

INVESTIGACIONES SOBRE EL FUNGICIDA HEXACLOROBENCENO Y OTROS PESTICIDAS ORGANOCORADOS EN PRODUCTOS CARNICOS ENLATADOS DE CERDO.

(RESEARCH ON THE FUNGICIDE HEXA-CHLOROBENCENE AND OTHER ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN TINNED PORK PRODUCTS).

por

Pozo Lora, R.*, L.M. Villar*, M. Jodral Villarejo* y A. Herrera**

* Departamento de higiene, inspección y microbiología de los alimentos. Facultad de veterinaria, Universidad de Córdoba y Sección de bromatología. Instituto de zootecnia, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

** Departamento de higiene, inspección y microbiología de los alimentos. Facultad de veterinaria. Universidad de Zaragoza.

Palabras clave: Organoclorados. Pesticidas. Hexaclorobenceno. Clordano. Aldrín. Dieldrín. HCH. DDT. Heptacloro. Heptacloro epóxido. Productos cárnicos. Jamón. Fiambre de jamón.

Keywords: Organochlorine. Pesticides. Hexachlorobencene. Chlordane. Aldrin. Dieldrin. HCH. DDT. Heptachlore. Heptachlore epoxide. Meat products. Cooked ham. Cold ham.

Summary

Organochlorine pesticides have been under research, working on 47 samples of tinned pork products of Spanish fabrication. They have been chosen including nine brands three different types of products: "lean pork", "baked ham" and "cold ham". The following pesticides have not been detected: chlordane, dieldrin, aldrin, heptachlores epoxide, TDE (DDD), op'DDE and endrin. The following have: synthetic fungicide HCB, and alpha beta HCH, heptachlore, pp'DDE, pp'DDT, HCB has been detected in a 76'6 per 100 of the samples, HCH total in a 31'9 per 100, and DDT total in a 4'25 per 100. Five samples showed levels of heptachlores superior to the limits recommended by FAO/OMS, one on the samples showed a dangerous level of DDT total, and another (HCB) went over the a limit allowed by FAO/OMS.

Resumen

Se han investigados pesticidas organoclorados en 47 muestras de productos cárnicos de cerdo enlatados de fabricación española. Han correspondido a nueve marcas y a tres tipos de productos: "magro de cerdo", "jamón cocido" y "fiambre de jamón". No se han detectado los siguientes pesticidas: clordano, dieldrín, aldrín, heptacloro epóxido, DDE (DDD), op'DDE y endrín. Se han detectado: el fungicida sintético HCB, y alfa y beta HCH, heptacloro, pp'DDE y pp'DDT. El HCB se detectó en el 76'6 p.100 de las muestras, el CHC total en el 31'9 p.100, y el DDT total en el 4'25 p.100. Cinco muestras dieron niveles de heptacloro superiores a los límites recomendados por la FAO/OMS, 1 muestra dió nivel peligroso de DDT total, y otra de HCB rebasó el límite indicativo de la FAO/OMS.

Introducción y revisión bibliográfica

La detección de pesticidas organoclorados en los alimentos y más especialmente el conocimiento de los niveles existentes constituyen una preocupación general y un interés creciente para la higiene de los alimentos. A pesar de las prohibiciones que sobre su utilización se vienen dictando, su permanencia y posible uso, junto con su acumulación en la grasa y concentración en la pirámide trófica, siguen subrayando su permanente actualidad. Sobre productos lácticos españoles hemos publicado una serie de investigaciones que han permitido conocer el problema en estos alimentos (Pozo Lora y col. (8 y 9)). Consideramos importante aportar en este trabajo información sobre los pesticidas organoclorados contaminantes y sus niveles en los productos cárnicos de cerdo conservados, enlatados.

Son escasas las investigaciones realizadas sobre productos cárnicos de cerdo enlatados. En España, Carrasco y col. (1) investigaron la contaminación por plaguicidas organoclorados (alfa HCH, gamma HCH, pp'DDE, op'DDT y pp'DDT) de la dieta media española. Entre los 17 grupos de alimentos se incluían diversas especies de carnes y conservas de carne; los resultados obtenidos dieron unos niveles de contaminación bajos.

Simonffry y col. (13) investigan organoclorados en productos cárnicos de Hungría; entre ellos, jamón enlatado.

En carne de cerdo se han realizado investigaciones de contaminación experimental por organoclorados (Davich (2), Gannon y col. (4), Roberts y Radeleff (12), Hunter y col. (7)); y de niveles de contaminación, por Harper (5).

Material y métodos

Se ha investigado un total de 47 muestras de productos cárnicos enlatados de cerdo, de fabricación española. Las muestras fueron adquiridas en mercados catalanes y andaluces, correspondientes a nueve marcas diferentes; y todas las muestras, de diferentes lotes de fabricación. Se han investigado 25 muestras de "magro de cerdo" enlatado, de 5 factorías diferentes; catorce muestras de "jamón cocido", de tres marcas; y ocho muestras del preparado "fiambre de jamón", de dos casas comerciales. En las tablas de resultados las marcas se designan con letras, manteniendo así el anonimato.

Se han seguido las técnicas de Langlois, Stemp y Liska (15) y Gour-sand, Luquet y Casalis (14). Hemos utilizado un cromatógrafo de gases Hewlett Packard, modelo 5750, con detector de captura de electrones e integrador HP-3380A. Se han utilizado dos columnas cromatográficas de diferente polaridad (QF-1 y SE-30) con las condiciones de operación ya citadas en otro trabajo (Pozo Lora y col. (8) y Herrera y col. (8)). Los pesticidas utilizados como patrón son:

Aldrín (HHDN): 1, 2, 3, 4, 10, 10 hexacloro-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-hexahidro 1,4., endoexo 5,8, dimetanonaftaleno.

Clordano: 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 8a octacloro 3a,4, 7, 7a tetrahidro 4,7 metanoindeno.

Dieldrín (HEOD): 1, 2, 3, 4, 10, 10 hexacloro 6,7. epóxi 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a octahidro 1,4 endo-exo 5,8, dimetanonaftaleno.

Endrín: 1, 2, 3, 4, 10, 10 hexacloro 6,7 epóxi 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a octahidro 1,4 endo-endo 5,8 dimetanonaftaleno.

HCH (BHC): 1, 2, 3, 4, 5, 6, hexaclorociclohexano (isómeros alfa y beta).

Lindano (gamma-hexano): isómero gamma del HCH.

pp'DDT: pp'diclorodifenil, 1, 1, 1 tricloroetano.

TDE (DDD o ROTHANE): pp'diclorodifenil 1,1 dicloroetano.

pp'DDE: pp'dicloro difenil 1,1 dicloro etileno.

op'DDE: op'dicloro difenil 1,1 dicloro etileno.

Heptacloro: 1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-heptacloro-3a, 4, 7, 7a-tetrahidro 4,7, metano indeno.

Heptacloro epóxido: 1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-heptacloro-2,3-epóxi-2,3, 3a4, 7, 7a-hexahidro 4,7 metano-indeno.

Hexaclorobenceno: C_6Cl_6 .

Los resultados se expresan en mg/kg (ppm) en base grasa.

Resultados y discusión

Los límites máximos de residuos de pesticidas en la grasa de la carne de porcino, recomendados por la FAO/OMS, puestos al día en 1980, se exponen en la tabla I.

La República Federal Alemana tiene como límite para el HCB, en la grasa del cerdo, 0'5 ppm; para el lindano, 2 ppm; y para el alfa y beta HCH, 0'5 ppm. Italia, para el lindano, en la grasa del cerdo, tiene fijado 0'1 ppm. EEUU, para el lindano, en la grasa del cerdo, 0'3 ppm (Richard-Bac (11)).

Los resultados obtenidos se exponen en las tablas 2.1 y 2.2, con indicación de sus niveles y su frecuencia de presencia residual. No han sido detectados los siguientes pesticidas: clordano, dieldrín, aldrín, heptacloro epóxido, TDE (DDD), op'DDE y endrín. Se han detectado: HCB, alfa y beta HCH, heptacloro, pp'DDE y pp'DDT. Simonffy y col. (13) identificaron en 43 muestras de jamón enlatado: DDT, DDE, DDD y los isómeros del HCH. En la carne de cerdo, Harper (5) identificó HCH, DDT y dieldrín.

El fungicida sintético hexaclorobenceno (HCB) ha sido el orgnoclorado que con más frecuencia hemos identificado en las muestras de conservas cárnicas investigadas. El 76'6 p.100 de las muestras contenía HCB; en cuatro marcas ("A", "I", "E" y "F") todas las muestras estaban contaminadas. Una muestra de "magro de cerdo" ("A") presentó un nivel de HCB superior al límite propuesto como indicativo por la FAO/OMS; y una muestra de "fiambre de jamón" (" ") dio prácticamente el límite (0'99 ppm).

Los estudios toxicológicos del HCB (FAO (3)) estiman que más que un límite recomendado sea un límite indicativo, ya que existe la necesidad de que la exposición del hombre al HCB sea tan baja como sea posible. Nosotros, en productos lácteos españoles (Pozo Lora y col. (9)) hemos demostrado que el HCB contaminaba todas las muestras de leche humana,

POZO ET AL.: HEXACLOROBENCENO Y ORGANOCOLORADOS EN PRODUCTOS DE CERDO.

de leches maternizadas, de mantequilla y prácticamente (98'78 p.100) la leche esterilizada, y todas las muestras de tejido adiposo humano. Estos resultados vienen a llamar la atención de la elevada contaminación existente en España por HCB y el correspondiente riesgo que la ingestión de alimentos puede suponer.

El lindano se ha encontrado en el 4'26 p.100 de las muestras; solamente dos marcas ("C" y "H") han presentado este pesticida a niveles muy bajos: corresponden a "magro de cerdo" y a "fiambre de jamón". El alfa y el beta HCH han estado presentes en el 29'79 p. 100 de las muestras; sólo en tres marcas no se han detectado. El 31'9 p.100 de las muestras ha presentado algún isoómero de HCH pero a niveles muy por debajo de los límites recomendados por los organismos internacionales o establecidos en los diversos países. En Francia, las tasas residuales de este pesticida son extremadamente débiles y están netamente por debajo de las normas de seguridad de la FAO/OMS (Richou-Bac (11)). La media obtenida por nosotros (0'003 ppm) es más baja que la obtenida por Simonffy y col. (13), para jamón enlatado (0'013). Harper (5) obtiene para la carne de cerdo, en HCH total, 0'048 y 0'041 ppm, para los años 1972 y 1978, respectivamente.

El heptacloro epóxido no se ha detectado en ninguna muestra. El heptacloro ha estado presente en el 46'8 p.100 de las muestras, a un nivel medio de 0'1 ppm (el límite recomendado por la FAO/OMS es de 0'2 ppm). De las cinco muestras analizadas de la marca "A", de "magro de cerdo" enlatado, en cuatro los niveles eran superiores a los límites recomendados, y la media era más elevada que el límite de seguridad establecido por la FAO/OMS; en la marca "B", una muestra estaba muy próxima al límite; y de la marca "J", en una muestra se obtuvo un nivel igual al límite; luego el 10 p.100 de las muestras analizadas presentaban niveles peligrosos. En los productos lácteos, el heptacloro, como heptacloro y heptacloro epóxido, es uno de los plaguicidas más frecuentemente detectados por nosotros en España.

El pp'DDT y el pp'DDE se identificaron en el 33 p.100 de las muestras. El DDT total presentó un nivel peligroso (5'37 ppm) en una muestra de "fiambre de jamón". Solamente una marca "H", en dos preparados, fue positiva para los residuos de metabolitos del DDT. La media del DDT total en todas las muestras analizadas, fue de 0'118 ppm. El 4'25 p.100 de las muestras dio resultados positivos a DDT. La media obtenida por nosotros, de DDT total, es superior a la encontrada por Simonffy y col. (13) en el mismo tipo de alimento, de Hungría, y muy similar a la obtenida por Harper (5).

Tabla I. Límites máximos de residuos de pesticidas en la grasa de la carne de porcino (FAO/OMS, al día en 1980).

| Plaguicida | Ingesta diaria admisible (mg/kg de peso corporal) | Límite de residuo extraño (ppm p mg/kg en base gra sa) |
|--|---|---|
| Dieldrín (aldrín-dieldrín) | 0'0001 | 0'2 |
| Clordano | 0'001 | 0'05 (1) |
| DDT | 0'005 (2) | 5 |
| (DDT + DDE + DDD) | | |
| Heptacloro | 0'0005 | 0'2 |
| (Heptacloro + heptaclo- ro epóxido) | | |
| Lindano (HCH) | 0'01 | 2 |
| Endrín | 0'0002 | 0'1 |
| HCB | ausencia | 1 (3) |

(1) dosis de orientación

(2) condicional

(3) indicativo

POZO ET AL.: HEXACLOROBENCENO Y ORGANOCORADOS EN PRODUCTOS DE CERDO.

Tabla 2.1. Resultados de la investigación de pesticidas organoclorados en productos cárnicos enlatados de cerdo (ppm en base grasa).

| Pesticidas | | | HCD (hexaclorobenzano) | | | HCH (alfa + beta) | | |
|-----------------------|--------|--|------------------------|-----------------|--|-------------------|-----------------|--|
| Producto cárnico | marcas | número de mues- tras ana- lizadas | media | rango | Porcenta- je mues- tras posi- tivas | media | rango | porcenta- je mues- tras po- sitivas |
| Magro de cerdo | A | 5 | 0'62 | 0'14 1'35 | 100 | 0'14 | 0(N.D.) 0'39 | 80 |
| Magro de cerdo | C | 5 | 0'17 | 0(N.D.) 0'36 | 80 | 0'03 | 0(N.D.) 0'08 | 40 |
| Magro de cerdo | I | 5 | 0'33 | 0'26 0'47 | 100 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | H | 5 | 0'24 | 0(N.D.) 0'68 | 80 | 0'10 | 0(N.D.) 0'68 | 60 |
| Magro de cerdo | E | 5 | 0'14 | 0'11 0'21 | 100 | N.D. | - | - |
| Jamón co- cido | B | 4 | 0'12 | 0(N.D.) 0'27 | 50 | 0'05 | 0(N.D.) 0'18 | 25 |
| Jamón co- cido | F | 5 | 0'17 | 0'13 0'24 | 100 | 0'02 | 0(N.D.) 0'09 | 20 |
| Jamón co- cido | G | 5 | 0'07 | 0(D.N.) 0'19 | 40 | N.D. | - | - |
| Fiambre de jamón | D | 5 | 0'15 | 0(N.D.) 0'48 | 60 | 0'05 | 0(N.D.) 0'14 | 20 |
| Fiambre de jamón | H | 3 | 0'33 | 0(N.D.) 0'99 | 33'3 | 0'02 | 0(N.D.) 0'07 | 33'3 |
| Resultados totales | | 47 | 0'23 | 0(N.D.) 1'35 | 76'60 | 0'04 | | 29'79 |

N.D. = No detectado

Tabla 2.1. (Continuación).

| Pesticidas | | | Lindano (HCH gamma) | | |
|--------------------|--------|-------------------------------|---------------------|------------------|-------------------------------|
| Producto cárnico | marcas | número de muestras analizadas | media | rango | porcentaje muestras positivas |
| Magro de cerdo | A | 5 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | C | 5 | 0'02 | 0 (N.D.) 0'08 | 20 |
| Magro de cerdo | I | 5 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | H | 5 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | E | 5 | N.D. | - | - |
| Jamón cocido | B | 4 | N.D. | - | - |
| Jamón cocido | F | 5 | N.D. | - | - |
| Jamón cocido | G | 5 | N.D. | - | - |
| Fiambre de jamón | D | 5 | N.D. | - | - |
| Fiambre de jamón | H | 3 | 0'02 | 0 (N.D.) 0'07 | 33'3 |
| Resultados totales | | 47 | 0'003 | 0 (N.D.) 0'08 | 4'25 |

POZO ET AL.: HEXACLOROBENCENO Y ORGANOCORADOS EN PRODUCTOS DE CERDO.

Tabla 2.2. Resultados de la investigación de pesticidas organoclorados en productos cárnicos enlatados de cerdo (pmm en base grasa).

| Pesticidas | | | Heptacloro | | | pp'DDE | | |
|-----------------------|--------|--|------------|-----------------|--|--------|-----------------|--|
| Producto cárnico | marcas | Número de muestras analiza- das | media | rango | porcenta- je mues- tras po- sitivas | media | rango | porcenta- je mues- tras po- sitivas |
| Magro de cerdo | A | 5 | 0'58 | 0'14 1'20 | 100 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | C | 5 | N.D. | - | - | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | I | 5 | 0'04 | 0(N.D.) 0'20 | 20 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | H | 5 | 0'08 | 0(N.D.) 0'13 | 80 | 0'04 | 0(N.D.) 0'18 | 20 |
| Magro de cerdo | E | 5 | 0'02 | 0(N.D.) 0'05 | 40 | N.D. | - | - |
| Jamón co- cido | B | 4 | 0'08 | 0'05 0'18 | 75 | N.D. | - | - |
| Jamón co- cido | F | 5 | N.D. | - | - | N.D. | - | - |
| Jamón co- cido | G | 5 | 0'09 | 0(N.D.) 0'17 | 60 | N.D. | - | - |
| Fiambre de jamón | D | 5 | 0'03 | 0(N.D.) 0'07 | 60 | N.D. | - | - |
| Fiambre de jamón | H | 3 | 0'01 | 0(N.D.) 0'02 | 33'3 | 0'24 | 0(N.D.) 0'72 | 33'3 |
| Resultados totales | | 47 | 0'10 | | 46'81 | 0'02 | | 4'26 |

Tabla 2.2. (Continuación).

| Pesticida | | | pp'DDT | | |
|--------------------|--------|-------------------------------|--------|------------------|-------------------------------|
| Producto cárnico | marcas | Número de muestras analizadas | media | rango | porcentaje muestras positivas |
| Magro de cerdo | A | 5 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | C | 5 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | I | 5 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | H | 5 | N.D. | - | - |
| Magro de cerdo | E | 5 | N.D. | - | - |
| Jamón cocido | B | 4 | N.D. | - | - |
| Jamón cocido | F | 5 | N.D. | - | - |
| Jamón cocido | G | 5 | N.D. | - | - |
| Fiambre de jamón | D | 5 | N.D. | - | - |
| Fiambre de jamón | H | 3 | 1'55 | 0 (N.D.) 4'65 | 33'3 |
| Resultados totales | | 47 | 0'10 | | 2'12 |

Bibliografía

1. M. Carrasco, J.M., P. Cuñat, M. Martínez y E. Primo. Rev. Agroquim. Tecnol. Alim. 12, 463-476 (1972).
2. Davich, L.B., A.S. Tombes y R.H. Carter. J. Econ. Entomol. 50, 96 (1957).
3. FAO. Pesticide residues in food: 1978 evaluation. FAO. Rome. pág.159.
4. Ganon, N, R.P. Link y G.C. Decker. J. Agr. Food Chem. 7, 826 (1959).
5. Harper, D.B. Analytical Proceeding. 17, 414-417 (1980).
6. Herrera Marteache, A., L.M. Polo Villar, R. López Giménez, R. Pozo Lora, M. Jodral Villarejo y J. Iglesias Pérez. Trab. Cient. Univ. Córdoba nº 22, pp. 1-23. (1977).
7. Hunter, C.G., A. Rosen, R.T. Willians, J.G. Reunolds y A.N. Worden. Staat Gent. 25, 1296 (1960).
8. Pozo Lora., A. Herrera Marteache, L.M. Polo Villar, R. López Giménez, M. Jodral Villarejo y J. Iglesias Pérez. Anales de Bromatología. 29, 305-360 (1977).
9. Pozo Lora, R., A. Herrera Marteache, L.M. Polo Villar, M. Jodral Villarejo, J. Mallol y G. Polo. Rev. San. Hig. Públ. 52, 1145-1150 (1978).
10. Richou-Bac, H. Medicine et Hyg. 30, 878-880 (1972).
11. Richou-Bac, H. Annales Symposium International. A.P.R.I.A. Paris, 21-22, Mai (1981).
12. Roberts, R.H. y R.D. Radeleff. J. Econ. Entomol. 53, 322 (1960).
13. Simonffy, Z., E. Jancso y J. Takacs. Acta Vet. Acad. Scien. Hungaricae, 23, 145-152 (1960).
14. Goursand, J., F.M. Luquet y J. Casalis. Le lait, 48, 645-654 (1968).
15. Langlois, B.E., A.R. Stem y A.R. Liska. Agric. Food. Chem. 12, 243-245 (1964).