

*Minetti, Agostina*

***Evaluación de la presencia de glifosato y metales pesados en mieles disponibles en diferentes comercios de Rafaela y zona***

*Lic. en Industrias Alimentarias*

*Año: 2024*

Licencia:  [CC BY 4.0 Deed | Attribution 4.0 International | Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Cita recomendada: Minetti, A. (2024). *Evaluación de la presencia de glifosato y metales pesados en mieles disponibles en diferentes comercios de Rafaela y zona*. Universidad Nacional de Rafaela. Disponible en RID UNRaf Repositorio Institucional Digital UNRaf



# **Universidad Nacional de Rafaela**

“Tesina presentada como requisito para obtener el grado de Licenciado en Industrias Alimentarias”

“Evaluación de la presencia de glifosato y metales pesados en mieles disponibles en diferentes comercios de Rafaela y zona”

Estudiante: Agostina Minetti

Director: Dra. Ana Inés Molineri

Codirector: Mg. Mónica Gaggiotti

Lugar de realización: Estación Experimental Agropecuaria Rafaela del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (EEA Rafaela-INTA) - Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos (PRINARC) FIQ, UNL

Año: 2023

## ÍNDICE GENERAL

### Contenido

1. Introducción
2. Objetivo general
3. Materiales y métodos
4. Resultados
5. Discusión
6. Conclusiones
7. Bibliografía

## ABREVIATURAS

CAA: Código Alimentario Argentino

UE: Unión Europea

CE: Comisión Europea

BPA: Buenas Prácticas Agrícolas

UNRaf: Universidad Nacional de Rafaela

EEA-INTA: Estación Experimental Agropecuaria-Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria

PRINARC: Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos

FIQ-UNL: Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral

HA: hectárea

ICP-MS: Espectrometría de masa con plasma inductivo acoplado

IDA: Ingesta diaria admisible

NOA: Noroeste Argentino

IA: Ingrediente Activo

EE. UU.: Estados Unidos

ng: nanogramo

mg: miligramo

g: gramo

kg: kilogramo

FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación

FMOC-Cl: 9-fluorenilmetilcloroformato

UHPLC-MS/MS: cromatografía líquida de ultra alta presión acoplado a un detector de espectrometría de masa

LMR: Límites Máximos de Residuos.

SENASA: Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria

Ag: plata

Al: aluminio

As: arsénico

Ba: bario

Be: berilio

Ca: calcio

Cd: cadmio

Ce: cerio

Co: cobalto

Cr: cromo

Cs: cesio

Cu: cobre

Dy: disprosio

Er: erbio

Eu:europio

Fe: hierro

Gd: gadolinio

Hg: mercurio

Ho: holmio

K: potasio

Mg: magnesio

Mn: manganeso

Mo: molibdeno

Na: sodio

Nd: neodimio

Ni: níquel

Pb: plomo

Pd: paladio  
Pr: praseodimio  
Pt: platino  
Sb: antimonio  
Se: selenio  
Sm: samario  
Sn: estaño  
Sr: estroncio  
Th: torio  
Tl: talio  
Tm tulio  
U: uranio  
V: vanadio  
Y: yodo  
Yb: iterbio  
Zn: zinc

**Resumen.** La miel es el producto dulce elaborado por las abejas obreras a partir del néctar de las flores o de exudados de otras partes vivas de las plantas o presentes en ellas, que dichas abejas recogen, transforman y combinan con sustancias específicas propias, almacenándose en panales, donde madura hasta completar su formación- Código Alimentario Argentino (CAA).

Argentina exporta más del 95% de la miel que produce, adecuándose a los estándares de calidad de los mercados internacionales. Sin embargo, en el mercado interno no hay un control adecuado respecto de la presencia de posibles contaminantes. En los últimos años, se detectaron residuos de plaguicidas y metales pesados en mieles de exportación.

Teniendo en cuenta este contexto, el objetivo de este trabajo fue evaluar la presencia de glifosato y metales pesados en mieles comercializadas en diferentes comercios de Rafaela y zona.

Para el estudio se seleccionaron aleatoriamente 60 unidades (30 muestras por año) durante dos años consecutivos (2020 y 2021) de mieles disponibles para el consumo en comercios de la ciudad de Rafaela, Santa Fe. El muestreo se llevó a cabo de manera aleatoria y estratificado en dos pasos (primero comercios y luego mieles). Las mismas fueron analizadas para determinar la presencia de glifosato y metales pesados. El método empleado para la determinación de glifosato se basó en la técnica de derivatización con 9-fluorenilmetilcloroformato (FMOC-Cl) y posterior determinación utilizando un sistema de cromatografía líquida de ultra alta presión acoplado a un detector de espectrometría de masa (UHPLC-MS/MS) y para metales pesados mediante espectrometría de masa con plasma inductivo acoplado (ICP-MS).

Considerando los elementos definidos como metales pesados y los límites establecidos en el capítulo III del Código Alimentario Argentino (CAA), se detectó la presencia de Cd, As, Cu y Pb. Ninguno de ellos superó los valores establecidos como seguros.

Por su parte, el glifosato se encontró en el 93% de las mieles analizadas, dentro del cual, 46,55% estaban en niveles superiores al límite establecido como seguro por la Unión Europea (0,05 mg/kg).

Las mieles que se encuentran disponibles en góndola en Rafaela y zona son aptas para el consumo (teniendo en cuenta las exigencias del CAA), pero algunas de las muestras presentaron niveles de glifosato superiores al establecido como seguro por la UE. Estos resultados resaltan la necesidad de trabajar en la mejora de las buenas prácticas agrícolas y en la ejecución de programas de monitoreo y controles periódicos en mieles, de manera de asegurar que los alimentos que llegan a los hogares sean inocuos y libres de contaminantes.

**Palabras clave:** miel; metales pesados; glifosato.

Evaluation of the presence of heavy metals and glyphosate in honeys available for sale in different shops from Rafaela and area.

## **Abstract**

Honey is the sweet product made by worker bees from the nectar of flowers or exudates from other living parts of plants or present in them, which said bees collect, transform and combine with their own specific substances, storing in honeycombs, where it matures until its complete formation (CAA).

Argentina exports more than 95% of the honey it produces, adapting to the quality standards of international markets. However, in the domestic market there is no adequate control regarding the presence of possible contaminants. In recent years, pesticide residues and heavy metals have been detected in export honey.

Taking this context into consideration, the objective of this work was to evaluate the presence of glyphosate and heavy metals in honeys sold in different stores in Rafaela and the area.

For the study, 60 units -30 samples per year- were randomly selected for two consecutive years (2020 and 2021) of honey available for consumption in stores located in Rafaela, Santa Fe. Sampling was carried out randomly and stratified in two steps (first shops and then honey). They were analyzed to determine the presence of glyphosate and heavy metals. The method used for the determination of glyphosate was based on the derivatization technique with 9-fluorenylmethylchloroformate (FMOC-Cl) and subsequent determination using an ultra-high pressure liquid chromatography system coupled to a mass spectrometry detector (UHPLC-MS/MS) and for heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

According to the elements defined as heavy metals and the limits established in chapter III of the Argentine Food Code (CAA), the presence of Cd, As, Cu and Pb was detected. None of them exceeded the values established as safe.

For its part, glyphosate was found in 93% of the analyzed honeys, within which 46,55% were at levels above the limit established as safe by the European Union (0.05 mg/kg).

Honeys available in shelves in Rafaela and area are suitable for consumption (taking into consideration the requirements of the CAA), but some of the samples presented glyphosate levels higher than those established as safe by the EU. These results highlight the need to work on improving good agricultural practices and on the implementation of monitoring programs and periodic controls on honey, to ensure that the food that reaches homes is safe and free of contaminants.

**Key words:** honey, heavy metals, glyphosate.

## **1. INTRODUCCIÓN**

La apicultura es una actividad de gran importancia económica y ecosistémica por los valiosos productos alimenticios que provee y el decisivo rol que cumple la polinización en la producción global de alimentos. Argentina es el país con mayor cantidad de colmenas del hemisferio sur. Actualmente ocupa el 2º lugar como exportador de miel, siendo Estados Unidos el destino más importante de las exportaciones de miel, seguido por los países de la Unión Europea como bloque comercial y Japón en tercer lugar (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca, 2020).

La miel es el producto apícola más popular utilizado por el hombre con fines nutricionales y medicinales. Su gran diversidad se atribuye a numerosos factores (tipo de abeja, flora visitada, ambiente y manejo) (Vit et al., 2010). Es importante su inocuidad, principalmente en relación con la presencia indeseada de elementos y contaminantes químicos originados tanto en los tratamientos terapéuticos aplicados a la colmena, como por el uso de agroquímicos en los campos aledaños a la misma. La miel no es sólo un alimento delicioso, también es el resultado de un proceso bioacumulativo que es útil para recopilar información sobre el medio ambiente dentro del área de forraje de las abejas que la producen. Se estima que las abejas se alimentan de plantas que crecen en un área relativamente grande de más de 7 km<sup>2</sup>. Si se supone que cualquier colmena incluye al menos 1000 abejas obreras y que cada una de ellas se alimenta de 1000 flores por día, la miel producida diariamente se puede considerar el resultado de al menos un millón de interacciones (Nigussie, 2012). Por consiguiente, se puede considerar el área de forrajeo para la búsqueda de oligoelementos y metales pesados en la miel.

De acuerdo con el Código Alimentario Argentino (CAA) este alimento natural no puede contener ningún tipo de aditivo, por lo que resulta de interés analizarla con el objetivo de controlar la presencia de metales pesados, residuos de plaguicidas y otros contaminantes químicos (Goretti & Pallottini 2019) que pueden encontrarse en la misma.

Según la definición de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) el término “plaguicida” es cualquier sustancia destinada a impedir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o piensos, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o inhibidores de la germinación, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento y transporte; y excluye normalmente los fertilizantes, nutrientes de origen vegetal o animal, aditivos alimentarios y medicamentos veterinarios (Glosario de definiciones FAO- Codex Alimentarius, 2022).

La aplicación directa de plaguicidas en los cultivos permite la llegada de los contaminantes a los alimentos, ya sea por contacto directo, la deriva de pulverizaciones en campos adyacentes, o a través del suelo y del suministro de agua (Berg et al., 2018). Por esta razón, no solo es importante considerar los aspectos toxicológicos asociados a los agroquímicos, sino todos los efectos secundarios que pueden resultar de sus aplicaciones, más aún si estas ocurren a grandes escalas espaciales y con repetición en el tiempo (Zaccagnini & Andriulo, 2010).

Actualmente la contaminación ambiental se ha convertido en una problemática mundial debido a diversos factores tales como el crecimiento demográfico, las diversas actividades industriales, forestales y mineras del hombre, y la falta de cultura ambiental en la población. Esto lleva a que todo aspecto productivo, sobre todo el agropecuario, se vea afectado por esta contaminación, y la salud pública a largo plazo también sufra las consecuencias de esta disyuntiva (FAO, 2021).

### **1.1 Glifosato**

El glifosato (N-fosfonometilglicina) es un herbicida de amplio espectro, no selectivo, sistémico y post-emergente. La posibilidad de utilizarlo tanto en áreas rurales como en áreas urbanas, lo convierte en uno de los plaguicidas más utilizado en todo el mundo para el control de malezas (Vera, 2011).

El uso de glifosato a nivel mundial ha ido en aumento (Székács et al., 2018). Su uso intensivo puede causar efectos perjudiciales en la reproducción de organismos acuáticos, anfibios y aves y puede disminuir la diversidad de insectos (Relyea, 2005, Evans et al., 2010, Jones et al., 2011). Por ejemplo, las abejas y otros polinizadores pueden encontrar menos recursos debido al efecto de glifosato en plantas no blanco, o bien al entrar en contacto directo con el herbicida al consumir agua, néctar o polen contaminado, provocando efectos subletales desconocidos (Nicholls & Altieri, 2012). Esto, considerando rigurosa y responsablemente, que no se haya empleado en el apiario para el control de malezas o en la manipulación de la miel en el proceso productivo (errores y/o accidentes).

En las últimas décadas, Argentina ha experimentado un proceso de expansión agrícola impulsado por el aumento de los cultivos transgénicos, la siembra directa y un mayor empleo de fertilizantes y agroquímicos (Viglizzo & Jobbágy, 2010), que posicionó a este herbicida como el más elegido por los agricultores para el control de malezas. Se estima un uso promedio de 5 kg i.a. glifosato/ha (RSA-CONICET, 2018), lo que implica la desaparición de las coberturas vegetales circundantes a los campos de cultivos, que afectan el hábitat para la diversidad de especies y los procesos ecológicos que estas desempeñan en el ecosistema. Introducido en nuestro país por la empresa Monsanto (EEUU) en la década del 70 como principio activo del formulado Roundup® y actualmente comercializado por numerosas empresas en el territorio nacional, este herbicida, de amplia y dominante utilización en la agricultura de nuestro país, con varios millones de litros aplicados en asociación con diversos cultivos, principalmente la soja, está en la mira de la sociedad generando gran preocupación por sus negativos efectos en la salud humana y el ambiente. Se ha probado que el suelo no es capaz de degradar completamente la molécula entre una aplicación y la siguiente, por lo que se lo ha propuesto como “pseudopersistente” (CODEX, 2017).

Los primeros estudios publicados que demostraron la contaminación con glifosato en miel se llevaron a cabo en mezclas de mieles producidas en Argentina y Estados Unidos, donde se encontraron residuos de glifosato entre 80 y 100 ng/g (Rubio et al., 2014; Thompson et al., 2019). Un estudio hecho entre la FIQ-UNL y la EEA Rafaela del INTA (datos no publicados) sobre 44 muestras de miel (campaña 2018-2019) del centro norte de Santa Fe encontró que en sólo 4 muestras (9%) no se detectó glifosato, 14 muestras (32%) se encontraron por debajo del límite de cuantificación (0,05mg/kg) y 6 muestras (14%) superaron las 0,05mg/kg, que es el límite máximo permitido de glifosato en miel (no orgánica) establecido por la Unión Europea (Commission Regulation - EU- N° 293/2013, 2013).

## **1.2 Metales pesados**

Existe una amplia variedad de elementos químicos que se pueden encontrar en la miel en diferentes concentraciones (Álvarez et al., 2018). En general, el contenido mineral de la miel es relativamente bajo, oscilando entre un 0,1% y un 0,5% en peso (Bogdanov et al., 2018) y puede variar dependiendo de los orígenes geográficos y botánicos de la misma. Los reportes de investigaciones sobre el contenido de minerales en la miel incluyen minerales principales tales como Ca, Mg, Na, K, Cl, P, S y trazas Zn, Al, Mn, Pb, Cd, Cu, Tl, Co, Rb, Ni, Ba, Bi, Be, Pt, V, Pd, U, Fe, Te, Mo, Hf, Sb, Sn, La, Sm, I, Tb, Dy, Th, Sd, Nd, Pr, Lu, Yb, Gd, Er, Ho, Ce, Cr, B, As, Br, Cd, Se, Hg y Sr (Tuzen and Soylak, 2005, Devillers et al., 2002, Birge & Price, 2001, Nanda et al., 2003).

Aunque algunos de estos elementos son importantes en el cuerpo humano ya que desempeñan roles que van desde el mantenimiento de la salud ósea hasta el apoyo del sistema inmunológico, a niveles elevados pueden causar problemas en la salud (Álvarez et al., 2018).

De acuerdo con la definición de FAO/Codex Alimentarius, los metales pesados son aquellos elementos que tienen una densidad superior a 5 g/cm<sup>3</sup> y un peso atómico superior a 40. Se consideran elementos tóxicos en los alimentos cuando se presentan en concentraciones elevadas y su ingestión puede causar efectos adversos en la salud humana (FAO/Codex Alimentarius 2019). La peligrosidad de los metales pesados reside en que éstos se acumulan en el organismo sin la capacidad de eliminarse, causando alteraciones en diversos órganos y

tejidos. Su incorporación se puede producir a través de la ingesta del agua y alimentos contaminados. Los metales pesados más conocidos son el Cd, Hg, Pb, Cr, As y Al (Caballero & Larsen, 2018).

Estos metales forman parte de los minerales generados por la acción de la naturaleza durante los procesos de formación del suelo. Los metales en forma inorgánica son los componentes fundamentales de los minerales de la corteza terrestre por lo que se cuentan entre los agentes químicos tóxicos de origen natural más antiguamente conocidos por el hombre (Ferrer, 2003). Los metales pesados tienen alto impacto ambiental como contaminantes de los suelos y, por consiguiente, de los cultivos. El origen de esta contaminación puede ser antrópico, cuando sus concentraciones son mayores a la composición geoquímica y se da por resultado de la acción humana, a través de la actividad industrial, minera y agrícola. En este último caso, las plantas y cultivos absorben los distintos metales y, según su concentración en suelo, pueden acumularlo en las distintas estructuras y proporciones. Posteriormente, estos metales se “transportan” en la cadena alimenticia y así los incorporamos a nuestro organismo. La contaminación por metales pesados y metaloides en recursos hídricos, suelos y aire plantea una de las más severas problemáticas que comprometen la seguridad alimentaria y salud pública a nivel global y local (Reyes et al., 2016).

Las abejas pueden incorporarlos a la miel a partir del néctar de flores contaminadas. Es por ello que la miel se puede considerar como un bioindicador de la contaminación ambiental (Álvarez et al., 2018). Recientes investigaciones acerca de la contaminación con plomo, cadmio, y otros metales pesados en los alimentos, y sus consecuencias sobre la salud humana indican lesiones en el embarazo, irritación gastrointestinal, náuseas, vómitos, daños renales, enfisema, y cáncer pulmonar. Esta situación refleja las razones de la preocupación que se ha despertado a nivel mundial sobre esta temática. La Unión Europea (UE) es el destino que presenta la mayor rigurosidad en su legislación alimentaria para la importación de productos alimenticios, estableciendo límites de tolerancia a la presencia de toxinas, químicos y metales perjudiciales para la salud humana y animal (Caballero & Larsen, 2018).

Existen antecedentes en la literatura global, aunque escasos en Argentina, sobre caracterización del contenido elemental en mieles de *Apis mellifera L.* Estudios realizados por Álvarez et al. (2018) en mieles producidas en la región del NOA encontraron plomo y

cadmio. En todos los casos las concentraciones de los mismos fueron inferiores a las fijadas por el Protocolo de Calidad de Miel fraccionada del Ministerio de Agroindustria de Argentina (0,05 mg/kg para plomo y 0,01 mg/kg para cadmio, respectivamente).

A pesar de haberse logrado avances relevantes en la generación de conocimientos sobre aspectos como el funcionamiento de los agroecosistemas, la opción de manejo químico es preponderante en muchos sistemas productivos. Si bien no existen estadísticas oficiales que midan el volumen anual de sustancias químicas utilizadas, tampoco se dispone de datos públicos que permitan tener información certera respecto de la situación sanitaria de las poblaciones expuestas ni en cuanto al diagnóstico como al seguimiento de los casos (INTA, 2022).

## **2. OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Evaluar la presencia de posibles contaminantes químicos en mieles disponibles para la venta en diferentes comercios de Rafaela.

### **Objetivos específicos**

- 1- Determinar la presencia y los niveles de glifosato y elementos químicos en mieles disponibles en góndolas de supermercados y comercios de la ciudad de Rafaela.
- 2- Evaluar si existe asociación entre la presencia de glifosato y los elementos químicos presentes en las mieles adquiridas en comercios de la ciudad de Rafaela con el lugar de procedencia de las mismas.
- 3- Analizar si las mieles disponibles en diferentes locales de venta de Rafaela son seguras para los consumidores en cuanto a su contenido de contaminantes químicos.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.1 Muestreo**

Para el estudio se seleccionaron 60 unidades (30 muestras por año) durante dos años consecutivos (2020 y 2021), disponibles en los supermercados y comercios de la ciudad de Rafaela, de los cuales 58 fueron aptos para realizar los posteriores análisis.

El muestreo se llevó a cabo de manera aleatoria y estratificado en dos pasos. En primer lugar, se listaron los comercios que expenden miel fraccionada en la localidad de Rafaela, que cumplen con los criterios de inclusión (supermercados, dietéticas y almacenes) y se sortearon, dentro de esa lista, 10 establecimientos. En segundo lugar, en cada uno de los mismos, se tomaron tres muestras al azar de diferentes marcas. El muestreo se realizó durante dos años consecutivos (2020 y 2021). De cada una de las 60 muestras de miel se recabó la información contenida en el rótulo (lugar de procedencia, fecha de vencimiento y/o envasado, tipo de producción, etc.).

#### **3.2 Glifosato**

Se midió la concentración de glifosato en base al trabajo de Zelaya et al. (2010) con modificaciones realizadas por Demonte et al. (2020).

Para el análisis cromatográfico, se utilizó un cromatógrafo líquido de ultra alto rendimiento ACQUITY UPLC™ (Waters, Miliford, MA, USA) compuesto por una bomba binaria, mezclador y desgasificador de solventes que controlan la fase móvil, un muestreador automático (Waters) y un horno para la columna. El cromatógrafo se encuentra acoplado a un espectrómetro de masa de triple cuadrupolo Micromass TQD (Waters) equipado con fuente de ionización por electrospray (ESI) capaz de operar en modo positivo y negativo.

Para el control del equipo, adquisición de datos y procesamiento de los resultados se utilizó el software MassLynx v4.1 (Waters). Todos los equipos empleados pertenecen al laboratorio del PRINARC de la FIQ, UNL.

#### **3.3 Metales pesados**

La determinación de metales pesados se realizó en base al trabajo de Nawrocka et al. (2016).

Para el análisis elemental se utilizó un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) marca Agilent (Tokio, Japón) modelo 7900 equipado con un nebulizador concéntrico, una cámara de pulverización ciclónica, una antorcha de cuarzo y un sistema de reacción octopolar.

Para el control del equipo, adquisición de datos y procesamiento de los resultados se utilizó el software MassHunter (Agilent). Todos los equipos empleados pertenecen al laboratorio del PRINARC de la FIQ, UNL.

### **3.4. Análisis estadísticos**

Para el análisis de los resultados obtenidos se utilizó el programa estadístico IBM-SPSS (Estados Unidos).

Primero, se realizó un análisis descriptivo de las diferentes sustancias encontradas en las mieles analizadas, sus diferentes concentraciones y se evaluó la distribución de las variables cuantitativas. La búsqueda de asociaciones entre las variables de respuesta (concentración de metales pesados) y las variables explicativas: **año** (2020, 2021), **región** (NEA, Litoral, Centro, Patagonia) y **tipo de miel** (orgánica, convencional) se realizó mediante un análisis en dos etapas. En la primera etapa, se llevó a cabo un análisis univariante, y en la segunda un análisis multivariante. Para el análisis univariante se emplearon modelos lineales generales (MLG) como ANOVA, T-Student o modelos lineales generalizados (MLGen) con distribución gamma o lineal, de acuerdo con la distribución de las variables. La asociación entre las variables nominales (presencia/ausencia de metales pesados o glifosato; excede/no excede límites permitidos) y las variables explicativas (año, región y tipo de miel) fueron analizadas mediante Chi cuadrado.

El año de muestreo (2020, 2021) fue utilizado como variable explicativa debido a que no todas las mieles presentaban la fecha de elaboración o vencimiento en el rótulo.

Por otro lado, el lugar de procedencia de las mieles fue categorizado en cuatro regiones: NEA (Chaco, Corrientes y Formosa), Litoral (Santa Fe y Entre Ríos), Centro (Córdoba y Buenos Aires) y Patagonia (Río Negro). La región fue empleada también como variable explicativa en los análisis.

El tipo de miel, también empleado como variable explicativa en los análisis estadísticos,

se basó en lo que figuraba en el rótulo de las mieles y se refiere a la forma de producción apícola empleada.

Para el análisis multivariante se emplearon MLGen con distribución lineal, gamma o binomial, según correspondía. Sólo fueron introducidas en el análisis multivariante las variables que se encontraban asociadas con  $P < 0,200$  en el análisis univariante. Para el análisis multivariante se trabajó con una confianza del 95% (las variables que se encontraron asociadas con un  $P < 0,05$  fueron las consideradas como significativas).

## 4. RESULTADOS

En total pudieron ser analizadas 58 mieles (28 en el 2020 y 30 en el 2021). En cuanto a la información obtenida del rótulo, nueve envases no tenían información sobre la procedencia. El resto provenían en su mayoría del Litoral (20 muestras totales: 19 de Santa Fe y 1 de Entre Ríos), del Centro (15 muestras totales: 8 de Córdoba y 7 de Buenos Aires), del NEA (11 muestras totales: 8 de Chaco, 2 de Corrientes y 1 de Formosa) y de la Patagonia (5 muestras totales, todas de Río Negro).

Más de la mitad de las muestras (56,9%, n=33) no contaba con información del vencimiento y/o de la fecha de envasado en el rótulo. Entre las que informaban la fecha de envasado, sólo una había sido envasada un año antes del 2° año de muestreo (2019) pero su fecha de vencimiento era posterior a la realización de los análisis llevados a cabo en este trabajo (2021).

En cuanto al sistema de producción, el 19% de las mieles muestreadas provenían de sistemas de producción orgánica (n=11).

### *Metales pesados*

#### 4.1 Análisis descriptivos

Los elementos que se encontraron en mayores concentraciones fueron Fe, Ca, K, Mg y Na, siendo sus valores máximos 24 mg/kg, 141 mg/kg, 2635 mg/kg, 100 mg/kg y 3351 mg/kg, respectivamente (ver referencia 1 en Tabla 1).

De acuerdo con los límites máximos de contaminantes inorgánicos establecidos en el capítulo III del CAA, el **Cd** se encontró en tres oportunidades (4µg/kg, 2µg/kg y 5µg/kg en cada una), no superando el límite especificado por el CAA (10 mg/kg). El **As** se cuantificó en el 43% de las muestras en concentraciones que variaron entre 4,0 µg kg<sup>-1</sup> y los 65,4 µg/kg, tampoco superando el límite especificado por el código (0,30 mg/kg). El **Cu** se encontró en el 97% de las mieles analizadas con un valor promedio de 159,4 µg kg<sup>-1</sup>. El valor máximo hallado fue de 416,1 µg kg<sup>-1</sup> y el mínimo de 59,7 µg/kg. Ninguna muestra superó el límite del CAA (10 mg/kg). El **Pb** se detectó solamente en una muestra con una concentración de 67 µg/kg, no superando el límite establecido (0,30 mg kg<sup>-1</sup>) y el **Hg** no se detectó en ninguna de las muestras analizadas en este trabajo. Ninguno de ellos se mostró asociado significativamente a las variables estudiadas.

Tabla 1- Determinación de metales pesados en muestras de miel disponible para la venta en comercios de la ciudad de Rafaela, Santa Fe (años 2020-2021)

Elemento	Media (µg/kg)	DS	Mínimo detectado y cuantificado (µg/kg)	Máximo detectado y cuantificado (µg/kg)
Na	115,1	443,0	4,6	3351,4 (1)
Mg	27,8	19,8	5,3	99,6(1)
K	743,1	447,6	1,0	2635,0(1)
Ca	54,3	23,2	10,3	140,5(1)
V	30,4	38,3	10,4	298,3
Cr	27,5	113,9	7,1	877,0
Mn	964,7	1483,7	1,0	6794,4
Fe	3,6	4,2	0,8	24,3(1)
Co	3,8	5,5	1,2	39,9
Ni	151,7	40,8	144,2	390,0
Cu	146,3	71,6	27,0	416,1
As	5,3	8,8	0,0	65,4
Se	26,3	112,3	11,6	866,8
Sr	431,8	274,0	23,1	1155,6

Elemento	Media (µg/kg)	DS	Mínimo detectado y cuantificado (µg/kg)	Máximo detectado y cuantificado (µg/kg)
Mo	6,8	5,2	3,3	24,0
Cd	1,4	0,6	0,0	5,2
Sb	0,6	0,8	0,3	5,6
Ba	224,4	377,1	14,0	1876,5
Hg	2,2	0,0	2,2	2,2
Tl	0,5	0,2	0,0	2,0
Pb	19,9	6,3	19,1	66,9
Th	1,6	0,0	1,6	1,6
U	0,4	0,5	0,2	3,2

Referencias: DS: desvío standard; (1): metales encontrados en mayor concentración

#### 4.2 Análisis univariantes

En el análisis univariante de datos pudimos observar que, de los 18 elementos estudiados, Cu, Na, Mg, Fe, Mn, Co, As, Sr, Ba, Sb y V se encontraron asociados significativamente a la variable región, U, As, Mo, Ba y V a la variable año y el Na, Mg y K a la variable tipo de miel.

La concentración hallada de Cr no se encontró asociada significativamente con año ni con región ( $P= 0,714$  Y  $P=0,267$  respectivamente-Tabla 2). Se encontró asociación significativa ( $P<0,200$ ) entre Cr cuantificado/no cuantificado y el tipo de miel. El 100% de las mieles que presentaron niveles de Cr cuantificables pertenecían a producción convencional mientras que entre las que presentaron niveles no cuantificables, el 73,3%

correspondían a mieles convencionales y el 26,3% a mieles orgánicas (Tabla 2).

Tabla 2- Resultado de los análisis univariantes realizados entre los niveles de metales pesados encontrados en mieles adquiridas en comercios de la ciudad de Rafaela y las variables explicativas (año, región y tipo de miel)

Elemento	Año (2020/2021) <i>P</i>	Región (NEA, Litoral, Centro, Patagonia) <i>P</i>	Miel (convencional/o orgánica) <i>P</i>
Ca	0,702	0,203	<b>0,026</b>
Cu	0,574	<b>0,131</b>	0,469
Ba	0,458	0,337	0,693
Na	0,455	<b>&lt;0,001</b>	<b>0,041</b>
Mg	<b>0,190</b>	<b>0,001</b>	<b>&lt;0,001</b>
K	0,479	0,333	<b>0,041</b>
Fe	0,411	<b>0,001</b>	0,280
V	<b>&lt; 0,001</b>	<b>0,032</b>	0,396
Cr	0,714	0,267	-- <sup>-</sup>
Mn	0,902	<b>0,01</b>	0,602
Co	0,825	<b>0,001</b>	0,473
As	<b>0,001</b>	<b>0,017</b>	0,350
Se	-- <sup>-</sup>	-- <sup>-</sup>	-- <sup>-</sup>

Sr	0,496	<b>&lt;0,001</b>	0,205
Mo	<b>0,010</b>	0,426	0,502
Cd	-- <sup>-</sup>	-- <sup>-</sup>	-- <sup>-</sup>
Sb	0,280	<b>0,036</b>	0,224
Ba	<b>0,151</b>	0,008	0,442
Th	-- <sup>-</sup>	-- <sup>-</sup>	-- <sup>-</sup>
U	<b>0,075</b>	<b>0,044</b>	0,687

Referencias: los números en negrita indican asociación estadísticamente significativa

### 4.3 Análisis multivariantes

Para el análisis multivariante sólo se seleccionaron aquellos elementos que habían arrojado valores significativos ( $P < 0,200$ ) en el análisis univariante previo. A continuación, en la Tabla 3, se detallan los resultados obtenidos.

Tabla 3- Resultados de los análisis multivariantes de los elementos que mostraron cifras significativas ( $P < 0,200$ ) en el análisis univariante y las variables explicativas (año, región y tipo de miel).

Elemento	Año (2020/2021) <i>P</i>	Región (NEA, Litoral, Centro, Patagonia) <i>P</i>	Miel (convencional/ orgánica) <i>P</i>
Na	-	<b>&lt;0,001</b>	0,231
Mg	0,634	0,128	0,098
K	-	-	<b>0,041</b>

Fe	-	<b>0,001</b>	-
V	<b>&lt;0,001</b>	0,550	-
As	<b>0,054</b>	0,079	-
Sb	<b>0,008</b>	<b>0,007</b>	-
Ba	0,309	<b>0,014</b>	-
U	0,220	0,287	-

Referencias: los números en negrita indican asociación estadísticamente significativa (95% confianza)

La concentración de Na se encontró asociada a la región de donde provenían las mieles, siendo la región Centro la de niveles de Na más elevados (gráfico 1). La región Litoral arrojó valores elevados de Fe y Sb (gráficos 2 y 3, respectivamente) y el NEA de Sb (gráfico 4).

Gráfico 1- Concentración de Na por región de origen en mieles adquiridas en locales de Rafaela.

<i>SODIO</i>	95% Intervalo Confianza Wald			
	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
Centro	88,602	26,184	49,647	158,121
Litoral	30,872	9,192	17,223	55,337
NEA	43,099	12,023	24,948	74,459
Patagonia	22,743	9,417	10,102	51,203

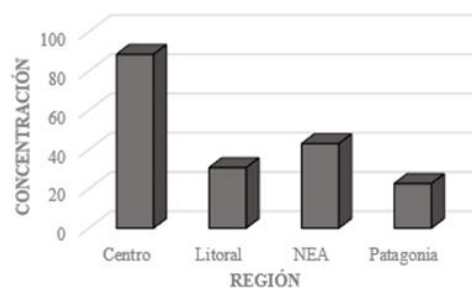


Gráfico 2- Concentración de Fe por región de origen en mieles adquiridas en locales de Rafaela.

<i>HIERRO</i>	95% Intervalo Confianza Wald			
	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
Centro	2,492	0,420	1,791	3,468
Litoral	6,067	0,952	4,461	8,250
NEA	3,455	0,633	2,413	4,947
Patagonia	2,475	0,752	1,365	4,489

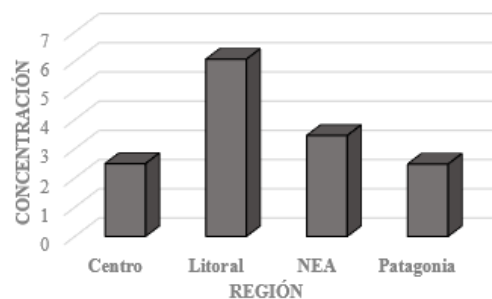


Gráfico 3- Concentración de Sb por región de origen en mieles adquiridas en locales de Rafaela.

<b>ANTIMONIO</b>		95% Intervalo Confianza Wald		
Región	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
Centro	0,860	0,163	0,593	1,247
Litoral	1,603	0,313	1,094	2,351
NEA	0,554	0,197	0,276	1,114

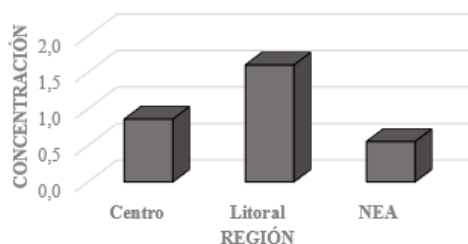
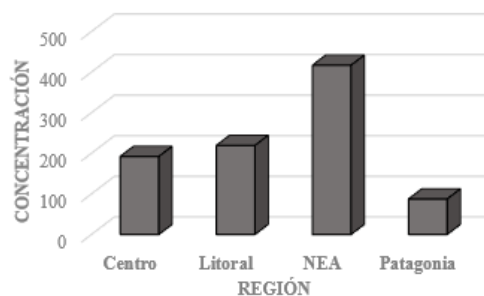


Gráfico 4- Concentración de Ba por región de origen en mieles adquiridas en locales de Rafaela.

<b>BARIO</b>		95% Intervalo Confianza Wald		
Región	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
Centro	192,138	47,072	118,871	310,563
Litoral	219,280	46,162	145,147	331,277
NEA	416,853	115,054	242,686	716,012
Patagonia	87,371	35,979	38,981	195,833



En las mieles muestreadas en el año 2020, las concentraciones de As y V fueron las más altas (gráficos 5 y 6, respectivamente). En el 2021, se detectaron mieles con mayor contenido de Sb (gráfico 7).

Gráfico 5- Concentración de As por año en mieles adquiridas en locales de Rafaela.

<b>ARSÉNICO</b>		95% Intervalo Confianza Wald		
Año	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
20	9,230	2,238	5,730	14,840
21	5,250	1,216	3,330	8,260

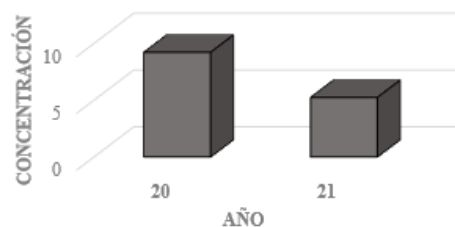


Gráfico 6- Concentración de V por año en mieles adquiridas en locales de Rafaela.

<i>VANADIO</i>		95% Intervalo Confianza Wald		
Año	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
20	93,858	21,186	60,302	146,086
21	33,566	2,686	28,694	39,266

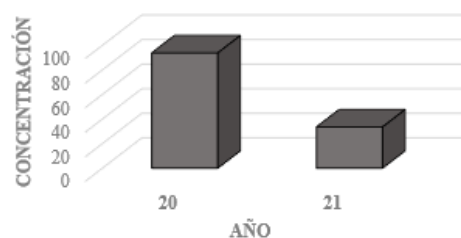
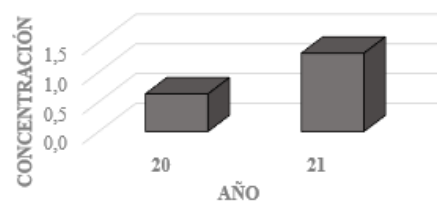


Gráfico 7- Concentración de Sb por año en mieles adquiridas en locales de Rafaela.

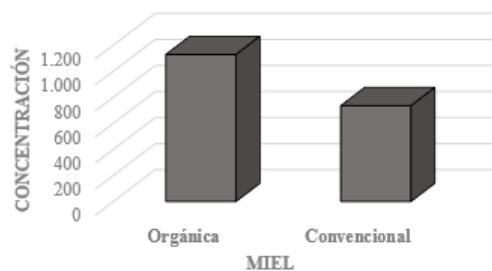
<i>ANTIMONIO</i>		95% Intervalo Confianza Wald		
Año	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
20	0,634	0,155	0,393	1,023
21	1,320	0,212	0,963	1,808



Por último, la variable **tipo de miel** reveló que las mieles orgánicas presentan un mayor contenido de K (gráfico 8).

Gráfico 8- Concentración de K por tipo de miel en mieles obtenidas en locales de Rafaela.

<i>POTASIO</i>		95% Intervalo Confianza Wald		
Miel	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
Orgánica	1127,750	214,732	776,493	1637,902
Convencional	735,100	64,566	618,852	873,185



## Glifosato

El 93% de las muestras de miel analizadas fueron positivas a glifosato (54 positivas/58 analizadas). Aproximadamente la mitad de las muestras de miel analizadas (46,5%, 27 positivas/58 analizadas) presentaron concentraciones de glifosato por encima de los límites establecidos por la UE. Entre estas, el 40,7% fueron adquiridas en el año 2020 y el resto en el 2021. La mayor parte de las muestras que presentaron concentraciones de glifosato por encima de los límites establecidos por la UE provenían de la región del Litoral (37%), seguidos por el 25,9% de la región Centro, 14,8% del NEA, 11,1% de la Patagonia y el resto no tenían información de origen en el rótulo.

En el caso del glifosato, en el análisis univariante, las concentraciones encontradas estuvieron asociadas al año ( $P=0,001$ ), la región ( $P<0,001$ ) y el tipo de miel ( $P<0,001$ ). El año 2021 fue el año en donde encontramos mayores concentraciones de glifosato en las mieles, la Patagonia fue la región de procedencia con mayores niveles de concentración de glifosato encontrado y el 81,8% de las mieles orgánicas y el 97,8% de las convencionales fueron positivas a glifosato.

En el análisis multivariante tanto el **año** ( $P=0,002$ ) como la **región** ( $P=<0,001$ ) se encontraron asociadas a la concentración de glifosato en las mieles, siendo el 2021 el año donde se detectó una mayor concentración de glifosato y la Patagonia el lugar de procedencia la mayoría de las mieles contaminadas (gráficos 9 y 10, respectivamente).

Gráfico 9- Concentración de glifosato por año en mieles obtenidas en locales de Rafaela.

<b>GLIFOSATO</b>				
95% Intervalo Confianza Wald				
Año	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
20	35,643	7,642	23,414	54,258
21	67,266	10,489	49,552	91,313

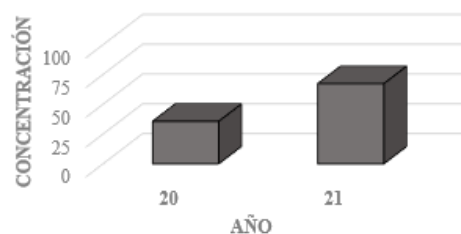
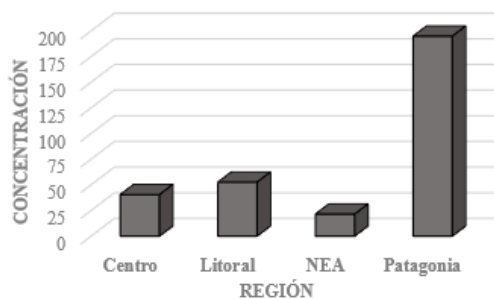


Gráfico 10- Concentración de glifosato por región de origen en mieles adquiridas en locales de Rafaela.

Región	95% Intervalo Confianza Wald			
	Media	Desvio Std	Mínimo	Máximo
Centro	40,480	8,352	27,015	60,655
Litoral	52,558	11,709	33,964	81,334
NEA	21,468	5,156	13,408	34,374
Patagonia	194,785	71,840	94,541	401,322



## 5. DISCUSIÓN

### *Elementos químicos y metales pesados*

Los resultados obtenidos respecto al contenido mineral de las mieles analizadas fueron coincidentes a estudios previos de caracterización de mieles argentinas (Cabrera, 2021 y Tamame, 2011) donde predominaron los elementos K y Ca y, en menor medida, Na, P y Fe. Otros autores indican que la salinidad del suelo influye en los componentes minerales del néctar de las plantas (Tamame, 2011 y Kaur et al., 2016), demostrando una amplia variabilidad de minerales en la miel según la región del país, siendo el K el elemento mineral predominante en todas las mieles (Balbarrey et al., 2012)

La detección de la presencia de Cd y Pb en este estudio concuerda con la literatura existente, donde en un estudio realizado por Álvarez et al. (2018), ya se había detectado la presencia de dichos metales en mieles disponibles para el consumo en Argentina también en valores inferiores al límite establecido como seguro.

Si bien los resultados obtenidos se encuentran dentro de lo especificado por el CAA, lo que significa que las mieles son aptas para el consumo, la presencia de metales pesados en la miel no deja de representar un potencial peligro para el consumidor debido a su poder acumulativo en el organismo, sin la capacidad de eliminarse ni química ni biológicamente. Es por esto que resulta fundamental destacar la importancia de implementar controles de calidad de la miel en el mercado interno. Esto implica no sólo cumplir con los límites establecidos, sino también establecer mecanismos para monitorear y prevenir la presencia de mayores concentraciones de metales pesados en la miel.

El respeto de las normativas vigentes, así como la implementación de buenas prácticas agrícolas, desempeñan un papel crucial en este sentido. Es importante que los productores y apicultores sigan las pautas establecidas por las autoridades para garantizar la calidad y seguridad de la miel, ya sea en el uso responsable de productos químicos y pesticidas, como en la correcta gestión de los residuos generados. Asimismo, es necesario fomentar la conciencia y la educación tanto en los productores, a través de capacitaciones en prácticas agrícolas sostenibles, que minimicen el riesgo de contaminación por metales pesados, como en los consumidores recibiendo información sobre la importancia de elegir productos que cumplan con los estándares de calidad y seguridad, respectivamente.

## *Glifosato*

El 93% de las mieles analizadas en este trabajo fueron positivas a glifosato y el 46,55% presentaron niveles de glifosato superiores al límite establecido como seguro por la Unión europea (0,05mg/kg). Este resultado es superior al encontrado en el estudio realizado en 2021 por investigadores de la FIQ-UNL (Demonte, 2020) donde se detectó la presencia de glifosato en el 92% de las 48 muestras de miel analizadas, resultando el 12,5% por encima del límite establecido como seguro. Los mismos autores en otro estudio analizaron 28 muestras comerciales de miel envasada. En este caso obtuvieron un 89% de valores positivos de glifosato y un 14% de las muestras superó el límite de seguridad de 0,05mg/kg. Un aspecto importante para remarcar sobre estos resultados es la alta frecuencia de aparición del glifosato en mieles, más allá de los valores máximos que se observan. La presencia de glifosato en la miel puede representar un riesgo para la salud si se consumen en niveles elevados o durante largos períodos de tiempo. La ingesta diaria admisible (IDA) de glifosato es la cantidad de esta sustancia que se considera segura para el consumo diario a lo largo de toda la vida de una persona. De acuerdo con lo establecido por la FAO/OMS, este valor fue establecido entre 0-1mg/kg de peso corporal por día (FAO/OMS, 2017). Es importante tener en cuenta que la IDA es una estimación de seguridad y no un límite de seguridad. Es decir, consumir una cantidad diaria de glifosato por debajo de la IDA no garantiza que no se produzcan efectos adversos; sólo es una medida de seguridad para el consumo a largo plazo, pero no indica un nivel seguro de consumo.

Los efectos agudos de la exposición humana a plaguicidas son conocidos y bien documentados (Thundiyil et al., 2008). En nuestro país, las investigaciones y monitoreos han detectado la presencia de agroquímicos en aire, aguas superficiales, subterráneas y de lluvia, suelos agrícolas y en áreas urbanas y periurbanas. La literatura señala también los efectos de la exposición a pesticidas en flora y fauna, así como también la existencia de residuos en alimentos y elementos de higiene personal. En el ámbito de la salud humana, se ha reportado su accionar como disruptores endocrinos y como causantes de daño del material genético. Se registra el incremento de afecciones como hipertensión arterial e hipotiroidismo, una mayor incidencia de enfermedades alérgicas respiratorias y pulmonares obstructivas, diagnósticos de Alzheimer o Parkinson, patologías reumatológicas y epidérmicas, déficit neurológicos y neurocognitivos, junto con el incremento de abortos

espontáneos, malformaciones congénitas y enfermedades oncológicas (cánceres, linfomas, leucemias) que superan ampliamente la media nacional (Schmidt et al., 2021).

En este marco, los conflictos y controversias sobre las consecuencias ambientales y sanitarias derivadas de la exposición a los productos fitosanitarios adquirieron gran relevancia social. Las posiciones suelen discernirse de acuerdo con dos argumentos. Uno, que afirma que no existe evidencia para determinar una correlación directa entre la exposición a las aplicaciones y las enfermedades (que sostiene que bajo un uso correcto los riesgos potenciales desaparecen) y el otro que adopta una postura precautoria, donde hace énfasis en los daños potenciales y la implicancia de tomar medidas preventivas para proteger la salud y el medio ambiente en lugar de esperar a que se demuestren los efectos negativos (INTA, 2022).

En concordancia con lo expuesto por Demonte 2020, son un hecho los efectos indeseados en el ambiente, en los alimentos y en la salud, derivados del uso de plaguicidas como herramienta importante en la agricultura contemporánea, ya que parte de los principios activos y otros ingredientes de los formulados aplicados no cumplen su objetivo agronómico y se liberan en forma no controlada al ambiente alcanzando distintos destinos, incluso llegan a integrar las cadenas alimentarias y terminan, finalmente, impactando en la biota, la vida y la salud del hombre por diversas vías. Muchos de los residuos de los plaguicidas aplicados son especialmente negativos para los polinizadores de los que dependen más de un tercio de los cultivos alimentarios del mundo (Demonte, 2020).

A partir de estos hallazgos, resulta imprescindible la evaluación del estado en la influencia de las prácticas agrícolas que utilizan estos herbicidas de manera intensiva y el efecto resultante en la integridad de los recursos (hídricos, biota, fauna y flora) involucrados como así también respecto a la inocuidad de los alimentos que se producen y se consumen en nuestro país. Todos los resultados obtenidos resultan de importancia para lograr instalar planes de monitoreo y control de herbicidas en el ambiente y en la producción alimentaria, para mantener bajo control y minimizar sus efectos sobre la salud pública, la economía y la preservación del ambiente.

## **6. CONCLUSIONES**

- Se determinó la presencia de metales pesados en las mieles que se comercializan en nuestra ciudad. Ninguno de ellos superó los valores definidos como seguros por el CAA.
- Se determinó la presencia de glifosato en el 93% de las muestras analizadas, dentro del cual el 46,55% se encontraban por encima del límite establecido como seguro por la Comisión Europea (0,05mg/kg).

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Álvarez, A.R., Salomon, M.V., Borelli, R. y Maldonado, L.M. (2018). *Contenido de metales pesados en miel del noroeste argentino. XIII Congreso latinoamericano de Apicultura 2018. Libro de resúmenes*. Montevideo, Uruguay.

Balbarrey G., a. Andrada, J. Echazarreta, D. Iaconis & I. Gallez. 2012. *Relationship between mineral content and color in honeys from two ecological regions in Argentina. In Color in Food: Technological and Psychophysical Aspects*. Capítulo 32. Pag. 305–314.

Birge, W., Price, D., (2001). *Analysis of metals and polychlorinated biphenyl (PCB) residues in honey bees, honey and pollen samples collected from the Paducah gaseous diffusion plant and other areas*. Draft Report Submitted to Jon Maybriar. Division of Waste Management Kentucky Department for Environmental Protection.

Bogdanov, S.; Haldimann, M.; Luginbühl, W. y Gallmann, P. 2007. *Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects*. *Journal of Apicultural Research and Bee World* 46: 269-275.

Bogdanov, S., Jurendic, T., Sieber, R., & Gallmann, P. (2018) *Honey for nutrition and health: A review*. *Journal of the American College of Nutrition*, 27(6), 677-689.

Caballero, V., Larsen, A., (2018) *¿Por qué nos interesa conocer el contenido de cadmio en el suelo y en los granos de trigo?* <https://repositorio.inta.gob.ar/handle/20.500.12123/3047>.

Cabrera M.M., (2021) *Identidad de las mieles de la región nordeste del Distrito Oriental del Parque Chaqueño*. Tesis doctoral.

Caporgno J., Figini, E., Poffer, D. -INTA (2019) *Guía de recomendaciones para la apicultura periurbana Buenas prácticas de manejo*. Disponible en: [https://inta.gob.ar/sites/default/files/guia\\_apicultura\\_periurbana.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/guia_apicultura_periurbana.pdf).

CE- Comisión Europea, (2009) Reglamento (CE) N° 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo. Diario Oficial de la Comunidad

Europea OJ L 309, 24.11.2009, p. 1-50. Disponible en: <https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0001:0050:ES:PDF>.

CODEX Alimentarius (2017). International Food Standards.

CODEX Alimentarius (2005). Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias- Comisión del Codex Alimentarius. Alimentos producidos orgánicamente- Segunda edición.

Codex Alimentarius (2019). Glosario de términos. Disponible en: <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/glossary/es/>.

Código Alimentario Argentino (CAA), Capítulo 10, Alimentos azucarados [http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/marco/CAA/capitulospdf/Capitulo\\_X.pdf](http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/marco/CAA/capitulospdf/Capitulo_X.pdf)

Commission Regulation (EU) No 293/2013 of 20 March 2013 in Official Journal of the European Union: L96/1: L96/30 Commission European (EC), (2017). EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides.

CONICET-RSA (2018) *Glifosato en miel*. Disponible en: <https://rsa.conicet.gov.ar/wp-content/uploads/2019/04/INFORME-glifosato-en-miel-RSA-WEB.pdf>.

Demonte, L.D., Michlig, N., Gaggiotti, M., Adam, C.G., Beldoménico, H.R., Repetti, M.R., (2018). *Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method*. *Sci. Total Environ.* 645, 34-43. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.340.

Demonte, L.D., (2020) *Estudio de métodos alternativos para la determinación de glifosato y otros plaguicidas de resolución analítica compleja en matrices ambientales y alimentarias de interés prioritario regional*. <https://hdl.handle.net/11185/5652>.

Devillers, J., Dore, J.C., Marengo, M., Poirier-Duchene, F., Galand, N., Viel, C., (2002). *Chemometrical analysis of 18 metallic and nonmetallic elements found in honeys sold in France*. *J. Agric. Food Chem.* 50 (21), 5998–6007.

Ferrer, A., (2003). *Intoxicación por metales*. Anales del Sistema Sanitario de Navarra, 26(Supl. 1), 141-153. Recuperado en 22 de marzo de 2023, de [http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1137-66272003000200008&lng=es&tlng=es](http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1137-66272003000200008&lng=es&tlng=es).

FAO/OMS (2017) Informe de la 49ª reunión del comité del codex sobre residuos de plaguicidas. Disponible en [https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcode-x%252FMeetings%252FCX-718-49%252FREPORT%252FREP17\\_PRs.pdf](https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcode-x%252FMeetings%252FCX-718-49%252FREPORT%252FREP17_PRs.pdf).

FAO (2021) *Perspectivas para el medioambiente*. Disponible en: <https://www.fao.org/3/y3557s/y3557s11.htm>. Visitado en noviembre 2021.

Gan, J., Bondarenko, S., (2008). *Determination of pesticides in water. In analysis of pesticides in food and environmental samples*, Tadeo, J.L., Ed. CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton.

Guía de buenas prácticas agrícolas y de manufactura (2020) Ministerio de producción de ciencia y tecnología en conjunto con SENASA.

Goretti E., Pallottini M., (2019) *Heavy metal bioaccumulation in honey bee matrix, an indicator to assess the contamination level in terrestrial environments*. DOI:10.1016/j.envpol.2019.113388.

Hernández, F., Pozo, O.J., Sancho, J.V., López, F.J., Marín, J.M., Ibáñez, M., (2005). *Strategies for quantification and confirmation of multi-class polar pesticides and transformation products in water by LC-MS/MS using triple quadrupole and hybrid quadrupole-time of flight analysers*. *Trends Anal. Chem.* 24(7), 596-612. DOI: 10.1016/j.trac.2005.04.007.

Hernández, F., (2010). *Análisis de residuos de plaguicidas polares, con especial énfasis en el herbicida glifosato: problemática analítica*, en: Camino, M., Aparicio V. (Eds.), *Aspectos ambientales del uso de glifosato*, pp. 9-15. [https://inta.gob.ar/sites/default/files/scripttmp-aspectos\\_ambientales\\_del\\_uso\\_de\\_glifosato\\_\\_version\\_pa.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/scripttmp-aspectos_ambientales_del_uso_de_glifosato__version_pa.pdf).

Holzmann, R., Sheridan, M., Gerónimo De E., Aparicio V., Costa JL.,(2021) *Presencia de Glifosato y AMPA en suelos de chacras y aguas en el Alto Valle de Río Negro y Neuquén*.[https://inta.gob.ar/sites/default/files/presencia\\_de\\_glifosato\\_y\\_ampa\\_en\\_suelos\\_de\\_chacras.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/presencia_de_glifosato_y_ampa_en_suelos_de_chacras.pdf).

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria-INTA (2022) *Los productos fitosanitarios en los sistemas productivos de la Argentina. Una mirada desde el INTA*.[https://inta.gob.ar/sites/default/files/los\\_productos\\_fitosanitarios\\_en\\_los\\_sistemas\\_productivos\\_de\\_la\\_argentina\\_una\\_mirada\\_desde\\_el\\_inta.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/los_productos_fitosanitarios_en_los_sistemas_productivos_de_la_argentina_una_mirada_desde_el_inta.pdf). Visitado en Marzo 2023.

Kaur P, Mishra A.A. & D., (2016). *Honey Characterization Based on Physicochemical Parameters using GIS Techniques: A Case Study in Selected States of Northern India*. J Food Process Technol, 7: 626. Doi: 10.4172/2157- 7110.1000626.

Manual de buenas prácticas apícolas con manejo orgánico- Ministerio de Agroindustrias de la Nación. Visitado en noviembre 2022.

Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca (2020) *Síntesis apícola*. Consultado en enero de 2023.  
<https://alimentosargentinos.magyp.gob.ar/HomeAlimentos/Apicultura/documentos/Sintesis-Apicola-Julio2020.pdf>.

Nanda, V., Sarkar, B.C., Sharma, H.K., Bawa, A.S., (2003). *Physico-chemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India*. J. Food Compos. Anal. 16 (5), 613–619.

Nawrocka, A., Durkalec, M., Szkoda, J., Kmiecik, M., (2016) *Determination of trace and essential elements in honey by quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry*.

Nicholls C. L. & Altieri, M. A (2012). *Plant biodiversity enhances bees and other insect pollinators in agroecosystems. A review*. *Agronomy for Sustainable Development*, 33: 257-274.

Nigussie, K., Subramanian, P.A., Mebrahtu, G. (2012) *Physicochemical analysis of Tigray honey: An attempt to determine major quality markers of honey*. DOI: 10.4314/bcse.v26i1.14.

Relyea, R. A. (2005). *The lethal impact of Roundup on aquatic and terrestrial amphibians*. *Ecological Applications*, 15: 1118-1124.

Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Diaz Lagos, M., Gonzalez Jimenez E.E., (2016) *Contaminación por metales pesados-Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria*. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, Vol. 16 N° 2, Julio-diciembre 2016, pp. 66-77, Sogamoso-Boyacá. Colombia.

Rubio F, Guo E, Kamp L (2014) *Survey of Glyphosate Residues in Honey, Corn and Soy Products*. *J Environ Anal Toxicol* 4: 249. doi: 10.4172/2161-0525.1000249.

Székács, András, Darvas, & Béla (2018). *Re-registration challenges of glyphosate in the European union*. DOI:10.3389/fenvs.2018.00078

Schmidt M., López V. T., Tobías M., Grinberg E., Merlinsky G. *Conflictividad socioambiental por uso de agroquímicos en Salta, Santiago del Estero y Santa Fe, Argentina*. 2021. *Cien Saude Colet*. Disponible en : <http://www.cienciaesaudecoletiva.com.br/artigos/conflictividadesocioambiental-por-uso-de-agroquimicos-en-salta-santiago-del-estero-ysanta-fe-argentina/17986?id=17986&id=17986>.

Tamame M. A, (2011) *Estudio de la composición, disponibilidad y calidad de los recursos apícolas del noroeste de la pampa, provincia fitogeográfica del monte (República Argentina)*. Tesis doctoral.

Thompson, T. S., van den Heever, J. P., & Limanowka, R. E. (2019). *Determination of glyphosate, AMPA, and glufosinate in honey by online solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 36(3), 434-446.

Tuzen, M., Soylak, M., (2005). *Trace heavy metal levels in microwave digested honey samples from Middle Anatolia, Turkey*. *J. Food Drug Anal.* 13 (4), 343–347.

Vera, M.S, (2011) *Impacto del glifosato y algunos de sus formulados comerciales sobre el perifiton de agua dulce*.

Viglizzo, E., Jobbágy, E., (2010) *Expansión de la Frontera Agropecuaria en Argentina y su Impacto Ecológico-Ambiental*.

Vit, Patricia et. al (2010) *Indicadores de bioactividad relacionados con bioelementos de ocho mieles uniflorales*. ALAN [online] vol.60, n.4, pp.405-410. ISSN 0004-0622.

Zaccagnini, M.E., Andriulo, A., (2010) *Aspectos ambientales del uso del glifosato* [https://inta.gob.ar/sites/default/files/scripttmp.aspectos\\_ambientales\\_del\\_uso\\_de\\_glifosato\\_\\_version\\_pa.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/scripttmp.aspectos_ambientales_del_uso_de_glifosato__version_pa.pdf).

Zelaya, M.J., Costa, J.L., Bedmar, F., Aparicio, V., Gianelli, V., Okada, E., Kloosterman, M.E., Gómez Ortiz, A.M., 2010. Análisis de glifosato y AMPA en Balcarce: cromatografía líquida y espectrometría de masas, en: Camino, M., Aparicio V. (Eds.), *Aspectos ambientales del uso de glifosato*, pp. 35-56. [https://inta.gob.ar/sites/default/files/scripttmpaspectos\\_ambientales\\_del\\_uso\\_de\\_glifosato\\_\\_version\\_pa.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/scripttmpaspectos_ambientales_del_uso_de_glifosato__version_pa.pdf) (Accedido en octubre 2022).