

Residuos de contaminantes orgánicos en miel de cuatro localidades de la provincia de Buenos Aires

Residues of organic contaminants in honey from four villages in Buenos Aires province

YOSHIDA, N¹; GRASSI, D¹; THOMPSON, G²; OJEDA, CA^{1,2}; PÉREZ CARRERA, A^{1,2}

¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Veterinarias, Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA), Av. Chorroarín 280, Buenos Aires, C1427CWO, Argentina. ²Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Veterinarias, Instituto de Investigaciones en Producción Animal (INPA) UBA-CONICET, Av. Chorroarín 280, Buenos Aires, C1427CWO, Argentina.

RESUMEN

La provincia de Buenos Aires es la primera productora de miel del país. La calidad de la miel producida resulta fundamental a la hora de su comercialización, especialmente para su exportación, por lo tanto, la posible contaminación con plaguicidas resulta una preocupación general en la producción. En este contexto, se realizó un relevamiento de muestras de miel de dicha provincia, determinando la presencia de 36 residuos de plaguicidas y/o sus metabolitos. El objetivo del trabajo fue analizar la presencia de xenobióticos orgánicos en la miel, y comparar los resultados en función de las actividades antrópicas principales de cada zona relevada. Los resultados obtenidos para todos los residuos de plaguicidas investigados y sus metabolitos estuvieron por debajo del límite de detección (LD) del método correspondiente, garantizando la pureza de este alimento con relación a dichos contaminantes orgánicos.

Palabras clave: (miel), (plaguicidas), (Buenos Aires), (contaminación)

SUMMARY

The province of Buenos Aires is the leading honey producer in Argentina. The quality of the honey is a critical factor in its commercialization, particularly for export; therefore, the potential contamination by pesticides is a significant concern in honey production. In this context, a survey of honey samples from this province was conducted, identifying the presence of 36 pesticide residues and/or their metabolites. The objective of this study was to analyze the presence of organic xenobiotics in honey and to compare the results based on the predominant anthropogenic activities in each surveyed area. The results for all pesticide residues and their metabolites were found to be below the detection limit (LOD) of the corresponding analytical method, ensuring the purity of the honey in relation to these organic contaminants.

Key words: (honey), (pesticides), (Buenos Aires), (pollution)

INTRODUCCIÓN

La miel es un fluido producido por la abeja *Apis mellifera* y otras subespecies, a partir del néctar de las flores y otras sustancias que las abejas liban de los tejidos vegetales para transformarlo mediante distintos procesos, y depositarlo en las celdas de los panales, con el fin de alimentar a sus crías. Es un alimento natural y de alto valor nutritivo, cada vez más apreciado, especialmente considerando las tendencias de los últimos años en la selección de alimentos inocuos, naturales y preferentemente orgánicos. Sin embargo, la pureza y la inocuidad de este alimento pueden verse afectadas por diversos factores; uno de los principales es la sanidad de la colmena. En el manejo sanitario de la colmena se pueden usar ciertas sustancias permitidas en bajos niveles durante la extracción de la miel y otras solo pueden ser utilizadas sacando la colmena de la producción y descartando la miel, ya que su uso no está permitido durante su elaboración. El Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA) regula el uso de medicamentos a través de la Resolución 0559/2011¹². Uno de los tratamientos permitidos con la colmena en producción es el de la varroasis, causada por el ácaro *Varroa destructor*. Este ectoparásito se alimenta de la hemolinfa de las abejas y de sus larvas, produciendo debilidad, desorientación y una mayor predisposición a contraer otras enfermedades, por ejemplo,

virales, provocando muchas veces la destrucción total de la colmena. La inadecuada utilización de productos acaricidas como amitraz, cumafós, fluvalinato, etc. puede provocar la contaminación de la miel. Algunos de ellos, al ser sustancias lipofílicas, se depositan y acumulan en las ceras por períodos prolongados². El riesgo de contaminación de la miel por el uso de fármacos relacionados al manejo sanitario de la colmena puede ser controlado ya que los mismos son introducidos voluntariamente al sistema. Sin embargo, en lo que a inocuidad respecta, esta producción también puede verse perjudicada por la presencia de pesticidas, herbicidas y otros contaminantes orgánicos persistentes transportados por las abejas desde los vegetales. Así, la contaminación de la miel puede servir para biomonitorizar este tipo de xenobióticos, teniendo en cuenta el radio de alimentación de una abeja, que es de alrededor de 3 km, dependiendo de la densidad de la colmena local y la riqueza de néctar¹³.

La contaminación con compuestos orgánicos, además del riesgo potencial que su sola presencia implica, podría generar efectos sinérgicos, cuando dos o más compuestos se encontraran en la miel, causando mayor toxicidad que la que podría producir cada compuesto por separado. Además, su presencia en la colmena, podría también

interferir en el normal desarrollo de las crías e incluso generar resistencias en los tratamientos acaricidas¹⁴.

En Argentina se producen anualmente 76000 toneladas de miel, de las cuales, 6000 se destinan al consumo interno y 70000 a la exportación⁶, lo que ubica a nuestro país como el segundo productor detrás de China, que lidera la producción y exportación de productos derivados de la colmena¹, y en el tercer lugar como exportadores, junto a India, luego de China y Nueva Zelanda¹⁵. El 80% de estas exportaciones tiene como destino Alemania, Estados Unidos y Japón, países con altos niveles de exigencia en lo que respecta a estándares de calidad e inocuidad.

Según el Capítulo X del Código Alimentario Argentino, la miel debe estar exenta de sustancias orgánicas o inorgánicas extrañas a su composición, tales como insectos, larvas y granos de arena, y no exceder los máximos niveles tolerables para contaminaciones microbiológicas o residuos tóxicos⁷. Actualmente, existe una creciente preocupación con relación a la transferencia de plaguicidas presentes en el ambiente hacia las colmenas.

En Argentina, el SENASA creó en 1995, el Plan Nacional de Control de Residuos e Higiene en Alimentos (CREHA), con el fin de asegurar la sanidad e inocuidad de los alimentos. En el año 2012, el SENASA puso en funcionamiento el Plan CREHA vegetal, para el control de residuos y contaminantes en alimentos de origen vegetal y piensos y rediseñó el CREHA animal, utilizando planes de muestreo que permiten detectar residuos y contaminantes que superen los valores establecidos en la legislación vigente en los productos destinados al consumo humano. Estos planes cuentan con la aprobación de los servicios sanitarios de la Comunidad Económica Europea (CEE) y de los Estados Unidos, entre otros países y contemplan los convenios bilaterales vigentes. Para CREHA animal, el límite máximo admisible de residuos organofosforados, organoclorados y PCBs en miel, para todas las sustancias es de 10 µg/kg.

En el presente trabajo se analizó la presencia de plaguicidas organofosforados y organoclorados junto con residuos de policlorobifenilos (PCBs) en miel de diferentes regiones de Buenos Aires, provincia que registra la mayor producción melífera del país.

El objetivo fue determinar y/o cuantificar los contaminantes mencionados y analizar el grado de afectación de la miel producida según la zona de obtención de las muestras y las principales actividades productivas que se desarrollan en las mismas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se conformó un pool de muestras de mieles de la zona Norte de la Provincia de Buenos Aires, en las localidades de San Pedro y Chacabuco (Pool A). Las mieles fueron adquiridas en establecimientos de la zona dedicados a la producción y comercialización de miel. Esta región es conocida como Zona Núcleo Agrícola, ya que se caracteriza por un uso intensivo del suelo. Los cultivos más difundidos son soja, trigo, maíz, y con mucha menor frecuencia girasol¹¹. Otro conjunto de muestras se tomó en la zona Noreste, en la localidad de Lobos (Pool B), en donde los sistemas ganaderos constituyen la actividad predominante. Las muestras del pool C se tomaron en la zona de Sierra de los Padres, caracterizada por presentar una gran cantidad de huertas que abastecen la zona de Mar del Plata y Gran Mar del Plata⁹.

Los lugares en los que se realizó la colecta de muestras para formar los tres pools difieren en los sistemas productivos predominantes circundantes, esperando encontrar también diferencias en la intensidad en el uso de biocidas, infiriendo que el mayor uso de agroquímicos en la Zona Núcleo podría reflejarse en mayores niveles de contaminación en la miel.

Cada pool referido fue formado por homogeneización de volúmenes equitativos (50 ml.) de 3 mieles comerciales envasadas diferentes. El material homogeneizado se conservó en recipientes plásticos opacos de 200 ml. de capacidad.

Se realizó el relevamiento de 36 sustancias. Los organofosforados se determinaron siguiendo el método analítico ME-044 realizando la separación de analitos con un cromatógrafo gaseoso y cuantificando los mismos por un detector fotométrico de llama. Los plaguicidas organoclorados y sus metabolitos se analizaron utilizando el método analítico ME-028, realizando la separación de analitos por cromatografía gaseosa y su cuantificación a través de un detector de captura de electrones. En la Tabla 1 se muestran los LD para todos los contaminantes.

Tabla 1. Límites de detección metodológicos LD (ug/kg) para los plaguicidas organofosforados, organoclorados y PCBs.

<i>Plaguicidas Organofosforados</i>	<i>LD</i>	<i>Plaguicidas Organoclorados y PCB</i>	<i>LD</i>	<i>Plaguicidas Organoclorados y PCB</i>	<i>LD</i>	<i>Plaguicidas Organoclorados y PCB</i>	<i>LD</i>
Bromofos Metilo	1,4	Endrin	2,9	PCB101	3,2	opDDD	1,9
Clorfenvinfos	1,1	Hexaclorobenzeno	1,9	PCB118	3,4	opDDE	2,1
Clorpirifos	0,69	Hexaclorociclohexano δ	4,3	PCB138	7,3	opDDT	5,2
Cumafos	1,2	Hexaclorociclohexano α	2,3	PCB153	2,6	ppDDD	2,8
Diazinon	0,43	Hexaclorociclohexano β	2,2	PCB180	2,4	ppDDE	2,4
Etilbromofós	3,1	Lindano	2,3	PCB28	5	ppDDT	7,3
Etion	1,2	Metoxicloro	6,8	PCB52	14	Endosulfan α	2,1
Fenitrotion	0,74	Mirex	6	Clordano α (cis)	2	Endosulfan β	2
Fention	0,84	Aldrín	2,3	Clordano β (trans)	1,8	Endosulfan sulfato	3,4
		Dieldrín	5	Oxiclordano	1,7	Heptacloro	3,1
						Heptacloroepóxido cis	2,2

RESULTADOS

En relación con los contaminantes orgánicos en miel, el límite máximo admisible contemplado por el Plan CREHA animal, es para todos los compuestos de 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Los límites de detección del método del presente estudio son sensiblemente inferiores a 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (excepto para el PCB52). Las mediciones de los 36 compuestos orgánicos en todas las muestras recolectadas estuvieron por debajo de los límites de detección metodológicos.

DISCUSIÓN

En distintos países, incluso en los exportadores más importantes a nivel global, se han reportado diferentes grados de contaminación de la miel con xenobióticos. Por ejemplo, en un relevamiento de 30 muestras en Irán, se hallaron distintos niveles de contaminación. Las concentraciones cuantificadas para diazinón fueron de 260 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en promedio, con un máximo de 830 $\mu\text{g}/\text{kg}$, para el lindano el valor medio fue de 810 $\mu\text{g}/\text{kg}$ con un máximo de 4670 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y el ppDDD mostró un valor medio de 28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ con un máximo de 280 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ¹⁶. En Turquía, en una

investigación de 32 plaguicidas sobre 8 muestras, se hallaron residuos en valores bajos y aceptables para el consumo según sus normas, pero detectables en todas ellas⁴. En China, 1° productor y exportador mundial de miel, se llevó a cabo un monitoreo sobre 483 muestras durante el período 2016-2019, de éstas, el 49,3% contenía al menos un pesticida por encima de los LD, similares a los determinados en el presente trabajo⁵.

Chiesa L. *et al*, encontraron cierta relación entre el nivel de contaminación de la miel y las actividades predominantes en las zonas de muestreo, realizado en diferentes áreas de Italia, mayormente en la zona norte del país. En dicho artículo, se determinaron compuestos organoclorados, organofosforados, PCBs y polibromobifenil éteres (PBDEs) en 59 muestras de miel. La mayor parte de las muestras contenía al menos un pesticida y en general varios de ellos simultáneamente, pero se observó una tendencia específica para los compuestos organofosforados, que fueron hallados con mayor frecuencia en miel de zonas de cultivo de cítricos y otros frutales³.

Otro estudio realizado en la zona sur de Italia (Apulia), en el que se relevaron contaminantes orgánicos persistentes en 98 muestras de miel orgánica, informó trazas de benzofluoranteno y

criseno en las muestras de zonas frutihortícolas intensivas y zonas agrícolas, mientras que se encontraron trazas de PCBs y pesticidas organoclorados en casi todas las muestras, independientemente del área de origen, datos que se relacionan con la larga vida media de estos contaminantes en suelo, reportada en alrededor de 25 años para los organoclorados, según las condiciones del medio. El organofosforado hallado con más frecuencia fue el cumafós, cuyo rango de determinación estuvo entre 0,322 y 2,132 µg/kg. Si bien este resultado puede llamar la atención, ya que el uso de este tipo de compuestos está prohibido en la producción orgánica de miel, se especula que dicho resultado podría estar relacionado con el uso de este acaricida contra la varroasis en la antigüedad y su calidad de compuesto altamente persistente, aún a la temperatura de fusión de la cera, ya que el reciclaje de la cera para favorecer la construcción del panal, es una práctica común. Tampoco se descartó un manejo fraudulento de dichos apiarios¹⁰.

En Argentina, en el trabajo realizado por Villalba *et al.*, se analizaron muestras de miel, cera, panal y tejido de abeja, recolectadas de tres apiarios, ubicados en zonas de diferentes condiciones edafoclimáticas y que diferían también en las actividades productivas predominantes. Una de las zonas fue el sureste de la provincia de Buenos Aires, de clima subhúmedo a húmedo y con agricultura y horticultura intensivas, otra zona fue en la provincia de Río Negro, caracterizada por un clima semiárido y la producción de frutas, como la manzana, la pera y el durazno, y la tercera zona fue en la provincia de Córdoba, con clima semiárido y agricultura extensiva como principal actividad. A su vez, las tomas de muestras se realizaron en diferentes estaciones del año: primavera y otoño, y en todos los casos se analizaron pesticidas, PCBs y PBDEs. Los autores de dicho trabajo informan resultados positivos para todas las matrices, zonas y ocasiones de muestreo. Los niveles más altos de contaminación se dieron, en general, durante la primavera, debido posiblemente, a la mayor temperatura y consecuente mayor volatilización de los contaminantes desde las superficies vegetales, del suelo o de otras áreas contaminadas. También, podría tener relación con la mayor aplicación de pesticidas en esta época. Para las determinaciones en miel, los valores de contaminantes fueron los más bajos en comparación con el resto de las matrices y no tuvieron variación en las distintas zonas ni períodos.

En contraste con lo observado en nuestro trabajo, se obtuvieron resultados positivos para muchos de los contaminantes, aunque los valores determinados fueron tan bajos que estuvieron por debajo de nuestros LD¹⁷. Sólo para dos de los compuestos analizados en ambos trabajos, los autores informan haber hallado valores superiores a nuestros LD. Uno de ellos es el clorpirifós, que apareció en concentraciones de entre 0,63 y 1,87 µg/kg, según la muestra, siendo nuestro LD de 0,69 µg/kg. El otro compuesto es el endosulfán sulfato, determinado en dicho trabajo en concentraciones que van de 1,94 a 3,55 µg/kg, mientras que nuestro LD es de 3,4 µg/kg. Estas diferencias podrían deberse a las distintas maneras en que se conformaron las muestras de miel. En el trabajo analizado, las determinaciones se hicieron sobre muestras de apiarios puntuales, mientras que nuestros análisis se realizaron sobre pools de distintos establecimientos dentro de una zona. En este trabajo, investigamos la presencia de varios pesticidas que no fueron analizados en el artículo citado (lindano, mirex, hexaclorobenceno, oxiclordano, clordanos, opDDD, opDDE, opDDT y los heptacloroepóxidos cis y trans), todas estas determinaciones estuvieron por debajo de los LD del método.

Otro estudio llevado a cabo en Argentina relevó distintas áreas del país, abarcando en 50 muestras de miel, las zonas de mayor actividad agrícola y/o frutihortícola de las provincias de Santa Fe, Córdoba, La Rioja, Formosa, Entre Ríos, Corrientes, Buenos Aires, Neuquén y Río Negro⁸. El 88% de las muestras analizadas tuvieron residuos de pesticidas, siendo el endosulfán sulfato el compuesto más frecuente. De los 82 productos testeados, los hallados en las muestras de la provincia de Buenos Aires fueron clorprofam, clorotalonil, clorpirifós, cipermetrina, deltametrina, disulfotón, endosulfán sulfato y lambdacialotrina. De los compuestos investigados en nuestro trabajo, los únicos que estuvieron presentes en la miel analizada en el artículo citado, fueron el clorpirifós (12,3 µg/kg) y el endosulfán sulfato (13,5 µg/kg). Si bien, en ambos estudios las muestras corresponden a un pool de distintos apiarios, la zona de la provincia de Buenos Aires analizada en el trabajo de Medici *et al.*, no es exactamente la misma que la relevada en nuestra investigación. La diferencia en los resultados podría deberse a un mayor uso de pesticidas (en la actualidad y/o en el pasado), en la zona estudiada por Medici *et al.*, por tratarse de una región con

actividad frutihortícola más intensiva que la de la cuenca de Mar y Sierras.

En este trabajo, las determinaciones de plaguicidas y metabolitos realizadas en todas y cada una de las muestras recolectadas, estuvieron por debajo de los límites de detección metodológicos.

Este resultado es interesante en comparación con los datos publicados en la bibliografía, y resulta llamativo, si se considera, además, que se eligieron para la toma de muestras, áreas con distintas actividades productivas principales, incluyendo entre las mismas, la llamada "Zona Núcleo", caracterizada por su producción agrícola intensiva.

CONCLUSIÓN

Del análisis de la bibliografía se puede concluir que los pesticidas más frecuentemente hallados en miel de la provincia de Buenos Aires son el clorpirifós y el endosulfán sulfato.

En este estudio se analizó la presencia de los principales plaguicidas en muestras de miel de diferentes zonas de la provincia de Buenos Aires. Sobre los 36 residuos de plaguicidas analizados, en ninguna de las muestras se detectaron residuos por encima de los límites de detección de cada método. Al haber trabajado sobre pools de muestras se debería considerar el posible efecto de dilución. Se planea realizar en el futuro, mediciones sobre muestras puntuales para evitar dicho efecto.

Este trabajo constituye una contribución para el conocimiento de las características de la miel producida en Buenos Aires, Argentina, tanto para los consumidores locales como para sus importadores.

BIBLIOGRAFÍA

- Bogdanov, S. Propolis: Origine, production, composition. *The Propolis Book. Chapter 1. Bee Product Science*. 2016.
- Bogdanov, S.; Kilchenmann, V.; Imdorf, A. Acaricide residues in honey, beeswax and propolis. *Swiss Bee Research Centre*. 1999; 1-11.
- Chiesa, L.; Labella, G.; Giorgi, A *et al.* The occurrence of pesticides and persistent organic pollutants in Italian organic honeys from different productive areas in relation to potential environmental pollution. *Chemosphere*. 2016. 154: 482-490.
- Erdoğan Ö., Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaraş, Turkey. *Food Control*. 2007; 18: 866-871.
- Jinjing, X.; Qibao, H.; Qionqiong L. *et al.* Analysis of honey bee exposure to multiple pesticide residues in the hive environment. *Sci. Total Environ*. 2022; 805, 150292.
- MAGyP (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca). Presidencia de la Nación. En: https://magyp.gob.ar/apicultura/material_descarga.php
- MAGyP (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca). Presidencia de la Nación. Código Alimentario Argentino. Ley 18284. Capítulo X: Alimentos azucarados. Actualizado 2023 En: https://alimentosargentinos.magyp.gob.ar/contenido/marco/CAA/capitulospdf/Capitulo_X.pdf
- Medici, S.; Blando, M.; Sarlo, E. *et al.* Pesticide residues used for pest control in honeybee colonies located in agroindustrial areas of Argentina. *Int J Pest Manage*. 2020. ISSN: 0967-0874.
- Miglioranza, K.; Aizpún de Moreno, J.; Moreno, V.; Osterrieth, M.; Escalante, A. Fate of organochlorine pesticides in soils and terrestrial biota of "Los Padres" pond watershed, Argentina. *Environ. Pollut*. 1999; 105: 91-99.
- Panseri, S.; Bonerba, E.; Nobile, M. *et al.* Pesticides and Environmental Contaminants in Organic Honeys According to Their Different Productive Areas toward Food Safety Protection. *Foods*. 2020; 9: 1863.
- SAGPyA - Sub Proyecto "Riesgo y Seguros Agropecuarios". PROSAP ARG 96/006. Documento II: Zonificación Agroeconómica y Sistemas Productivos. Oficina de Riesgo Agrop. En: <http://www.ora.gov.ar/archivos/zonificacion%20y%20sistemas%20productivos.pdf>
- SENASA. Resolución 0559/2011. Productos veterinarios. Límites de residuos en alimentos de origen animal. En: <https://digesto.senasa.gob.ar/items/show/364>
- Shaw, J.; Cunningham, C.; Harper S.; Ragazzon-Smith A.; Lythgoe P.; Walker, T. Biomonitoring of honey metal (loid) pollution in Northwest England by citizen scientists. *Environmental Advances*. 2023; 13, 100406.
- T O'Neal, S.; Anderson, T. D.; Wu-Smart, J. Y. Interactions between pesticides and pathogen susceptibility in honey bees. *Curr. opin. in insect sci*. 2018; 26: 57-62.
- TradeMap. Trade statistics for international business development. Actualizado 2023. En: https://www.trademap.org/Country_SelProduct.aspx?nvp=
- Vahideh, M.; Zahra, E., Zahra, O.; Hassan, R.; Van Nam, T.; Yadolah, F. Carcinogenic and non-carcinogenic risk assessment induced by pesticide residues in honey of Iran based on Monte Carlo simulation. *J. of Food Compos. Anal*. 2022; 109, 104521.
- Villalba, A.; Cecchetto, F.; Vazquez N. *et al.* Contaminant dynamics in honey bees and hive products of apiaries from environmentally contrasting Argentinean regions. *Environ Res*. 2024; 249, 118306.