

8.00

Investigaciones sobre el fungicida hexaclorobenceno y otros pesticidas organoclorados en productos cárnicos enlatados de cerdo.

R. POZO LORA, L.M. POLO VILLAR, N. JODRAL VILLAREJO y A. HERRERA MARTEACHE.

Departamento de Higiene, Inspección y Microbiología de los Alimentos. Facultad de Veterinaria. Universidad de Córdoba. (España).

Dirección actual de A. Herrera: Facultad de Veterinaria. Zaragoza. España.

Introducción y revisión bibliográfica.

La detección de los pesticidas organoclorados en los alimentos y más especialmente el conocimiento de los niveles existentes constituye 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 utilización, 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. 1977 y otros). 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. (1972) 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.

Simonffy y col. (1973) 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 (1957), Cannon y col. (1959), Roberts y Radeleff (1960), Claborn y col. (1960), Hunter y col. (1960)); y de niveles de contaminación por Harper (1980).

Material y métodos.

Se han 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 ha seguido la técnica de Langlois, Stemp y Liska (1964) y Goursand, Luquet y Casalis (1968). Hemos utilizado un cromatógrafo de gases "Hewlett Packard" modelo 5750, con detector de captura de electrones e integrador modelo 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. 1977; y Herrera y col. 1977). Los pesticidas utilizados como patrón son: Aldrín (HHDN), Clordano, Dieldrín (HEOD), Endrín, HCH (BHC), (isómeros alfa y beta), Lindano (gamma-hexano) (isómero gamma del HCH), pp'DDT, TDE (DDD ó ROTHANE), pp'DDE, op'DDE, Heptacloro, Heptacloro epóxido, Hexaclorobenceno.

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 1.

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. (Richon-Bac, 1981).

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. (1973) identificaron en 43 muestras de jamón enlatado: DDT, DDE, DDD y los isómeros del HCH. En la carne de cerdo, Harper (1980) identificó HCH, DDT y dieldrín.

El fungicida sintético hexaclorobenceno, HCB, ha sido el organoclorado que con más frecuencia hemos identificado en las muestras de conservas cárnicas investigadas. El 76'6 por 100 de las muestras contenían 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" ("H") dió prácticamente el límite (0'99 ppm).

Los estudios toxicológicos del HCB (FAO, 1979), 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. 1978) hemos demostrado que el HCB contaminaba todas las muestras, de leche humana, de leches maternizadas, de mantequilla y prácticamente (98'78 por 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 por 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 por 100 de las muestras, siendo sólo tres marcas en las que no se han detectado. El 31'9 por 100 de las muestras han presentado algún isómero 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 en este pesticida son extremadamente débiles y están netamente por debajo de las normas de seguridad de la FAO/OMS (Richou-Bac, 1981). La media obtenida por nosotros, 0'003 ppm, es más baja que la obtenida por Simonffy y col. (1973) para jamón enlatado, 0'013. Harper (1980) 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 por 100 de las muestras a un nivel medio de 0'1 ppm, siendo el límite recomendado por la FAO/OMS 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". Sólomente una marca "H", en dos preparados, fué positiva a los residuos de metabolitos del DDT. La media del DDT total en todas las muestras analizadas fué de 0'118 ppm, dando el 4'25 p.100 de las muestras resultados positivos a DDT. La media obtenida por nosotros de DDT total es superior a la encontrada por Simonffy y col. (1973) en el mismo tipo de alimento de Hungría, y muy similar a la obtenida por Harper (1980).

Tabla 1.- Límites máximos de residuos de pesticidas en la grasa de la carne de porcino.
(FAO/OMS, al día en 1980). (Tolerances of pesticides residues in fat meat pork)

Pesticida (Pesticide)	Ingesta diaria admisible (ADI) ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal) ($\mu\text{g}/\text{day}/\text{kg}$)	Límite de residuo extraño (Extraneous residue limit) (ppm, $\mu\text{g}/\text{kg}$, en base grasa) (ppm ou fat basis)
Dieldrín (aldrín + dieldrín)	0'0001	0'2
Clordano (Chlordane)	0'001	0'05 (1)
DDT (DDT + DDE + DDD)	0'005 (2)	5
Heptacloro (Heptachlor) (heptacloro + heptacloro epóxido)	0'0005	0'2
Lindano (HCH) (Lindane)	0'01	2
Endrín	0'0002	0'1
HCH	ausencia (absence)	1 (3)

- (1) dosis de orientación (orientation dose)
(2) condicional (conditional)
(3) indicativo (indicative)

Tabla 2.1.- Resultados de la investigación de pesticidas organoclorados en productos cárnicos enlatados de cerdo (ppm en base grasa). (Research on organochlorine pesticides in tinned pork products (ppm on fat basis)).

Producto cárnicos (Meat Pig ducts)	Marcas (Marks)	Número de muestras analizadas (samples)	HCB (hexachlorobenceno) (hexachlorobenzene)			HCH (alfa + beta)			Lindano (HCH gamma) (Lindane)		
			Media (Average)	Rango (Range)	Porcentaje muestras positivas (Positive samples per 100)	Media (Average)	Rango (Range)	Porcentaje muestras positivas (Positive samples per 100)	Media (Average)	Rango (Range)	Porcentaje muestras positivas (Positive samples per 100)
magro de cerdo (1)	A	5	0'02	0'14 1'35	100	0'14	0(N.D.) 0'39	80	N.D.	-	-
magro de cerdo (1)	C	5	0'17	0(N.D.) 0'36	80	0'03	0(N.D.) 0'08	40	0'02	0(N.D.) 0'08	20
magro de cerdo (1)		5	0'33	0'26 0'47	100	N.D.	-	-	N.D.	-	-
magro de cerdo (1)		5	0'24	0(N.D.) 0'68	80	0'10	0(N.D.) 0'68	60	N.D.	-	-
magro de cerdo (1)	E	5	0'14	0'11 0'21	100	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Jamón cocido (1)	B	4	0'12	0(N.D.) 0'27	50	0'05	0(N.D.) 0'18	25	N.D.	-	-
Jamón cocido (1)	F	5	0'17	0'13 0'24	100	0'02	0(N.D.) 0'09	20	N.D.	-	-
Jamón cocido (2)	G	5	0'07	0(N.D.) 0'19	40	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Pambre Jamón (3)	D	5	0'15	0(N.D.) 0'48	60	0'05	0(N.D.) 0'14	20	N.D.	-	-
Pambre Jamón (3)	H	3	0'33	0(N.D.) 0'99	33'3	0'02	0(N.D.) 0'07	33'3	0'02	0(N.D.) 0'07	33'3
Resultados totales (Results)		47	0'23	0(N.D.) 1'35	70'60	0'04	0(N.D.) 0'68	29'79	0'003	0(N.D.) 0'08	4'26

N.D. = No detectado (None detected).
(1) "lean pork", (2) "cooked ham", (3) "cold ham".

Tabla 2.2.- Resultados de la investigación de pesticidas organoclorados en productos cárnicos entados de cerdo (pasa en baño grasal). (Research on organochlorine pesticides in linned pork products (pasa on Fat bath)).

Pesticida (pesticide)			Heptacloro (Heptachlor)			pp'DDE			pp'DDT		
Producto Cárnico (Meat Product)	Marcas (Marks)	Número de muestras analizadas (samples)	Media (Average)	Rango (Range)	Porcentaje muestras positivas (Positive samples per 100)	Media (Average)	Rango (Range)	Porcentaje muestras positivas (Positive samples per 100)	Media (Average)	Rango (Range)	Porcentaje muestras positivas (Positive samples per 100)
Carro de cerdo (1)	A	5	0'58	0'14-1'20	100	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Carro de cerdo (1)	C	5	N.D.	-	-	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Carro de cerdo (1)	I	5	0'04	0(N.D.)-0'20	20	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Carro de cerdo (1)	II	5	0'08	0(N.D.)-0'13	80	0'04	0(N.D.)-0'18	20	N.D.	-	-
Carro de cerdo (1)	E	5	0'02	0(N.D.)-0'05	40	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Jamón cocido (2)	B	4	0'08	0'05-0'18	75	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Jamón cocido (2)	F	5	N.D.	-	-	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Jamón cocido (2)	G	5	0'09	0(N.D.)-0'17	60	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Ciambre Jamón (3)	D	5	0'03	0(N.D.)-0'07	60	N.D.	-	-	N.D.	-	-
Ciambre Jamón (3)	H	3	0'01	0(N.D.)-0'02	33'3	0'24	0(N.D.)-0'72	33'3	1'55	0(N.D.)-4'95	33'3
Resultados totales (Results)		47	0'10	0(N.D.)-1'20	46'81	0'02	0(N.D.)-0'72	4'26	0'10	0(N.D.)	2'12

(1) "lean pork", (2) "cooked ham", (3) "cured ham"

Bibliografía.

- CARRASCO, J.M.; CUNAT, P.; MARTINEZ, M.; PRIMO, E., 1972.- Rev. Agroquím. Tecnol. Alim. **12**, 463-476.
- DAVICH, L.B.; TOMBES, A.S. y CARTER, R.H., 1957.- J. Econ. Entomol. **50**, 96.
- F.A.O., 1979.- Pesticide residues in food: 1978 evaluation. FAO, Rome. pág. 159.
- GANNON, N.; LINK, R.P. y DECKER, G.C., 1959.- J. Agr. Food Chem. **7**, 826.
- HARPER, D.B., 1980.- Analytical Proceeding, **17**, 414-417.
- HERRERA MARTEACHE, A.; POLO VILLAR, L.M.; LOPEZ GIMENEZ, R.; POZO LORA, R.; JODRAL VILLAREJO, M.; IGLESIAS PEREZ, J., 1977.- Trab. Cient. Univ. Córdoba, nº 22, pág. 1-23.
- HUNTER, C.G.; ROSEN, A.; WILLIAMS, R.T.; REUNGLEDS, J.G. y WORDEN, A.N., 1960.- Staat Gent. **25**, 1296.
- POZO LORA, R.; HERRERA MARTEACHE, A.; POLO VILLAR, L.M.; LOPEZ GIMENEZ, R.; JODRAL VILLAREJO, M. e IGLESIAS PEREZ, J., 1977.- Anales de Bromatología, **29**, 305-360.
- POZO LORA, R.; HERRERA MARTEACHE, A.; POLO VILLAR, L.M.; JODRAL VILLAREJO, M.; MALLOL, J. y POLO, G., 1978.- Rev. San. Hig. Públ. **52**, 1145-1150.
- RICHOU-BAC, H., 1972.- Medicine et Hyg. **30**, 878-880.
- RICHOU-BAC, H., 1981.- Annales Symposium International. A.P.R.I.A. París, 21-22. Mai 1981, pág. 21.
- ROBERTS, R.H. y RADELEFF, R.D., 1960.- J. Econ. Entomol. **53**, 322.
- SIMONPFY, Z.; JANCOS, E.; TAKACS, J., 1973.- Acta Vet. Acad. Scient. Hungaricae, **23**, 145-152.