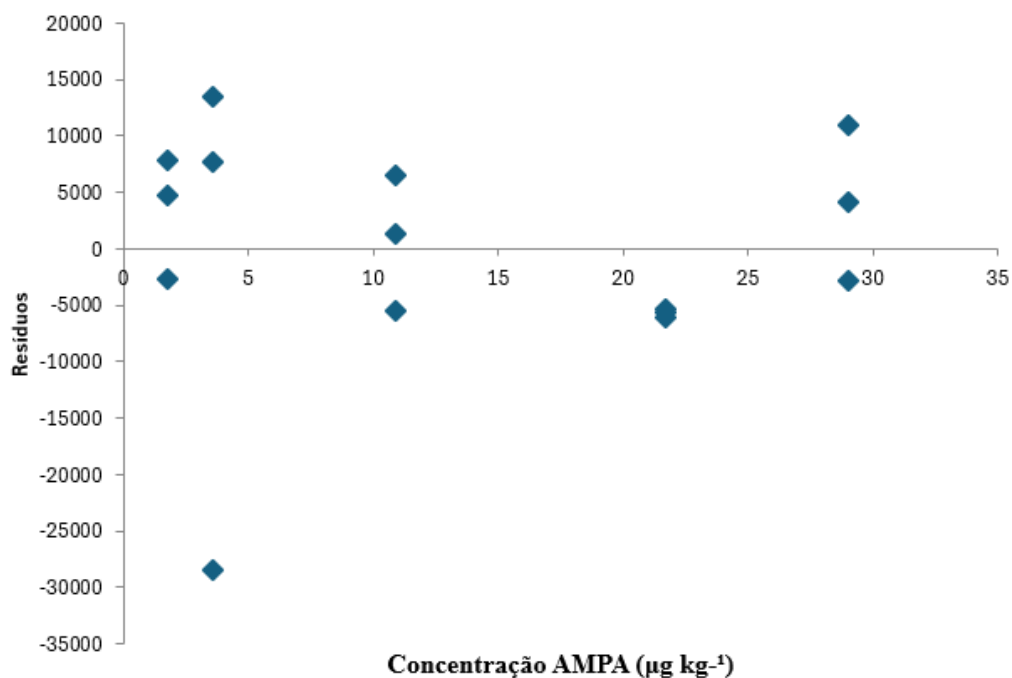
Figura 13: Curvas analíticas do glifosato e AMPA preparadas em mel.



Legenda: glifosato ($3379 x + 28573$; $R^2 = 0,99$) e AMPA ($3861 x + 69429$; $R^2 = 0,98$). Fonte: A Autora (2024).

Figura 14: Gráfico de resíduos para glifosato.

Fonte: A Autora (2024).

Figura 15: Gráfico de resíduos para AMPA.

Fonte: A Autora (2024).

Os limites de detecção (LD) para glifosato e AMPA foram de 0,52 e 0,36 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Já os limites de quantificação (LQ) obtidos para glifosato e AMPA foram de 1,57 e 1,10, respectivamente. Analisando os parâmetros de LD e LQ de outros métodos de determinação

de glifosato e AMPA em mel, estes variam muito e, em alguns casos, sendo estabelecidos próximos ao limite máximo estabelecido pela União Europeia. Souza *et al.*, (2021b) empregou a determinação por CLAE-FLD e obteve para glifosato e AMPA um LD de 20,00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e um LQ de 40,00 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Assim, o método proposto neste trabalho obteve valores menores de LD e LQ, demonstrando eficiência na detecção e quantificação dos resíduos em níveis mais baixos.

As recuperações médias obtidas para glifosato e AMPA foram de 95,26% e 106,89%, respectivamente, já as recuperações individuais encontram-se dispostas na Tabela 4. O valor médio para a recuperação frente às recomendações do INMETRO e a AOAC é entre 40% a 120% para 1 ppb ($\mu\text{g kg}^{-1}$), confirmando que o presente método se enquadra nas taxas de recuperação, as recuperações nos três níveis de concentração podem ser consultados na Tabela 4.

O critério de repetibilidade segundo o INMETRO e a AOAC é que para 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ o percentual médio de DPR não deve ser superior a 30%. A repetibilidade média obtida foi de 20,30% para glifosato e 25,80% para AMPA, o níveis e a respectiva repetibilidade individual encontra-se dispostas na Tabela 4, estando de acordo com as recomendações.

A precisão intermediária foi avaliada entre dois dias de análise diferentes com intervalo de duas semanas entre os dias, obtendo-se um desvio padrão relativo (DPR) médio para o glifosato de 18,96% e para o AMPA um DPR médio de 14,09%, o percentual médio de DPR não é superior a 30%, como exibido na Tabela 4. Portanto, não houveram diferenças significativas entre as concentrações obtidas nos dois dias de análise evidenciando a precisão intermediária do método proposto.

Tabela 4: Parâmetros de validação do método para análise de glifosato e AMPA em méis.

Parâmetros	Glifosato	AMPA
Curva analítica ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1,80 - 29,00	1,80 - 29,00
Equação da reta	$y = 3379 x + 28573$	$y = 3861 x + 69429$
Linearidade (R^2)	0,99	0,98
LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	0,52	0,36
LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1,57	1,10
Recuperação (%)		
3,60 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	110,24	106,89
14,50 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	95,26	115,96
29,00 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	90,11	104,49
Repetibilidade (%)		

3,60 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	22,40	25,80
10,90 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20,30	23,28
21,70 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	16,92	25,87
Precisão Intermediária (%)		
3,60 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	19,97	19,85
10,90 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	18,96	14,09
21,70 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	15,67	13,96

Legenda: LD: Limite de detecção; LQ: Limite de quantificação. Fonte: A Autora (2024).

5.2 ANÁLISE DE GLIFOSATO E AMPA EM MÉIS DE *APIS MELLIFERA*

Após a execução dos testes de validação do método de análise, 44 amostras de mel foram analisadas. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para glifosato e AMPA.

Tabela 5: Determinação de glifosato e AMPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em 44 amostras de mel coletadas em três safras apícolas do ano de 2022.

Amostra	Localização	Coleta 1		Coleta 2		Coleta 3	
		Janeiro/2022		Maio/2022		Dezembro/2022	
		Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA
1	Foz do Iguaçu	n.d	9,57	3,26	19,4	n.d	n.d
2	Foz do Iguaçu	n.d	n.d	623,14	11,23	7,64	10,61
3	Foz do Iguaçu	n.d	15,94	n.d	6,71	66,02	72,45
4	Foz do Iguaçu	n.d	7,07	n.d	15,94	2,48	81,63
6	Foz do Iguaçu	5,81	t	10,69	2,3	n.d	n.d
7	Foz do Iguaçu	7,4	19,96	35,48	16,28	n.d	n.d
11	Foz do Iguaçu	n.d	4,71	n.d	t	-	-
12	Foz do Iguaçu	3490,68	7,58	3,65	26,03	n.d	n.d
13	Foz do Iguaçu	1037,44	5,2	n.d	6,79	13,58	5,71
5	Santa Terezinha de Itaipu	1189,5	n.d	1995,38	n.d	n.d	n.d
15	Santa Terezinha de Itaipu	539,53	22,66	15,8	26,21	110,47	52,8
9	Matelândia	2,32	13,98	92,82	n.d	n.d	t
14	Matelândia	n.d	16,12	24,46	26,46	42,32	68,27
8	São Pedro do Iguaçu	119,74	9,19	12	9,42	n.d	t
10	São Miguel do Oeste	n.d	7,24	137,11	1,42	n.d	3,94

Legenda: n.d: não detectado (abaixo do LD $0,52 \mu\text{g kg}^{-1}$ para glifosato e $0,36 \mu\text{g kg}^{-1}$ para AMPA); t: analito traço detectado abaixo do LQ ($1,57 \mu\text{g kg}^{-1}$ para glifosato e $1,10 \mu\text{g kg}^{-1}$ para AMPA); - : amostra não coletada. Fonte: A Autora (2024).

Dos pontos amostrados, somente a amostra 11 proveniente da coleta 3 não pode ser obtida, visto que naquele período amostral compreendido pelo vazão sanitário as abelhas do apiário de estudo não produziram mel suficiente. Este fato pode estar relacionado com a escassez de recursos florais, visto que o estudo de Requier *et al.*, (2016) demonstrou que na primavera (setembro-dezembro) ocorre um declínio de pólen disponível, e com isso a colônia passa a procurar mais pólen ao invés de néctar, a matéria prima do mel, conseqüentemente tem-se um declínio da produção de mel na colméia.

Das 44 amostras analisadas 57,0% apresentaram a ocorrência de glifosato e 43,2% apresentaram níveis abaixo do LD do método. O AMPA foi encontrado em 70,00% das amostras, e abaixo do LD do método em 20,5% das amostras de méis. Glifosato e AMPA foram encontrados em conjunto em 46,0% das amostras analisadas. Apenas a amostra 15 apresentou glifosato e AMPA em todos os períodos coletados.

A coleta amostral 1 realizada após a safra de soja 2021/2022 apresentou os maiores níveis de glifosato, se somados e comparado com as demais coletas, e níveis menores para AMPA, este fato pode estar relacionado com as intensas aplicações de glifosato na cultura de soja expondo as abelhas a resíduos tanto em corpos d'água, bem como flores contaminadas não alvo e deriva da pulverização, por exemplo. Já na coleta 2 realizada posterior à safra de milho localiza-se níveis de glifosato somados inferiores aos da coleta anterior. Diferentemente do AMPA se comparado com a coleta 1, visto que grande parte das amostras tem seu nível de AMPA elevado da coleta 1 para a 2, representando uma possível degradação e formação do AMPA. Por fim, na coleta amostral 3, (mel produzido entre os meses junho e dezembro de 2022) localizou-se em apenas 6 amostras níveis de glifosato e 8 amostras abaixo do LD de $0,52 \mu\text{g kg}^{-1}$, para o AMPA esta coleta 3 apresentou o maior número de amostras abaixo do LD de $0,36 \mu\text{g kg}^{-1}$, enfatizando uma diminuição da presença de glifosato AMPA.

Localizou-se neste estudo 11 amostras que ultrapassaram o limite máximo de resíduos (LMR) estabelecido para glifosato em mel pela União Europeia de $50,00 \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo 5 amostras obtidas após a safra de soja, 4 após a safra de milho e 2 após o vazão sanitário. No estudo realizado por Souza *et al.*, (2021b) 40 amostras de mel brasileiro foram analisadas e destas 15 amostras possuíam glifosato igual ou acima do LQ do método desenvolvido. Vale ressaltar que neste estudo em que 4 amostras de um total de 5 provenientes do Paraná apresentaram níveis de glifosato acima do limite máximo de resíduos estabelecido pela União Europeia de $50,00 \mu\text{g kg}^{-1}$. A presença de glifosato em mel paranaense pode estar relacionada com o fato do Paraná ser o segundo maior produtor de soja e um grande produtor de milho, além de possuir um histórico de consumo crescente nos últimos anos de glifosato (IBAMA, 2022; Embrapa, 2023).

Portanto, fatores como a intensificação da agricultura como foco no cultivo de soja e milho, a diminuição das florestas, bem como áreas de preservação ambiental tem contribuído na contaminação do mel e dos demais produtos apícolas. Vale ressaltar que a exposição das abelhas à glifosato pode ocorrer pela contaminação de corpos d'água localizados próximos das áreas agrícolas e dos apiários, outras culturas ou vegetações nativas não alvo, varroa residual da pulverização ou poeira contaminada, como já discorrido pelos trabalhos de Florencia *et al.*, (2017), Farina *et al.*, (2019), Lupi *et al.*, (2019), Mendonça *et al.*, (2020).

Rubio *et al.*, (2014) avaliaram méis adquiridos na Filadélfia (EUA) e observaram que 59% dos méis apresentaram concentrações de glifosato, sendo que 45% destas eram considerados produtos orgânicos e os demais méis não orgânicos, demonstrando fragilidade no sistema orgânico de produção de mel frente a presença de resíduos de glifosato. Rampazzo *et al.*, (2023) realizaram um levantamento bibliográfico em 20 estudos, com um total de 1965 amostras analisadas, destas, 625 amostras (32%) apresentavam glifosato variando entre 2,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ até 5.500 $\mu\text{g kg}^{-1}$, já em 9 estudos com um total de 471 amostras analisadas, 208 (44%) amostras apresentaram AMPA em níveis entre 1,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Bergero *et al.*, (2021) investigaram o pão de abelha e mel e relataram a ocorrência de glifosato e AMPA em ambas as matrizes, com níveis mais altos em pão de abelha oriundo de áreas agrícolas. A cera, outro produto apícola, também têm sido investigada quanto a presença de glifosato e AMPA, um estudo amplo de El Agrebi *et al.*, (2020) analisaram 10 méis provenientes de apiários que apresentaram resíduos de glifosato e AMPA na cera, e apenas duas amostra possuía resíduos de glifosato no mel, entretanto nenhum resíduo de AMPA foi detectado nas amostras, demonstrando que não ocorre a transferência de glifosato e AMPA da cera para o mel.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método analítico validado para análise de glifosato e AMPA em mel foi adequado e eficiente na quantificação dos resíduos do herbicida, apresentando baixos limites de determinação e quantificação possibilitando a determinação e quantificação em um maior número de amostras mesmo contendo concentrações baixas de glifosato e AMPA. A análise das amostras reais de mel do Oeste Paranaense demonstrou a aplicabilidade do método proposto e os resultados demonstram contaminação de mel por glifosato e AMPA, em que foram observados ambos os analitos em conjunto em 20 amostras. Já os valores mais elevados, acima do LMR estabelecido pela União Europeia, para glifosato foram encontrados em 11 amostras enfatizando fragilidade no resguardo das abelhas e no processo de fabricação de mel. Estes resultados revelam a importância do monitoramento da presença de glifosato e AMPA em mel a fim de garantir segurança para o consumidor. Mais investigações são necessárias em busca das possíveis fontes de contaminação do mel por glifosato e AMPA para evitar e minimizar os níveis de resíduos de agrotóxicos em mel. É de suma importância a divulgação científica destes resultados a fim de alertar os apicultores dos possíveis riscos associados à produção de um mel contaminado. Também é crucial buscar por políticas públicas que enfatizem melhorias na gestão e acompanhamento do uso de agrotóxicos na agricultura do oeste do Paraná, para evitar e minimizar os níveis de resíduos de glifosato e AMPA em mel.

7 REFERÊNCIAS

- AENDA. Associação Nacional das Empresas de Produtos Fitossanitários. **Saiba quais são os princípios ativos dos agrotóxicos mais vendidos no mundo.** 2023 Disponível em: https://www.aenda.org.br/noticia_imprensa/saiba-quais-sao-os-principios-ativos-dos-agrotoxicos-mais-vendidos-no-mundo/#:~:text=O%20glifosato%20%C3%A9%20o%20agrot%C3%B3xico,as%20vendas%20dos%20principais%20pesticidas. Acesso em: 17 jan. 2024.
- AL NAGGAR, Y.; CODLING, G.; VOGT, G.; NAIEM, E.; MONA, M.; SEIF, A.; GIESY, J. P. Organophosphorus insecticides in honey, pollen and bees (*Apis mellifera* L.) and their potential hazard to bee colonies in Egypt. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 114, p. 1-8, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.039>
- ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of Analytical Chemistry and Microbiology**, v. 83, p. 412–431, 2003. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Índice monográfico: G01 - Glifosato.** 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/g-h-i/4378json-file-1>. Acesso em: 17 jan. 2024.
- AOAC. International Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, The Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, 2016.
- BALBUENA, M. S.; TISON, L.; HAHN, M. L.; GREGGERS, U.; MENZEL, R.; FARINA, W. M. Effects of sublethal doses of glyphosate on honeybee navigation. **Journal of Experimental Biology**, v. 218, p. 2799-2705, 2015. <https://doi.org/10.1242/jeb.117291>
- BATTTISTI, L.; POTRICH, M.; SAMPAIO, A. R.; GHISI, N. C.; COSTA-MAIA, F. M.; ABATI, R.; MARTINEZ, C. B. R.; SOFIA, S. H.; Is glyphosate toxic to bees? A meta-analytical review. **Science of The Total Environment**, v. 67, p. 145397, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145397>
- BERG, C. J.; KING, H. P.; DELENSTARR, G.; KUMAR, R.; RUBIO, F.; GLAZE, T. Glyphosate residue concentrations in honey attributed through geospatial analysis to proximity of large-scale agriculture and transfer off-site by bees. **Plos One**, v. 13, n. 7, p. e0198876, 2018. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0198876>
- BERGERO, M.; BOSCO, L.; GIACOMELLI, A.; ANGELOZZI, G.; PERUGINI, M.; MEROLA, C. Agrochemical Contamination of Honey and Bee Bread Collected in the Piedmont Region, Italy. **Environments**, v. 8, n. 7, p. 62, 2021. <https://doi.org/10.3390/environments8070062>
- BLOT, N.; VEILLAT, L.; ROUZÉ, R.; DELATTE, H. Glyphosate, but not its metabolite AMPA, alters the honeybee gut microbiota. **Plos One**, v. 14, p. 1-16, 2019. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0215466>
- BRASIL. Presidência da República. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Disponível em:

<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao/arquivos-de-legislacao/decreto-4074-2002-decreto-dos-agrotoxicos/view>. Acesso em: 17 jan. 2024.

BRASIL. Presidência da República. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Disponível em <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao/arquivos-de-legislacao/lei-7802-1989-lei-dos-agrotoxicos/view>. Acesso em: 17 jan. 2024.

BOMMURAJ, V.; CHEN, Y.; KLEIN, H.; SPERLING, R.; BAREL, S.; SHIMSHONI, J. A. Pesticide and trace element residues in honey and beeswax combs from Israel in association with human risk assessment and honey adulteration. **Food Chemistry**, v. 299, p. 125123, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125123>

BOILLY, M.; SARRASIN, B.; DEBLOIS, C.; ARAS, P.; CHAGNON, M. Acetylcholinesterase in honey bees (*Apis mellifera*) exposed to neonicotinoids, atrazine and glyphosate: Laboratory and field experiments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5603-5614, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1568-2>

CARNEIRO, R. T. A.; TAKETA, T. B.; NETO, R. J. G.; OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V. V., Moraes, M. A., Silva, C.M. G., Beppu, M. M., Fraceto, L. F. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 353-360, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.005>

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de Informação Toxicológica (FiT): Glifosato**. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Glifosato.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2024.

CHAMKASEM, N.; VARGO, J. Development and Independent Laboratory Validation of an Analytical Method for the Direct Determination of Glyphosate, Glufosinate, and Aminomethylphosphonic Acid in Honey by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. **Journal of Regulatory Science**, v. 5, p. 1–9, 2017. <https://doi.org/10.21423/JRS-V05N02P001>

CHIESA, L. M.; NOBILE, M.; PANSERI, S.; ARIOLI, F. Detection of Glyphosate and Its Metabolites in Food of Animal Origin Based on Ion-Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry (IC-HRMS). **Food Additives & Contaminants: Part A**, v.36, ed.4, p.592–600, 2019.

CODLING, G.; AL NAGGAR, Y.; GIESY, J. P.; ROBERTSON, A. J. Concentrations of neonicotinoid insecticides in honey, pollen and honey bees (*Apis mellifera* L.) in central Saskatchewan, Canada. **Chemosphere**, v. 144, p. 2321-2328, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.135>

COMEX. Comex Stat. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/comex-vis>. Acesso em: 17 jan. 2024.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Grãos - por unidade de federação**. 2024. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras/itemlist/category/907-graos-por>

-unidades-da-federacao. Acesso em: 17 jan. 2024.

EL AGREBI, N.; TOSE, S.; WILMART, O.; SCIPPO, M. L.; GRAAF, D. C.; SAEGERMAN, C. Honeybee and consumer's exposure and risk characterisation to glyphosate-based herbicide (GBH) and its degradation product (AMPA): residues in beebread, wax, and honey. **Science of The Total Environment**, v. 704, p. 135312, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135312>

EL-NAHHAL, Y. Pesticide residues in honey and their potential reproductive toxicity. **Science of The Total Environment**, v. 741, p. 139953, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139953>

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Soja em números (safra 2022/23), 2023. Disponível: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em: 02 out. 2023.

EUROPEAN DATA BASE. Maximum limits residue levels. Commission Regulation (EU) N° 293/2013 of 20 March, 2013. Disponível em: <http://data.europa.eu/eli/reg/2013/293/oj>. Acesso em: 07 set. 2023.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Beekeeping and sustainable livelihoods**. Diversification booklet number 1, Second edition, Rome, 2011. Disponível em: <https://www.fao.org/3/i2462e/i2462e.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2024.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed - Pesticide Residues**. Roma, 2016. Disponível em: <https://www.fao.org/3/i5452e/i5452e.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2024.

FARINA, W. M.; BALBUENA, M. S.; HERBERT, L. T.; GONALONS, C. M.; VÁRQUEZ, D. E. Effects of the herbicide glyphosate on honey bee sensory and cognitive abilities: Individual impairments with implications for the hive. **Insects**, v. 10, ed. 10, p. 354, 2019. <https://doi.org/10.3390/insects10100354>

FLORENCIA, F. M.; CAROLINA, T.; ENZO, B.; LEONARDO, G. Effects of the herbicide glyphosate on non-target plant native species from Chaco forest (Argentina). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 144, p. 360-368, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.049>

Gandhi, K., Khan, S., Patrikar, M., Markar, A., Kumar, N., Choudhari, A., Sagar, P., Indurkar, S. Exposure risk and environmental impacts of glyphosate: Highlights on the toxicity of herbicide co-formulants. **Environmental Challenges**, v. 4, p. 100149, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100149>

HASSAAN, M. A.; EL NEMR, A. Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 46, ed. 1, p. 207-220, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.08.007>

HEINDRICKSON, M.; NUNES, S. P. Apoio à diversificação da agricultura familiar da região Sudoeste do Paraná por meio do desenvolvimento de estudos de cadeias produtivas, palestras e cursos às cooperativas do sistema Unicafe e agentes de extensão rural. 8° Seminário de Extensão e

Inovação. UTFPR - Apucarana-PR, 2018.

HINTON, J.; SCHOOOUTEN, C.; AUSTIN, A.; LLOYD, D. An Overview of Rural Development and SmallScale Beekeeping in Fiji. **Bee World**, v. 97, ed. 2, p. 39-44, 2020.

<https://doi.org/10.1080/0005772X.2019.1698104>

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos 2022**. Disponível em:

<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 17 jan. 2024.

IBGE. América do Sul: Ênfase na região do Paraná localizado no Brasil. Brasil: IBGE, 2021. Base cartográfica. Escala 1:250.000. Disponível em:

https://geoftp.ibge.gov.br/cartas_e_mapas/bases_cartograficas_continuas/bc250/versao2021/geopackage/. Acesso em: 25 jan. 2024.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2020. Pesquisa da Pecuária Municipal (PPM). Disponível em:

<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9107-producao-da-pecuaria-municipal.html?=&t=destaques>. Acesso em: 25 jan. 2024.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia. DOQ-CGCRE-008 Revisão 09, Validação dos métodos otimizados segundo orientações sobre validação de métodos Analíticos, 2020. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_08.pdf. Acesso em: 25 jan. 2024.

JANSON, M.; PUGAJEVA, I.; BARTKEVICS, V.; KARKEE, H. B. LC-MS/MS Characterisation and Determination of Dansyl Chloride Derivatized Glyphosate, Aminomethylphosphonic Acid (AMPA), and Glufosinate in Foods of Plant and Animal Origin. **Journal of Chromatography B**, v. 1177, p. 122779, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.122779>

JOHN, J.; LIU, H. Glyphosate Monitoring in Water, Foods, and Urine Reveals an Association between Urinary Glyphosate and Tea Drinking: A Pilot Study. *International Journal of Environmental Health Engineering (IJEHE)*, v. 12, p. 1-5, 2018.

https://doi.org/10.4103/ijehe.ijehe_5_17

JUNIOR, E. D. S.; NEVES, G. A. O.; NASCIMENTO, A. S. Determinação de resíduos de agrotóxicos em mel e análise palinológica. *Revista Educação Ambiental em Ação*, n. 69, 2019. <http://revistaea.org/artigo.php?idartigo=3851>

KARISE, R.; RAIMETS, R.; BARTKEVICS, V.; PUGAJEVA, I.; PIHLIK, P.; KERES, I.; WILLIAMS, I. H.; VIINALASS, H.; MAND, M. Are pesticide residues in honey related to oilseed rape treatments?. **Chemosphere**, v. 188, p. 389–396, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosfera.2017.09>

KASIOTIS, K. M.; ANAGNOSTOPOULOS, C.; ANASTASIADOU, P.; MACHERA, K. Pesticide residues in honeybees, honey and bee pollen by LC–MS/MS screening: Reported death incidents in honeybees. **Science of The Total Environment**, v. 485-486, p. 633-642, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.042>

LIGNANI, L. B.; BRANDÃO, J. L. G. The dictatorship of agrochemicals: the National Program of Agricultural Defensives and changes in pesticides production and consumption in Brazil, 1975-1985. *História, Ciências, Saúde*, v. 29, n. 2, p. 337-359, 2022.

<https://doi.org/10.1590/S0104-59702022000200003>

LIMA, S. A. M. **A apicultura como alternativa social, econômica e ambiental para a XI Mesorregião do noroeste do Parana**. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal da UFPR. Curitiba, 2005. Disponível em: <http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos_teses/teses_geografia2008/dissertacaosirleiapmilanolima.pdf#:~:text=O%20estudo%20visou%20integrar%20a,em%20rela%C3%A7%C3%A3o%20%C3%A0s%20quest%C3%B5es%20ambientais>. Acesso em: 14 Abr. 2024.

LIMA, I. B.; BOECHAT, I. G.; GUCKER, B. Glyphosate in Brazil: use, aquatic contamination, environmental effects, and health hazards. *Caderno de Geografia*, v. 31, n. 1, 2021.

<https://doi.org/10.5752/p.2318-2962.2021v31nesp1p90>

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrochemicals and their impacts on human and environmental health: a systematic review. *Saúde debate*, v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018.

<https://doi.org/10.1590/0103-1104201811714>

LÓPEZ, A.; RUIZ, P.; FUENTES, E.; YUSÀ, V.; DUALDE, P.; MIRALLES, P.; COSCOLLÀ, C. Simultaneous direct determination of Glyphosate and AMPA in the ambient air and inhalation risk assessment in a Mediterranean Region (Spain). *Atmospheric Environment*, v. 317, p. 120204, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120204>

LUPI, L.; BEDMAR, F.; PURICELLI, M.; MARINO, D.; APARICIO, V. C.; WUNDERLIN, D.; MIGLIORANZA, K. S. B. Glyphosate runoff and its occurrence in rainwater and subsurface soil in the nearby area of agricultural fields in Argentina. *Chemosphere*, v. 225, p. 906-914, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.090>

MAKNI, Y.; DIALLO, T.; ARESKOU, F.; GUÉRIN, T.; PARINET, J. Optimisation and implementation of QuEChERS-based sample preparation for identification and semi-quantification of 694 targeted contaminants in honey, jam, jelly, and syrup by UHPLC-Q/ToF high-resolution mass spectrometry. *Food Chemistry*, v. 425, p. 136448, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136448>

MARCOLIN, L. C.; LIMA, L. R.; ARIAS, J. L. O.; BERRIO, A. C. B.; KUPSKI, L.; BARBOSA, S. C.; PRIMEL, E. G. Meliponinae and Apis Mellifera honey in Southern Brazil: Physicochemical characterization and determination of pesticides. *Food Chemistry*, v. 363, p. 130175, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130175>

MAPA. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Mel, Instrução Normativa N° 11, de 20 de outubro de 2000, 1-5, 2000. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/defesa-agropecuaria/copy_of_suasa/regulamentos-tecnicos-de-identidade-e-qualidade-de-produtos-de-origem-animal-1/IN11de2000.pdf. Acesso em: 25 jan. 2024.

- MAPA. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Animal – PNCR, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-contr-ole-de-residuos-e-contaminantes/ManualPNCRCFinalDiagramado.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2024.
- MEDICI, S. K.; MAGGI, M. D.; GELETO, L.; IGLESIAS, M. R.; SARLO, E. G.; RECAVARREN, M. I.; SALAR, P. E.; EGUARAS, M. J. Influence of the agricultural landscape surrounding *Apis mellifera* colonies on the presence of pesticides in honey. **Apidologiem**, v. 53, n. 21, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13592-022-00930-9>
- MENDONÇA, C. F. R.; BOROSKI, M.; CORDEIRO, G. A. M.; TOCI, A. T. Glyphosate and AMPA occurrence in agricultural watershed: the case of Parana Basin 3, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, ed. 10, p. 909-920, 2020. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1794703>
- Microsoft Excel, Versão 2016. Microsoft Corporação, 1995.
- MUKIIBI, S. B.; NYANZE, S. A.; KWETEGYEKA, J.; OLISAH, C.; TAIWO, A. M.; MUBIRU, E.; TEBANDEKE, E.; MATOVU, H.; ODANGO, S.; ABAYI, J. J.; NGENO, E. C.; SILLANPAA, M.; SSEBUGERE, P. Organochlorine pesticide residues in Uganda's honey as a bioindicator of environmental contamination and reproductive health implications to consumers. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 214, p. 112094, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112094>
- MUNOZ, J. P.; SILVA-PAVEZ, E.; CARRILLO-BELTRÁN, D.; CALAF, G. M. Occurrence and exposure assessment of glyphosate in the environment and its impact on human beings. **Environmental Research**, v. 231, p. 116201, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116201>
- MURCIA-MORALES, M.; HEINZEN, H.; PARRILLA-VÁRQUEZ, P.; GÓMEZ-RAMOS, M. M., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Presence and distribution of pesticides in apicultural products: A critical appraisal. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 142, p. 116506, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116506>
- NODARI, R. O.; HESS, S. C. Campeão de vendas, cientificamente o Glifosato é um agrotóxico perigoso. **Revista Eletrônica de Extensão - Extensão**, v. 17, n. 35, 2020. <https://doi.org/10.5007/1807-0221.2020v17n35p2>
- ORSO, D.; FLORIANO, L.; RIBEIRO, L. C.; BANDEIRA, N. M. G.; PRESTES, O. D.; 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, p. 1638-1653, 2016. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0339-8>
- ORIGIN(PRO), Versão 2022. OriginLab Corporação, Northampton, MA, USA.
- PAREJA, L.; JESÚS, F.; HEIZEN, H.; HERNANDO, M. D.; RAJSKI, L.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Evaluation of glyphosate and AMPA in honey by water extraction followed by ion chromatography mass spectrometry. A pilot monitoring study. **Analytical Methods**, v. 11, p. 2123-2128, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9AY00543A>

PEREIRA, L. H.; BARBOSA, F. K. N.; OLIVEIRA, F. M.; CALDAS, F. R. L.; NASCIMENTO, P. S. S. Effects of the use of pesticides on bees: a systematic review on scientific Databases. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 12, p. 32821-32833, 2019. <https://doi.org/10.34117/bjdv5n12-340>

POL, J. J.; HUPFFER, H. M.; FIGUEIREDO, J. A. S. Risks of the herbicide glyphosate: scientific controversy or denial of human health damages? **R. Opin. Jur**, n. 32, p. 267-295, 2021. <https://doi.org/10.12662/2447-6641oj.v19i32.p267-295.2021>

PEILLEX, C.; PELLETIER, M. The impact and toxicity of glyphosate and glyphosate-based herbicides on health and immunity. **Journal of Immunotoxicology**, v. 17, ed. 1, 2020. <https://doi.org/10.1080/1547691X.2020.1804492>

PPDB. Pesticide Properties DataBase. **Glyphosate (Ref: Mon 0573)**. University of Hertfordshire, 2023. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/373.htm>. Acesso em: 17 jan. 2024.

RAMPAZZO, J.; GAZZOTTI, T.; ZIRONI, E.; PAGLIUCA, G. Glyphosate and Glufosinate Residues in Honey and Other Hive Products. **Foods**, v. 12, ed. 6, p. 1155, 2023. <https://doi.org/10.3390/foods12061155>

REQUIER, F.; ODOUX, J. F.; HENRY, M.; BRETAGNOLLE, V. The carry-over effects of pollen shortage decrease the survival of honeybee colonies in farmlands. **Journal of Applied Ecology**, v. 54, ed. 4, p. 1161-1170, 2016. <https://doi.org/10.1111/1365-2664.12836>

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Validation worksheet: a new tool to estimate figures of merit in the validation of univariate analytical methods. **Química Nova**, v. 31, p. 164–173, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100029>

RISSATO, S. R.; GALHIANE, M. S.; ALMEIDA, M. V.; GERENUTTI, M. Multiresidue determination of pesticides in honey samples by gas chromatography–mass spectrometry and application in environmental contamination. *Food Chemistry*, v. 101, p. 1719–1726, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.034>

RODRIGUES, J.; MYSKIW, A. M. **Perserção de apicultores sobre a importância econômica, social e ambiental da atividade em Nova Prata do Iguaçu, PR**. Artigo apresentado ao curso de Licenciatura em Ciências Biológicas da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), 2022. Disponível em: <https://rd.uffs.edu.br/bitstream/prefix/6298/1/RODRIGUES.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2024.

RUBIO, F.; GUO, E.; KAMP, L. Survey of Glyphosate Residues in Honey, Corn and Soy Products. **Journal of Environmental e Analytical Toxicology**, v. 5, n. 1, p. 1-8, 2014. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000249>

SABIDA, D. T.; SANTOS, M. S. M.; MUELLER, L. P.; JÚNIOR, R. P. S. O panorama da utilização de agrotóxicos no Brasil. **Educação Ambiental em Ação**, 2019. Disponível em: <http://www.revistaea.org/artigo.php?idartigo=3704>. Acesso em: 17 jan. 2024.

SCHOUTEN, C.; LLOYD, D. J. Considerations and factors influencing the success of beekeeping programs in developing countries. **Bee World**, v. 96, ed. 3, p. 75–80, 2019. <https://doi.org/10.1080/0005772X.2019.1607805>

SCHOUTEN, C. N. Factors influencing beekeepers income, productivity and welfare in developing countries: a scoping review. **Journal of Apicultural Research**, v. 60, ed. 2, p. 204-219, 2020. <https://doi.org/10.1080/00218839.2020.1844464>

SILVA, M. R.; GALON, L.; ROSSETTO, E. R. O.; SILVA, A. F.; FAVRETTO, E. L.; BUNETTO, L.; GALLINA, A.; SILVA, A. M. L.; TONIN, R. J. Manejo de plantas daninhas em milho resistente ao glifosato. **Arq. Inst. Biol**, v. 87, n. e0862019, p. 1-9, 2020. <https://doi.org/10.1590/1808-1657000862019>

SOUZA, A. P. F.; PETRARCA, M. H.; BRAGA, P. A. C.; RODRIGUES, N. R.; REYES, F. G. R. Analysis of insecticide residues in honey by liquid chromatography tandem mass spectrometry using QuEChERS optimized by the Plackett Burman design. **CyTA - Journal of Food**, v. 19, ed. 1, p. 326-332, 2021a. <https://doi.org/10.1080/19476337.2021.1901785>

SOUZA, A. P. F.; RODRIGUES, N. R.; REYES, F. G. R. Glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) residues in Brazilian honey. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 14, ed. 1, p.40-47, 2021b. <https://doi.org/10.1080/19393210.2020.1855676>

SGOLASTRAS, F.; HINAREJOS, S.; PITTS-SINGER, T. L.; BOYLE, N. K.; JOSEPH, T.; LUCKMANN, J.; RAINE, N. E.; SINGH, R.; WILLIAMS, N. M.; BOSCH, J. Pesticide exposure assessment paradigm for solitary bees. **Environmental Entomology**, v. 48, ed. 1, p. 22-35, 2019. <https://doi.org/10.1093/ee/nvy105>

TAVARES, D. C. G.; SHINODA, D. T.; MOREIRA, S. S. C.; FERNANDES, A. D. Use of agrochemicals in Brazil and their correlation with intoxications. **Sistemas & Gestão**, v. 15, n, p. 2–10, 2020. <https://doi.org/10.20985/1980-5160.2020.v15n1.1532>

THOMPSON, T. S.; VAN DEN HEEVER, J. P.; LIMANOWKA, R. E. Determination of glyphosate, AMPA, and glufosinate in honey by online solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 36, ed. 3, p. 434-446, 2019. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1577993>

TONG, Z.; DUAN, J.; WU, Y.; LIU, Q.; HE, Q.; SHI, Y.; YU, L.; CAO, H. A survey of multiple pesticide residues in pollen and beebread collected in China. **Science of The Total Environment**, v. 640–641, p. 1578-1586, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.424>

TOSELLI, G.; SGOLASTRA, F. Seek and you shall find: An assessment of the influence of the analytical methodologies on pesticide occurrences in honey bee-collected pollen with a systematic review. **Chemosphere**, v. 258, p. 127358, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127358>

VIERA, M. S.; RIZETTI, T. M.; SOUZA, M. P.; MARTINS, M. L.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Multiresidue determination of pesticides in crop plants by the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and ultra-high-performance liquid chromatography

tandem mass spectrometry using a calibration based on a single level standard addition in the sample. **Journal of Chromatography A**, v. 1526, p. 119-127, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.048>

WANG, X.; GOULSON, D.; CHEN, L.; ZHANG, J.; ZHAO, W.; JIN, Y.; YANG, S.; ZHOU, J. Occurrence of Neonicotinoids in Chinese Apiculture and a Corresponding Risk Exposure Assessment. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 8, p. 5030, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07162>

WANG, F.; WANG, Y.; LI, Y.; ZHANG, S.; SHI, P.; LI-BYARLAY, H.; LUO, S. Pesticide residues in beebread and honey in *Apis cerana cerana* and their hazards to honey bees and human. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 238, p. 113574, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113574>

WARD, M. H.; MADRIGAL, J. M.; JONES, R. R.; FRIESEN, M. C.; FALK, R. T.; KOEBEL, D.; METAYER, C. Glyphosate in house dust and risk of childhood acute lymphoblastic leukemia in California. **Environment International**, v. 172, p. 107777, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107777>

WIEST, L.; BELETÉ, A.; GIROUD, B.; FRATTA, C.; AMIC, S.; LAMBERT, O.; POULIQUEN, H.; ARNAUDGUILHEM, C. Multi-residue analysis of 80 environmental contaminants in honeys, honeybees and pollens by one extraction procedure followed by liquid and gas chromatography coupled with mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, ed. 34, p. 5743-5756, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.06.079>

XIAO, J.; HE, Q.; LIU, Q.; WANG, Z.; YIN, F.; CHAI, Y.; YANG, Q.; JIANG, X.; LIAO, M.; YU, L.; JIANG, W.; CAO, H. Analysis of honey bee exposure to multiple pesticide residues in the hive environment. **Science of The Total Environment**, v. 805, p. 150292, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150292>

ZADINELLO, R.; CHAVES, M. M.; SANTOS, R. F.; BASSEGIO, D.; WERNCKE, I. Influência da aplicação de Glifosato na produtividade da soja. **Acta Iguazu**, Cascavel, v. 1, n. 4, p. 1-8, 2012.

ZHANG, F.; ZHANG, Q.; LIU, X.; GAO, M.; LI, X.; WANG, Y.; CHANG, Y.; ZHANG, X.; HUO, Z.; ZHANG, L.; SHAN, J.; ZHUB, B.; YAO, W. Human serum lipidomics analysis revealed glyphosate may lead to lipid metabolism disorders and health risks. **Environment International**, v. 171, p. 107682, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107682>

ZIOGA, E.; WHITE, B.; ROBUSTA, J. C. Glyphosate used as desiccant contaminates plant pollen and nectar of non-target plant species. **Heliyon**, v. 8, n. 12, p. e12179, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12179>

ZOLLER, O.; RHYN, P.; RUPP, H.; ZARN, J. A.; GEISER, C. Glyphosate residues in Swiss market foods: monitoring and risk evaluation. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 11, ed. 2, p. 83-91, 2018. <https://doi.org/10.1080/19393210.2017.1419509>