

TRABAJOS CIENTIFICOS DE LA
UNIVERSIDAD DE CORDOBA

REFERENCIA

Hexaclorobenzeno (HCB) en leches
esterilizadas españolas

Herrera Marteache, A; L. M. Polo Villar; R. López Giménez;
R. Pozo Lora; M. Jodral Villarejo y J. Iglesias Pérez.

Univ. Cordoba
BIBLIOTECA

22-11-77



UNIVERSIDAD DE CORDOBA
CAMPUS RABANALLES - BIBLIOTECA

Servicio de Publicaciones
Universidad de Córdoba (España).

R 2810
x 337808
D 229064

Trab. Cient. Univ. Córdoba

No. 22 (1977)

HEXACLOROBENZENO (HCB) EN LECHE ESTERILIZADAS ESPAÑOLAS

Herrera Marteache, A.; L.M. Polo Villar; R. López Giménez; R. Pozo Lora; M. Jordal Villarejo y J. Iglesias Pérez. (1)

Resumen

Se ha investigado hexaclorobenzeno (HCB) en 329 muestras de leches esterilizadas procedentes de 49 centrales lecheras de todas las regiones españolas. Las medias obtenidas han sido las siguientes: Cantabria, 0,227 ppm (en base grasa), Galicia, 0,050 ppm; castellano-leonesa, 0,289 ppm; Aragón-Navarra, 0,212 ppm; Centro (Madrid), 0,132 ppm; Cataluña, 0,283 ppm; Levante, 0,286 ppm; Extremadura, 0,231 ppm; Andalucía, 0,646 ppm; y Baleares, 0,160 ppm. El 98,7 por 100 de las muestras contenían HCB; solamente el 13,06 por ciento de éstas rebasaban los límites recomendados por la FAO/OMS, siendo la región Andaluza la que presentó niveles más elevados.

Palabras clave Genéricas

Hexaclorobenzeno. Residuos de hexaclorobenzeno. Leche esterilizada española.

- (1) Sección de Bromatología del Instituto de Zootecnia del C.S.I.C. y Cátedra de Bromatología y Microbiología de los Alimentos de la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Córdoba (España).
- (2) Con la colaboración de doña Gloria Fernández Marín, Ayudante de Investigación del C.S.I.C.

Introducción y revisión bibliográfica

El hexaclorobenceno (HCB) es un compuesto altamente tóxico (Vettorazzi, 1975). Se han citado efectos mutágenos y teratógenos (Khera, 1974), bioquímicos (Grant et al., 1974), histopatológicos (Kimbrough y Linder, 1964; Kuiper-Goodman, 1974), y efectos sobre la reproducción (Somers et al., 1973).

Es un fungicida de síntesis que ejerce una acción específica sobre el tizón del trigo. Goursaud y colaboradores (1972) citan que es muy utilizado en los países mediterráneos, y en particular en España. En la leche natural de Andalucía nosotros (Pozo Lora y col., 1977) hemos encontrado un nivel medio que rebasa el límite recomendado por la FAO/OMS (1975). En otras investigaciones publicadas por nosotros (Polo Villar y col., 1977) sobre la contaminación por HCB de las mantequillas españolas encontramos que todas las muestras contenían HCB, aunque sólo las muestras procedentes de Andalucía, en un 11,1 por ciento, presentaban un nivel superior al recomendado por los organismos internacionales.

En el estudio de contaminación de mantequillas ya dimos resultados a nivel nacional, pero hemos considerado necesario tener una información más completa de todas las regiones españolas, de un producto de amplio consumo como es la leche esterilizada, para valorar objetivamente la magnitud en España de la contaminación por HCB y de los riesgos sanitarios existentes. Respondemos así a la llamada de atención que desde 1969 viene haciendo la FAO/OMS, que considera necesario realizar este tipo de investigaciones (FAO/OMS, 1971).

Completa este trabajo el publicado por nosotros sobre la contaminación por trece plaguicidas organoclorados de leches esterilizadas españolas (Pozo Lora y col., 1977) y en leche natural de Andalucía (Pozo Lora y col., 1977).

De Vos (1967) detectó, en Holanda, HCB en la caza. Tuinstra y Roos (1970) lo han encontrado en quesos y mantequillas holandesas. Goursaud y colaboradores (1972) lo han investigado en Francia, demostrando que es eliminado por la leche cuando las vacas consumen residuos agrícolas del cultivo de la achicoria tratada contra la esclerotiniosis con quintoceno (pentacloronitrobenzeno) comercial (30%) que contenía el 3% de HCB. Richou-Bac (1972) publica datos de contaminación por HCB, en el norte de Francia, de leche y productos lácteos. Luquet y colaboradores (1974) dan el HCB como uno de los contaminantes característicos de los productos lácteos franceses, junto con el dieldrín, heptacloro epóxido e isómeros alfa, beta y gamma, del HCH. Siyalí y Sticker (1973) han investigado HCB en 198 muestras de leche de Nueva Gales del Sur (Australia), encontrándolo en el 12 por 100 de las muestras. Anteriormente (NHMRC, 1971), en la dieta total de Australia, se había identificado el HCB en el 46 por 100 de las muestras.

En EE.UU. se han rechazado sustanciales cantidades de productos lácteos procedentes de muy diversos países por contener inaceptables residuos de HCB. Igualmente, el servicio de importación de Holanda ha rechazado por contener HCB

alimentos procedentes de: Argentina, China, Indonesia, Marruecos, Madagascar, Siria, América del Sur, Turquía, y EE.UU. (WHO, 1974.)

Material y métodos

La investigación de HCB se ha hecho sobre los extractos y cromatogramas de un trabajo anterior (Pozo Lora, R. y col. 1977). Corresponden a un total de 329 muestras de leches esterilizadas, envasadas en cristal, plástico o cartón, en su mayor parte en unidades de un litro de capacidad, y en escaso número en envases de litro y medio, adquiridas en el mercado nacional y procedentes de 49 centrales lecheras españolas (mapa núm. 1).

En general, el número de muestras analizado, para cada tipo de envase de cada central lechera, ha sido de cinco, perteneciendo a lotes de esterilización diferentes. Las tablas de resultados han sido ordenadas por zonas geográficas de cierta similitud, denominando con letras y números las centrales lecheras de cada una. De la región gallega se han analizado 19 muestras de 4 centrales lecheras; de la región cántabra, incluye Asturias, Vascongadas y Santander, se han analizado 62 muestras de ocho centrales lecheras; de la región castellano-leonesa, que comprende, León, Burgos, Salamanca y Segovia, se han analizado, de cuatro centrales lecheras, 26 muestras; de Aragón y Navarra, que comprende las centrales lecheras de Pamplona, Zaragoza y Huesca, se han analizado 15 muestras; de la región catalana se han investigado 54 muestras de diez centrales; de tres centrales de la región levantina, Valencia, Murcia y Albacete, se han estudiado 37 muestras; de Andalucía se han investigado 45 muestras procedentes de las centrales lecheras de Córdoba, Sevilla, Jaén, Granada y Jerez; doce muestras procedían de dos centrales lecheras de Baleares.

Se han realizado los correspondientes análisis de grasa para expresar los resultados de los plaguicidas en partes por millón (ppm) en base grasa.

Para el análisis del HCB se ha seguido la técnica de Langlois, Stemp y Liska (1964) con las modificaciones de Goursaud, Luquet y Casalis (1968). Hemos utilizado un cromatógrafo de gases Hewlett Packard, mod. 5750, con detector de captura de electrones, e integrador registrador modelo HP-3380A.

Se han utilizado dos columnas de diferente polaridad QF-1 y SE-30, y las siguientes condiciones de operación:

Columna de vidrio QF-1 al 5 por 100 sobre chromosorb W de 80-100 mesh, de 6 pies de largo por 1/4 de pulgada de diámetro.

Condiciones de operación:

Gas portador: argón-metano 95-5

Flujo 50 ml/minuto

Temperatura de inyección 220°C

Temperatura del horno 190°C

Temperatura del detector 220°C

Atenuación del registrador 128 x 10

Intervalo del pulso 150

Velocidad del papel 0,5 cm/minuto

Columna de vidrio SE-30 al 3,8 por 100 sobre chromosorb W DMCS AW de 80-100 mesh, de 6 pies de largo por 1/4 de pulgada de diámetro.

Condiciones de operación:

Gas portador: argón-metano 95-5

Flujo 75 ml/minuto
Temperatura de inyección 240°C
Temperatura del horno 184°C
Temperatura del detector 225°C
Atenuación del registrador 128 x 10
Intervalo del pulso 150
Velocidad del papel 0,5 cm/minuto.



Mapa núm. 1.—Mapa de España, indicando las regiones con las provincias correspondientes, en el que se han agrupado las 49 centrales lecheras productoras de las 329 muestras de leches esterilizadas investigadas.

1: Galicia; 2: Cantábrica; 3: Castellano-Leonesa; 4: Aragón-Navarra; 5: Cataluña; 6: Levante; 7: Centro (Madrid); 8: Extremadura; 9: Andalucía; 10: Baleares.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se dan, por regiones, en las tablas 1 a 10, y en la tabla 11 se resumen los resultados.

Las 329 muestras de leches esterilizadas analizadas, procedentes de todas las regiones españolas, han presentado HCB en el 98,78 por 100, de las que un 13,06 por 100 dieron un nivel superior al límite recomendado por la FAO/OMS (1975) (0,500 ppm, en base grasa).

Todas las muestras de leche estéril de la región cantábrica (tabla núm. 1) contenían HCB, y aunque los niveles medios de las leches de las ocho centrales lecheras no rebasaron el límite, cuatro centrales dieron resultados que eran peligrosos.

La región gallega (tabla núm. 2) es la que ha dado niveles más bajos en HCB en sus leches esterilizadas. Ninguno de los resultados obtenidos, en las muestras de leche analizadas procedentes de cuatro centrales lecheras, ha rebasado el límite recomendado. Los mínimos niveles de toda España también los conseguimos en esta región en trece plaguicidas organoclorados que investigamos (Pozo Lora y col., 1977).

De la región centro, Madrid, se analizaron 49 muestras de ocho centrales lecheras, y solamente una muestra no presentó HCB, y otra dio un nivel superior al límite recomendado. De las leches esterilizadas de Extremadura, igualmente, una muestra dio resultado negativo y otra rebasó el límite.

Todas las leches analizadas de las regiones castellano-leonesa, Cataluña, Aragón-Navarra, Levante, Andalucía y Baleares presentaron HCB (tabla números 3, 4, 5, 6, 9 y 10). La región que dio niveles medios más altos fue Andalucía (tabla núm. 11), seguida de la región castellano-leonesa, Levante, Cataluña y Extremadura, siendo prácticamente en este mismo orden decreciente en el que presentan los más altos porcentajes de muestras positivas que rebasaron el límite recomendado.

El HCB es un compuesto clorado de gran persistencia en el medio, 2,6 a 7,5 años (Beck y Hansen, 1974). Su persistencia en el medio, su alta toxicidad referida al comienzo de este trabajo, la gran frecuencia encontrada (98,78 por 100) y los niveles hallados, aconsejan que la Administración española tome las correspondientes medidas para reducir o paliar los riesgos que el HCB representa, y adopte el nivel recomendado por la FAO/OMS (1974).

Tabla nº 1.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de la región cantábrica

Región: cantábrica centrales lecheras	número de muestras	HCB (ppm en base grasa) media	rango	Porcentaje de muestras posi tivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
A-1	15	0'373	0'012-1'294	100	26'66
A-2	7	0'182	0'029-0'708	100	14'29
A-3	5	0'194	0'091-0'637	100	20
A-4	10	0'140	0'016-0'370	100	0
A-5	5	0'115	0'085-0'164	100	0
A-6	10	0'337	0'027-1'205	100	20
A-7	5	0'073	0'029-0'198	100	0
A-8	5	0'107	0'033-0'192	100	0
Región cantábrica (total)	62	0'227		100	12'90

Tabla nº 2.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de la región de Galicia

Región: Galicia centrales lecheras	Número de muestras	HCB (ppm en base grasa) media	HCB rango	Porcentaje de muestras posi tivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
B-1	5	0'047	0'010-0'098	100	0
B-2	4	0'024	0'000-0'050	75	0
B-3	5	0'013	0'000-0'028	80	0
B-4	5	0'111	0'011-0'267	100	0
Región gallega (total)	19	0'050		89'47	0

Tabla nº 3.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de la región Castellano-Leonesa

Región: Castellano-Leonesa centrales lecheras	número de muestras	HCB (ppm en base grasa) media	rango	Porcentaje de muestras positivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
C-1	5	0'511	0'014-1'591	100	40
C-2	5	0'376	0'111-1'126	100	20
C-3	5	0'157	0'051-0'252	100	0
C-4	11	0'208	0'038-1'004	100	9'09
Región Castellano-Leonesa (total)	26	0'289		100	15'38

Tabla nº 4.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de la región Aragón-Navarra

Región: Aragón-Navarra centrales lecheras	Número de muestras	HCB (ppm en base grasa)		Porcentaje de muestras posi tivas	Porcentaje de puestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
		media	rango		
D-1	6	0'227	0'030-0'366	100	0
D-2	5	0'205	0'082-0'365	100	0
D-3	4	0'199	0'156-0'259	100	0
Región Aragón-Navarra (total)	15	0'212		100	0

Tabla n° 5.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de Cataluña

Región: Cataluña centrales lecheras	número de muestras	HCB (ppm en base grasa) media	rango	Porcentaje de muestras posi tivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
E-1	4	0'244	0'146-0'286	100	0
E-2	5	0'158	0'053-0'240	100	0
E-3	5	0'435	0'118-0'639	100	40
E-4	5	0'467	0'165-0'996	100	40
E-5	5	0'131	0'081-0'167	100	0
E-6	5	0'256	0'024-0'438	100	0
E-7	10	0'397	0'105-0'687	100	50
E-8	5	0'235	0'028-0'393	100	0
E-9	5	0'288	0'137-0'418	100	0
E-10	5	0'155	0'057-0'258	100	0
Región catalana (total)	54	0'283		100	16'67

Tabla nº 6.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de la región de Levante

Región: Levante centrales lecheras	Número de muestras	HCB (ppm en base grasa) media	HCB (ppm en base grasa) rango	Porcentaje de muestras posi tivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
F-1	23	0'325	0'048-0'631	100	4'35
F-2	10	0'172	0'040-0'271	100	0
F-3	4	0'396	0'248-0'696	100	25
Región Levantisa (total)	37	0'286		100	8'10

Tabla nº 7.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de la región Centro (Madrid)

Región: Centro (Madrid) centrales lecheras	número de muestras	HCB (ppm en base grasa) media	rango	Porcentaje de muestras posi tivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
G-1	12	0'127	0'031-0'247	100	0
G-2	10	0'119	0'039-0'425	100	0
G-3	5	0'103	0'011-0'166	100	0
G-4	5	0'149	0'023-0'318	100	0
G-5	1	0'086	-	100	0
G-6	6	0'308	0'062-0'513	100	16'6
G-7	5	0'079	0'000-0'341	80	0
G-8	5	0'034	0'021-0'354	100	0
Región Centro (total)	49	0'132		97'95	2'04

Tabla n° 8.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de Extremadura

Región: Extremadura centrales lecheras	número de muestras	media (ppm en base grasa)	HC B rango	Porcentaje de muestras posi tivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
H-1	5	0'048	0'000-0'113	80	0
H-2	5	0'413	0'125-0'785	100	20
Región extremeña (total)	10	0'231		90	10

Tabla nº 9.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de Andalucía

Región: Andalucía centrales lecheras	número de muestras	HCB (ppm en base grasa) media	HCB rango	Porcentaje de muestras posi tivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
I-1	5	0'335	0'091-0'704	100	20
I-2	10	1'101	0'040-1'923	100	70
I-3	5	0'369	0'044-0'645	100	40
I-4	15	0'667	0'057-2'940	100	33'33
I-5	10	0'452	0'053-1'755	100	20
Región andaluza (total)	45	0'646		100	37'7

Tabla nº 10.- Resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas de Baleares

Región: Baleares centrales lecheras	número de muestras	HCB (ppm en base media)	HCB (ppm en base grasa) rango	Porcentaje de muestras posi tivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
J-1	7	0'230	0'027-0'442	100	0
J-2	5	0'140	0'048-0'314	100	0
Región de Bal ^a res (total)	12	0'160		100	0

Tabla nº 11.- Resumen de los resultados de la investigación de HCB en leches esterilizadas españolas

Región	nº de muestras	nº de cen- trales le- cheras	HCB media	Porcentaje de muestras posi- tivas	Porcentaje de muestras positivas que rebasan el límite recomendado por la FAO/OMS
límite recomendado FAO/OMS			0'500		
Cantabria	62	8	0'227	100	12'9
Galicia	19	4	0'050	89'47	0
Castellano- leonesa	26	4	0'289	100	15'3
Aragón-Navarra	15	3	0'212	100	0
Cataluña	54	10	0'283	100	16'6
Levante	37	3	0'286	100	8'10
Centro (Madrid)	49	8	0'132	97'95	2'0
Extremadura	10	2	0'231	90	10
Andalucía	45	5	0'646.	100	37'7
Baleares	12	2	0'160	100	0
España	329	49	0'278	98'78	13'06

Nota: con . se indican los niveles que rebasan los límites recomendados por la FAO/OMS

Hexachlorobenzene (HCB) residues in Spanish sterilized milk

Summary

The hexachlorobenzene (HCB) content has been studied in 329 samples of sterilized milk proceeding from 49 central Spanish Dairies. The mean obtained in different regions were the following: Cantabria, 0,227 ppm (basic fat); Galicia, 0,050 ppm; Castellano-leonesa, 0,289 ppm; Aragón-Navarra, 0,212 ppm; Centro (Madrid), 0,132 ppm; Cataluña, 0,283 ppm; Levante, 0,286 ppm; Extremadura, 0,231 ppm; Andalucía, 0,646 ppm and Baleares, 0,160 ppm. 98,7 per cent of the samples content HCB; only 13,06 per cent of these exceeding the practical limit recommended by FAY/OMS; the levels highest has been in the Andalucía region.

Key Words

Hexachlorobenzene. Residues of hexachlorobenzene Spanish sterilized milk.

Bibliografía

- BECK, J. y HANSEN, K.E. (1974).—*Pestic. Sci.* 5, 41-48.
- DE VOSS, R.H. (1967).—(Citado por Richou-Bac et al. 1972.)
- FAO/OMS (1971).—*Residuos de plaguicidas en los alimentos*. Informe de la reunión conjunta FAO/OMS de 1969. FAO. Roma.
- GOURSAUD, J.; F.M. LUQUET y J. CASALIS (1968).—*Le Lait*, 48, 645-654.
- GOURSAUD, J.; F.M. LUQUET; J.F. BOUDIER y J. CASALIS (1972).—*Industr. Alim. Agr.* 1, 31-35.
- GRANT, D.L.; G.V. HATINA y I.C. MURO (1974).—*Prepin of paper presented at IUPAC Conference*, Helsinki, July 1974, subnitted to Environ. Qual. and Saf.
- GRANT, D.L.; F. IVERSON; G.V. HATINA y D.C. VILLENEUVE (1974).—*Environ. Physiol.* 4, 159-165.
- KIMBROUGH, R.D. y R.E. LINDER (1974).—*Chem. Path. Pharmacol.* 8, 653-664.
- KUIPER-GOODMAN, T.; R.D. PONTEFROCT y D.L. GRANT (1974).—*Proc. Microsc. Soc. Canada* 1, 14.
- LANGLOIS, B.E.; A.R. STEMPEL y B.J. LISKA (1964).—*J. Agr. Food Chem.* 12, 243-245.
- LUQUET, F.M.; J. GOURSAUD y J. CASALIS (1974).—*Le lait*, 54, 269-301.
- NHMRC.—*Report of pesticide residues in the total Australian diet*. National Health and Medical Research Council, Canberra. Australia.
- POLO VILLAR, L.M.; A. HERRERA MARTEACHE; R. LOPEZ GIMENEZ; M. JODRAL VILLAREJO; J. IGLESIAS PEREZ y R. POZO LORA (1977).—*Arch. Zoot.* 26, (101) 89-95.
- POZO LORA, R.; A. HERRERA; L.M. POLO; R. LOPEZ; M. JODRAL y J. IGLESIAS (1977).—*Investigaciones sobre la contaminación por plaguicidas organoclorados de la leche de la región sur de España*. Córdoba. Edc. Escudero.
- POZO LORA, R.; A. HERRERA; L.M. POLO; R. LOPEZ; M. JODRAL y J. IGLESIAS (1977).—*Arch. Zoot.* 26, 45-63.
- POZO LORA, R.; A. HERRERA; L.M. POLO; R. LOPEZ; M. JODRAL y J. IGLESIAS (1977).—*Niveles de plaguicidas organoclorados en leches esterilizadas españolas (en prensa en An. Bromatol)*.
- RICHOU-BAC, H. (1972).—*Med. et hyg.* 30, 878-880.
- RICHOU-BAC, L.; M.F. MOLLET y J. PANTALEON (1972).—*Bull. Acad.* 45, 131-145.
- SIYALI, D.S. y P. STICKER (1973).—*Aust. J. Dairy Technol.* 28, 55-58.
- SOMERS, E.; D.L. GRANT; y W.E. PHILLIPS (1973).—*Toxicodynamics of organochlorine compounds, from Pesticides and the Environment: A Continuing Controversy*, symposio Specialists. North Miami, Florida.
- TUINSTRAL, L.G.M. th y J.B. ROOS (1970).—*Neth. Milk Dairy J.* 24, 65-78.
- VETTORAZZI, G. (1975).—*Residue Reviews* 56, 107-134.
- W.H.O. (1974).—*1973 Evaluations of some pesticide residues in food*. WHO Pesticide Residues Series núm. 3. Geneva.
- W.H.O. (1975).—*1974 Evaluations of some pesticide residues in food*. WHO Pesticide Residues Series núm. 4. Geneva.