

ESTUDIO DE LA CONTAMINACION POR EL FUNGICIDA HEXACLORO- BENZENO (HCB) DE MANTEQUILLAS ESPAÑOLAS

(A STUDY INTO HEXACHLOROBENZENE (HCB) FUNGICIDE
CONTAMINATION IN SPANISH BUTTER)

por

L. M. POLO VILLAR, A. HERRERA MARTEACHE, R. LOPEZ GIMENEZ, M. JODRAL
VILLAREJO, J. IGLESIAS PEREZ y R. POZO LORA (*) (**)

Introducción y revisión bibliográfica.

El hexaclorobenzeno (HCB) es un fungicida sintético que presenta interés creciente dada la difusión que se viene observando. La FAO/OMS (1971) ha recomendado que se realicen investigaciones sobre el contenido de HCB en los alimentos.

Nosotros hemos publicado un trabajo sobre la contaminación por HCB de la leche natural de la región sur de España (Pozo Lora *et al.* 1976) con independencia de otro sobre trece plaguicidas organoclorados (Pozo Lora *et al.* 1976).

Tuinstra y Roos (1970) han encontrado HCB en casi todas las mantequillas holandesas, en niveles bajos. En Francia se ha detectado HCB en la leche durante 1970-72 (Mahieu, 1974) y se ha realizado una investigación regional para detectar el origen de la contaminación de la leche (Goursaud *et al.* 1972) determinándose como causa la alimentación del ganado vacuno con raíces de achicoria tratada con compuestos que contenían HCB. Richou-Bac (1972) cita la contaminación por HCB de leche y productos lácteos franceses en tasas extremadamente bajas. Luquet y col. (1974) dan el HCB como uno de los contaminantes característicos de los productos lácteos franceses, en niveles iguales o superiores a 0'10 ppm. en base grasa. En Australia (Siyaldi y Sticker, 1973) han investigado HCB en la leche.

Según Vettoraci (1975) es un compuesto altamente tóxico, Se han citado diferentes efectos perjudiciales (Khera, 1974; Grant *et al.* 1974; Kuiper-Godman, 1974; Kimbrough y Linder, 1974; Somers *et al.*, 1973).

* Laboratorio de Bromatología. Instituto de zootecnia. C. S. I. C.. Cátedra de Bromatología y Microbiología de los alimentos. Facultad de veterinaria. Universidad de Córdoba.

** Con la colaboración de la Srta. M.^a Gloria Fernández Marin. Ayudante de Investigación del C. S. I. C.

Material y métodos.

La investigación de HCB se ha hecho sobre los extractos de un trabajo anterior (Herrera *et al.* 1976). Corresponden a 75 muestras de mantequilla de cinco regiones españolas (mapa núm. 1).

Se ha trabajado con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard, modelo 5750, con detector de captura de electrones, e integrador HP-3380 A. Se ha seguido la técnica de Langlois, Stemp y Liska (1964), con las modificaciones de Goursaud, Luquet y Casalis (1968).

Se han utilizado dos columnas de diferente polaridad (QF-1 y SE-30).

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

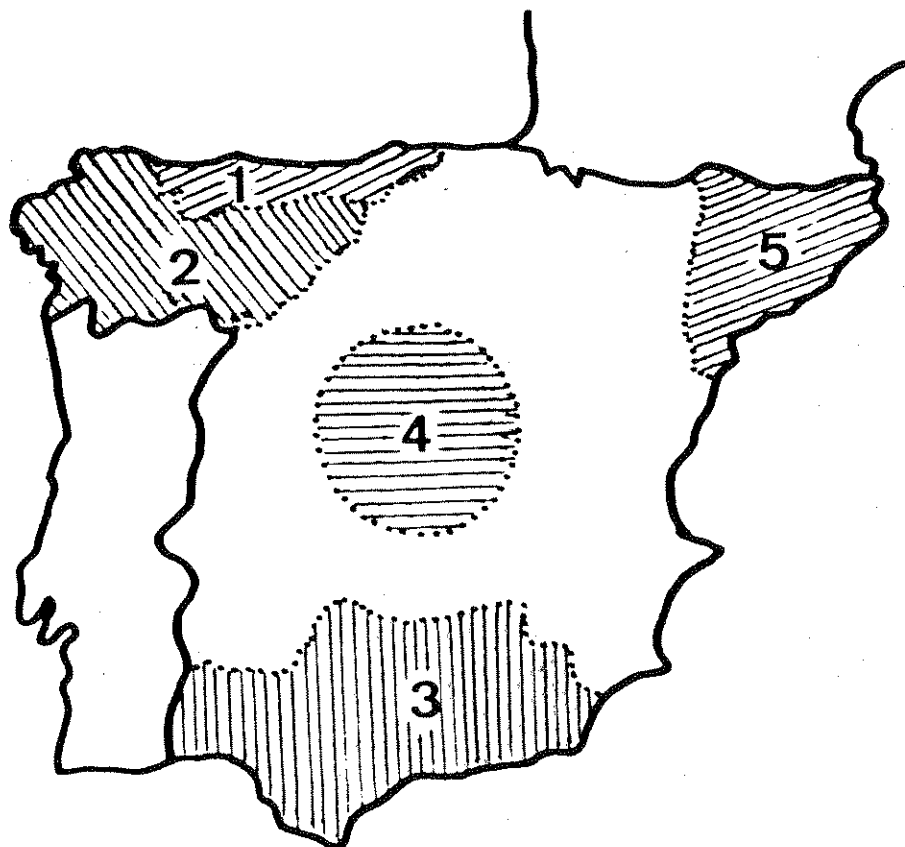
Condiciones de operación:

Gas portador: argon-metano 95-5
Flujo 150 ml/minuto
Temperatura de inyección 220° C
Temperatura del horno 190° C
Temperatura del detector 220° C
Atenuación del registrador 64 x 10
Intervalo del pulso 150
Velocidad del papel 0'5 cm/minuto.

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

Condiciones de la operación:

Gas portador: argon-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 16 x 10
Intervalo de pulso 150
Velocidad del papel 1/4 de pulgada/minuto.



Resultados y discusión.

España no tiene legislado límite práctico de HCB en los alimentos. Para valorar la contaminación por HCB que presentan las mantequillas españolas tomaremos como límite el recomendado por el Comité Mixto de la FAO/OMS (OMS, 1975) que para la leche y productos lácteos da de residuos de HCB 0'5 ppm en base grasa.

Los resultados obtenidos se dan en la tabla I. El HCB ha sido detectado en todas las muestras de mantequilla analizadas. Las mantequillas de la región andaluza han sido las únicas que han dado resultados con niveles superiores a los límites recomendados por la FAO/OMS (OMS, 1975). Las mantequillas de Cataluña han sido las que han presentado, a continuación, más altos niveles de HCB, pero ninguno de ellos rebasó los límites recomendados, aunque una muestra dió un resultado muy

próximo. En las procedentes de la zona de León y Galicia, que han dado niveles de HCB muy bajos, hemos observado una muestra con niveles más altos, próximos a los límites recomendados, lo que nos hace suponer que sean debidos a circunstancias especiales o más bien que correspondan a leche procedente de otra región.

La media de las mantequillas estudiadas arroja un nivel de HCB de 0'151 ppm (base grasa), presente en el 100 p. 100 de las muestras y solamente rebasando los límites recomendados por la FAO/OMS el 2'6 p. 100.

En la región andaluza disponemos de datos de HCB en leche natural que comparados con los resultados obtenidos en las mantequillas de las mismas provincias podemos considerar, provisionalmente, mientras no realicemos la comprobación experimental correspondiente, que el HCB persiste en la mantequilla a similares niveles que en la leche originaria o disminuye como máximo a la mitad de la concentración de la leche.

R e s u m e n .

Se ha investigado hexaclorobenzeno (HCB) en 75 muestras de mantequillas españolas procedentes de cinco regiones. Las medias obtenidas han sido las siguientes: Asturias y Santander, 0'099 ppm (en base grasa); León y Galicia, 0'096 ppm; Cataluña, 0'202 ppm, Centro (Madrid) 0'085 ppm; Andalucía, 0'280 ppm; con una media total de 0'151 ppm. Solamente el 11'1 por ciento de las muestras de mantequilla de la región andaluza rebasaron los límites recomendados por la FAO/OMS; estando presente el HCB en todas las muestras investigadas. En relación con los datos que de un trabajo anterior poseen los autores sobre HCB en leche natural observan que el HCB persiste en la mantequilla a similares niveles que en la leche originaria, o disminuye como máximo a la mitad de la concentración de la leche.

S u m m a r y .

The hexachlorobenzene (HCB) content has been studied in 75 samples of Spanish butters coming from five different regions. The mean levels obtained have been the following: Asturias and Santander, 0'099 ppm (basic fat); León and Galicia, 0'096 ppm; Cataluña, 0'202 ppm; Centre (Madrid), 0'085 ppm; Andalucía, 0'280 ppm. With a mean total of 0'151 ppm. Only 11'1 per cent of the butter samples of the Andalusian region was over the recommended limit of the FAO/OMS; HCB; being present in all the samples studied. In relation to the data the authors have on a previous work on HCB in natural milk, HCB is seen to either persist in the butter at levels similar to that of the original milk, or to diminish at the most half of the milk concentration.

POLO VILLAR, L. y col.: CONTAMINACION POR HCB DE MANTEQUILLAS ESPAÑOLAS

TABLA I. Resultados de la investigación de hexaclorobenzeno (HCB) en mantequillas españolas (ppm, en base grasa).

Región:	Mantequillas	A	B	C	D	E	F	Total región (media)	Porcentaje de muestras positivas	Muestras posi- tivas que reba- san el límite re- comendado por FAO/OMS
		Núm. de muestras	5	5	6	7	6			
Región: Asturias y Santander	Media de HCB	0'086	0'119	0'069	0'042	0'103	0'209	0'099	100	0
	Rango de HCB	0'022- 0'279	0'096- 0'163	0'017- 0'138	0'027- 0'069	0'027- 0'212	0'069 0'377			
	Mantequillas	G	H	I	J	K	-			
Región León y Galicia	Núm. de muestras	5	1	1	1	1	-	0'096	100	0
	Media de HCB	0'038	0'478	0'074	0'069	0'056	-			
	Rango de HCB	0'033- 0'047	-	-	-	-	-			
Región: Cataluña	Mantequillas	L	M	N	O	-	-	0'202	100	0
	Núm. de muestras	4	1	1	1	-	-			
	Media de HCB	0'124	0'427	0'124	0'369	-	-			
Región: Centro (Madrid)	Mantequillas	P	M	-	-	-	-	0'085	100	0
	Núm. de muestras	6	1	-	-	-	-			
	Media de HCB	0'089	0'106	-	-	-	-			
Región: Andalucía	Mantequillas	R	S	T	-	-	-	0'280	100	11'1
	Núm. de muestras	7	6	5	-	-	-			
	Media de HCB	0'214	0'209	0'458	-	-	-			
	Rango de HCB	0'107- 0'375	0'096- 0'413	0'132 0'915	-	-	-			
Totales								0'151	100	2'6

Bibliografía.

- FAO/OMS, 1971.—Residuos de plaguicidas en los alimentos. Informe de la reunión conjunta FAO/OMS 1969. Roma.
- Goursaud, J.; F. M. Luquet; J. F. Boudier y J. Casalis, 1972.— Sur la pollution du lait par les résidus d'hexachlorobenzene (HCB). *Industr. Alim. Agr.* 1: 31-35.
- Grant, D. L.; F. Iverson; G. V. Hatina y D. C. Villeneuve, 1974.—Effects of hexachlorobenzene on liver porphyrin levels and microsomal enzymes in the rat. *Environ. Physiol.* 4: 159-165.
- Herrera Marteache, A.; R. Pozo Lora; L. M. Polo Villar; R. López Giménez; M. Jordal Villarejo y J. Iglesias Pérez, 1976.—Investigaciones de plaguicidas organoclorados en mantequillas españolas. *Anal. Bromatol.* XXVIII-4 409-440.
- Khera, K. S. 1974.—Hexachlorobenzene: Teratogenicity and dominant lethal studies in rats. *Food. Cosmet. Toxicol.* (in OMS, 1975).
- Kimbrough, R. D. y R. E. Linder, 1974.—The toxicity of technical hexachlorobenzene in the Sherman strain rat. A Preliminary study. *Chem. Path. Pharmacol.* 8: 653-664.
- Kuiper-Goodman, T.; R. D. Pontefroct y D. L. Grant, 1974.—X-Ray (TEM) microanalysis of iron accumulated in liver parenchymal cells of rat with porphyria. *Proc. Microsc. Soc. Canada.* 1: 14.
- Langlois, B. E.; A. R. Stemp y B. J. Liska, 1964.—Rapid Cleanup of Dairy Products for Analysis of Chlorinated Insecticide Residue by Electron Capture Gas Chromatography. *Agric. Food. Chem.* 12: 243-245.
- Luquet, F. M.; J. Goursaud y J. Casalis, 1974.—Les résidus de pesticides organochlorés dans les lait animaux et humains. *Le lait* 54: 269-301.
- Mahieu, H. 1974.—L'évolution de la contamination du lait par les insecticides organochlorés entre 1970 et 1972. *Lait* 54: 165-179.
- OMS, 1975.—Residuos de plaguicidas en los alimentos. Informe de la reunión conjunta FAO/OMS de 1973. Ginebra.
- Pozo Lora, R.; A. Herrera Marteache; L. M. Polo Villar; R. López Giménez; M. Jordal Villarejo y J. Iglesias Pérez, 1976.—Investigaciones sobre la contaminación por plaguicidas organoclorados de la leche de la región sur de España. Córdoba. Ediciones Escudero.
- Pozo Lora, R.; A. Herrera Marteache; L. M. Polo Villar; R. López Giménez; M. Jordal Villarejo y J. Iglesias Pérez, 1976.—Investigaciones sobre la contaminación por hexachlorobenzeno (HCB) de la leche de la región sur de España. *Arch. zootec.* 26: 45-63.

POLO VILLAR, L. y col.: CONTAMINACION POR HCB DE MANTEQUILLAS ESPAÑOLAS

Richou-Bac, H. 1972.—Les résidus de substances toxiques dans les aliments d'origine animale. *Med. et hyg.* 30: 878-880.

Siyali, H. y M. Sticker, 1973.—Hexachlorobenzene and other organochlorine pesticides in milk. *J. Dairy Technol.* 28: 55-58.

Somer, E.: D. E. Grant y W. E. Phillips, 1973.—Toxicodynamics of organochlorine compounds, from Pesticides and the Environment: A Continuing Controversy, symposio Specialists. North Miami, Florida.

Tuinstra, L. G. M. th y J. B. Roos, 1970.—Residual content of organochlorine insecticides in butter and cheese in the Netherlands. *Neth. Milk Dairy J.* 24: 65-78.

Vetorazzi, G. 1975.—Organohalogenated pesticides used in public health and agriculture. *Residues Reviews* 56: 107-134.