

24.1



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**DETERMINACION DE DDT Y DIELDRIN EN LECHE  
FLUIDA COMERCIAL POR CROMATOGRFIA  
GAS - LIQUIDO.**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**

**P R E S E N T A :**

**MYRNA ALICIA ABRAJAN VILLASEÑOR**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# 1975 C-11 FALLAS DE ORIGEN

## INDICE

1. INTRODUCCION	1
2. GENERALIDADES	3
A.- Insecticidas organoclorados.	4
B.- Efectos tóxicos.	5
C.- DDT.	8
D.- Aldrin y dieldrin.	11
E.- Modo de acción de los insecticidas organoclorados.	14
F.- Antecedentes en alimentos.	15
G.- Antecedentes en humanos.	17
H.- Antecedentes en animales.	18
I.- Técnicas de detección.	19
J.- Cromatografía de gases.	22
3. MATERIAL Y METODO	27
A.- Reactivos.	27
B.- Material.	27
C.- Método.	28
D.- Condiciones de operación	29
E.- Muestreo.	29
F.- Método para calcular la concentración de insecticida en las muestras de leche.	30
4. RESULTADOS	32
5. ANALISIS DE RESULTADOS	35
6. CONCLUSIONES	37

## 1. INTRODUCCION

El uso de plaguicidas ha sido necesario para aumentar la producción de alimentos y para erradicar o controlar plagas causantes de enfermedades al hombre, animales y plantas.

Antes de la Segunda Guerra Mundial los plaguicidas más empleados eran los de origen inorgánico. Después de esta, los de origen orgánico, especialmente los organoclorados, tuvieron su auge. El insecticida organoclorado más utilizado ha sido el DDT. Se usó en grandes cantidades con lo que las cosechas fueron más abundantes y se erradicaron algunas enfermedades (paludismo, tifus) en algunas regiones como Europa (durante la guerra) y México (1950-60). Pero debido a que estos compuestos son persistentes han causado graves problemas de contaminación en suelo, agua, aire, alimentos, animales y humanos. Por su uso inmoderado y por su gran estabilidad los insecticidas organoclorados ya han causado la extinción de algunos animales en ciertas regiones, aun más, estos compuestos se han encontrado en lugares remotos en donde nunca se habían empleado (Ártico, Antártico).

Debido a su solubilidad en compuestos no polares, los insecticidas organoclorados se acumulan en tejido adiposo de animales y humanos y en tejido céreo de vegetales. A veces esta acumulación llega a una concentración tal que causa trastornos graves en animales o humanos y a veces hasta la muerte. Estos insecticidas son concentrados a medida que son transportados en la cadena alimenticia.

Por todos estos problemas que han causado los insecticidas organoclorados, en los países desarrollados se ha prohibido su uso. Algunos de ellos como el aldrin, dieldrin y endrin desde 1964, el DDT y sus análogos desde principios de los setentas. Pero desgraciadamente todavía en algunos países en desarrollo se siguen empleando como principales o únicos plaguicidas ya que son baratos y fáciles de usar y conseguir. En México primero se prohibió la importación de aldrin, dieldrin y endrin hace como 6 años se prohibió la fabricación de aldrin, el DDT sigue fabricandose pero su uso esta destinado únicamente para control de insectos transmisores de enfermedades para el hombre.

Considerando todo esto, en países desarrollados se estan usando plaguicidas con periodos de persistencia cortos como organofosforados, carbamatos o los de origen natural.

Por todo lo dicho anteriormente y debido a que el producto a analizar es de consumo constante y durante un periodo largo o por toda la vida se propone el siguiente objetivo para el trabajo realizado:

Objetivo: Cuantificar la cantidad de DDT y Dieldrin presente en leche fluida comercial utilizando un método sensible como la Cromatografía de Gases.

## 2. GENERALIDADES

Plaguicida es toda sustancia que se destina a prevenir, combatir, atenuar y controlar cualquier forma de vida animal o vegetal que afectan a la salud y bienestar del hombre o a los animales y cultivos útiles a él (5,19).

Pueden clasificarse por el tipo de organismo que destruyen, su composición química o su origen. De acuerdo al primer criterio se clasificarían en: insecticidas, rodenticidas, fumigantes, herbicidas, bactericidas, acaricidas, etc. De estos, los más importantes desde el punto de vista de la cantidad empleada, son los insecticidas (5,19).

La palabra insecticida viene del latín *Isectorum*=insecto y *Caedere*=matar. Una definición de insecticida sería: Producto empleado en la destrucción de insectos (12,13,16).

Los insecticidas, por lo general, se clasifican por su composición química y su modo de acción. Por su composición química se clasifican en: organoclorados, organofosforados, carbamatos, organosulfurados, metaloorgánicos, anilinas, ureas, fenoles, amidas, triazidas, ácidos orgánicos, quinonas y compuestos inorgánicos. Por su modo de acción se clasifican en: de contacto, de ingestión o sistémicos (5).

Se pueden considerar 2 tipos fundamentales de insecticidas: los espaciales y los residuales. Los primeros matan insectos en vuelo o posados, no tienen una acción muy prolongada. Los segundos se aplican sobre la superficie en donde se posan los insectos.

tos, tienen una acción prolongada.

#### A.- INSECTICIDAS ORGANOCLORADOS

Son hidrocarburos cíclicos que contienen una cantidad variable de cloro. De acuerdo a su estructura química básica se clasifican en: derivados del cloruro de benceno, del hexacloruro de benceno, canafenos clorados, hidrocarburos policíclicos clorados (5).

Algunos insecticidas que pertenecen a este grupo son: D.D.T. y sus analogos; hexaclorociclohexano; aldrin; dieldrin; endrin; clordano. El D.D.T. es el más importante ya que ha sido el más ampliamente usado (12,13,16).

Son sustancias tóxicas de amplio espectro con presión de vapor muy baja, poco solubles en agua y muy solubles en grasas y disolventes orgánicos, son compuestos no polares y se presentan en estado puro como polvos (5).

Los insecticidas organoclorados pueden actuar por contacto o por ingestión (5,12,13,16).

Estos insecticidas tienen un tiempo de persistencia de 1 a 10 años. Algunos tienden a formar metabolitos más o menos tóxicos que el compuesto original, estos pueden resultar por oxidación, reducción, hidrólisis, esterificación o por acción de la luz ultravioleta (11).

El D.D.T. y Dieldrin son los más venenosos de este grupo de insecticidas, además se degradan a compuestos de características similares y alta toxicidad. El más persistente es el D.D.T. (10

anos) (15).

Pueden ser aplicados como polvo o preparados para ser usados como pulverizaciones por disolución en querosen o por emulsiones en agua. Tienen una acción rápida. Para aumentar su efecto, en las formulaciones se les anade productos sinérgicos, agentes dispersantes, colas, mojanter y antioxidantes (12).

Actúan sobre el sistema nervioso. Los diferentes insectos y las diferentes etapas del ciclo vital del insecto pueden ser sensibles a un solo insecticida particular según el sistema enzimático con que cuenta para metabolizarlo (7,8,11).

Principalmente se usan contra moscas, escarabajos y algunos mosquitos (5).

Cuando son ingeridos, se metabolizan lentamente en el hígado y se excretan por la orina y heces (11).

La potencialidad sobre su acción contra los insectos varia de acuerdo a la composición química, disolvente utilizado, dosis aplicada, especie, resistencia a la luz, agua y temperatura (11).

#### B.- EFECTOS TOXICOS

Los efectos tóxicos causados por los insecticidas organoclorados dependen: del insecticida del que se trata, de la sensibilidad del organismo, a ese insecticida, de la forma de entrada del insecticida al organismo (via oral, respiratoria, cutanea o a través de la placenta) y si este venia acompañado por sustancias que favorecen su absorción (9).

Hay 2 tipos de intoxicación: aguda y crónica. La intoxicación



ción aguda suele clasificarse como accidental, ocupacional o intencional. La intoxicación crónica se presenta porque las pequeñas cantidades de insecticida ingeridas continuamente se van acumulando en el tejido adiposo y al alcanzar una concentración dada sera el efecto tóxico que cause (8).

En los animales jóvenes y hembras la intoxicación es más rápida y en los desnutridos más grave. En general, las dosis necesarias para producir un efecto agudo son elevadas (2).

Se ha llegado a atribuir ciertos efectos tóxicos a los insecticidas organoclorados observando animales de experimentación, a personas que han tenido contacto directo con estos productos por su trabajo o por estar en áreas donde se han rociado estos insecticidas, o a animales contaminados por el ambiente que los rodea o por su alimento.

Tienen efectos respiratorios, cardiovasculares, nefrológicos, sobre la fisiología celular, hematológicos, digestivos, nutricionales, en la reproducción, cancerígenos, enzimáticos, neurológicos, hepáticos, renales y mutagénicos (9).

Se han observado anomalías en el ojo como glaucomas, sensibilidad corneal y visual, conjuntivitis. Al igual que disminución de la temperatura corporal y alergias causadas por el D.D.T. (9).

Entre los efectos respiratorios causados por estos insecticidas se encuentran: el asma, bronquitis crónica, sinusitis, rinitis, fallos respiratorios (intoxicación aguda), respiración anormal (aumenta la velocidad respiratoria) y lesiones en el olfato (9,7).

Entre los efectos vasculares estan: la arterioesclerosis, bradicardia, dolor en el corazón, disminución contractil del miocardio, elevación de la presión sistólica y diastólica (9,11).

En la fisiología celular se afecta la síntesis de RNA y transcripción del DNA, hay destrucción de celulas, reducción del RNA y glucogeno de las celulas hepática de fetos, proliferación de retículo endoplásmico cuando la intoxicación es por D.D.T., aparición de tejido degenerativo y proliferación celular en testiculos, hígado, riñones y pulmones (9).

Causan acides gástrica, hemorragias intestinales y enterocolitis (9).

En los efectos hepáticos se tiene aumento de peso de este órgano, se reduce el almacenamiento de vitamina A en el hígado causando ceguera (42), congestión y degeneración grasa del hígado y riñon (lindano) y cirrosis (9).

En los efectos reproductivos estan: la muerte fetal por su teratogeneidad, crecimiento retardado, represión en la espermatogénesis, cambios hipotróficos y atróficos en testiculos, se presentan partos prematuros y los infantes tienden a tener menor peso (D.D.T.); la fragilidad de los cascarones de los huevos de algunas aves aumenta debido a la falta de  $Ca^{2+}$  (2,9) y son más pequeños, también se ha visto que la reproductividad disminuye ya que el número de abortos aumenta, disminuye la fertilidad y aumenta la mortalidad de animales neonatos (40).

En los efectos enzimáticos se tiene: inhibición o reducción de las hidrogenasas; disminución de la actividad de las

aminotransferasas, colinesterasas y deshidrogenasas lácticas (26); estimula las enzimas glucogénicas, fosfatasa alcalina, acetilcolinesterasa, colinesterasa (7,8,9,11) y ATPasa del hígado (32); el DDT y el DDE inhiben a la citocromo oxidasa, succinoxidasa (9).

Entre los efectos hormonales se encuentran: se atrofian las funciones gonotrópicas; hay estimulación en la producción de esteroides; inhibe la producción de corticosteroides; se presenta el hipertiroidismo, tiroidismo, bocio, diabetes transitoria (2,9).

De los efectos neurológicos se tiene: afección del encefalo causando excitación, temblores (D.D.T.), convulsiones (Dieldrin), perdida del apetito, alteraciones en el sistema central, falta de coordinación en los movimientos (D.D.T.) (2,9). El  $\alpha$  y  $\delta$  BHC son depresores del sistema central, a veces presentan parálisis y enfermedades neurológicas (2).

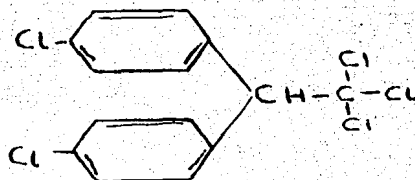
Otros efectos que se han observado son: irritación de los ojos, nariz, garganta y piel por el BHC; el individuo pierde peso han causado la muerte de algunas especies de la fauna y flora silvestre (patos, aves de rapina, colimbo, petirrojos, trucha, conejos, etc.); se ha visto disminución en la producción de leche en vacas (9).

#### C.- D.D.T.

El D.D.T. es un derivado halogenado de hidrocarburos aromáticos cuyo nombre químico es 1,1,-tricloro-2,2,-bis(p-

clorofenil)etano o diclorodifeniltricloroetano.

Fórmula desarrollada:

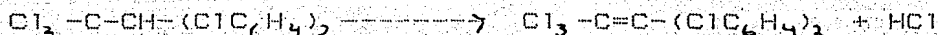


Fórmula Condensada:  $C_{14}H_9Cl_5$  (18).

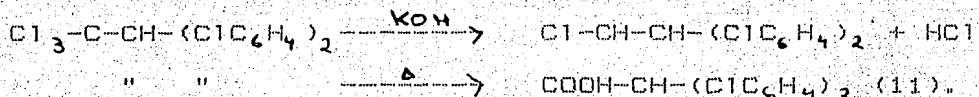
Forma cristales blancos amorfos dando un polvo con densidad de 1.556, soluble en disolventes orgánicos en proporciones distintas en lípidos, pero insoluble en agua, alcalis y ácidos diluidos. Su presión de vapor igual que su volatilidad son bajas a temperatura ambiente. Es resistente a la luz y a la oxidación, su punto de ebullición es de 173-174°C y su punto de fusión es de 108.5-109°C (18).

Se sintetiza con tricloroacetaldehido, clorobenceno y  $H_2SO_4$  a 20°C:  $Cl_3-CHO + 2C_6H_5Cl \longrightarrow Cl_3-CH-(C_6H_4Cl)_2 + H_2O$  (18).

Se descompone a 195°C dando el D.D.E.:



En presencia de alcalis fuertes libera HCl y a temperaturas elevadas forma ácido diclorofenilacético:

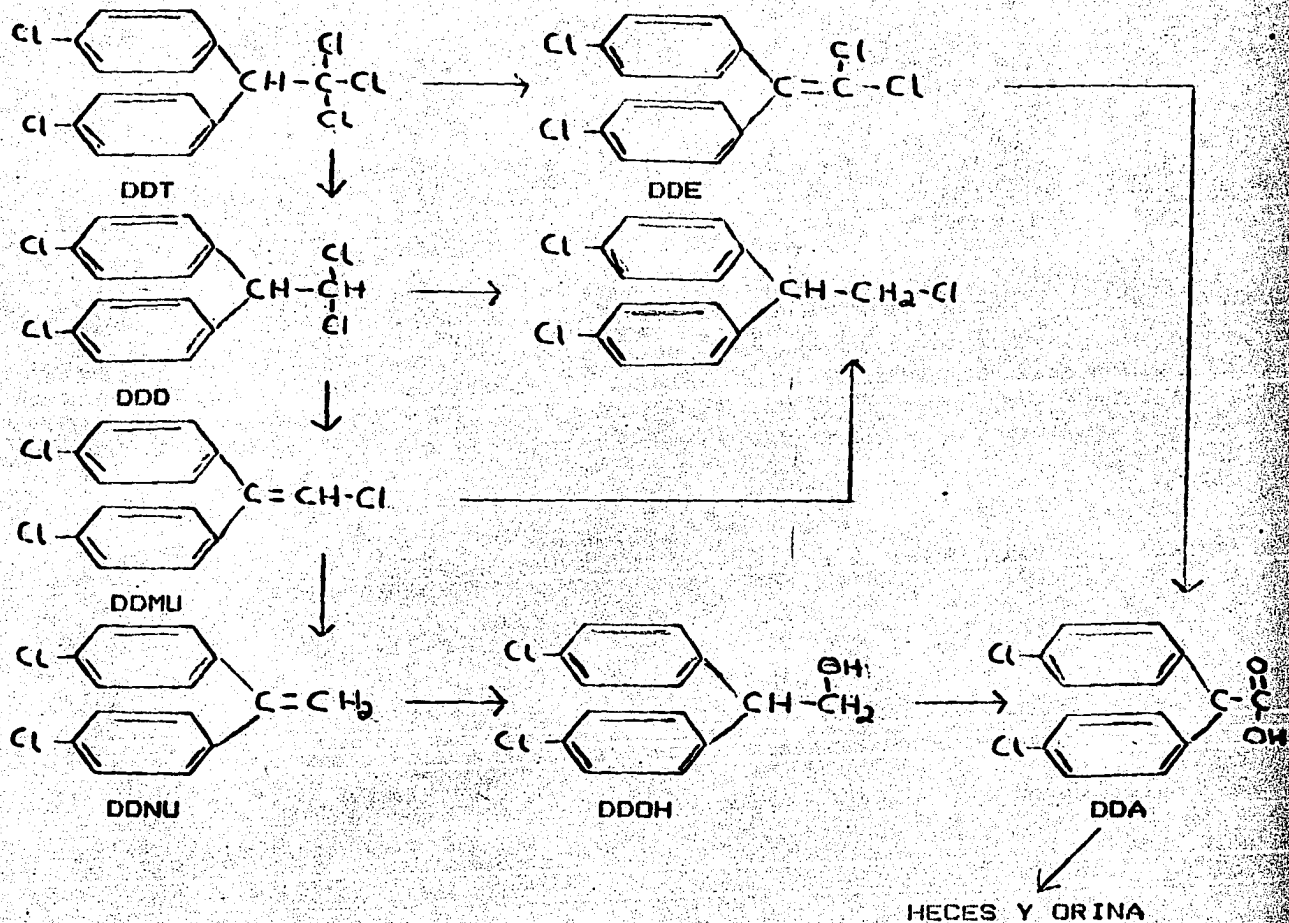


Estas propiedades químicas se deben a la presencia del anillo aromático y el grupo triclorometilo (11).

Ha sido el insecticida orgánico sintético más usado desde la Segunda Guerra Mundial. Su uso se ha estado prohibiendo desde principios de la década de los setentas debido a los daños que

estaba causando este insecticida.

El metabolismo del D.D.T. en animales y plantas es el siguiente (11):



Es un insecticida de ingestión y contacto (12), tiene un efecto residual muy marcado (19).

Segun la vía de contacto sera su LD<sub>50</sub>, la oral para ratones, ratas, conejos y cobayos fluctua entre 100 y 4000mg/Kg; la

cutánea aguda para ratas es de 2,510mg/Kg.

En México, este insecticida se empezó a fabricar por Ferti-mex en la década de los 50's. Se utilizó en cultivos de frutos, maíz, frijol, trigo, algodón, entre otros. La forma más común de aplicarlo era rociándolo en todo el campo por medio de pulverizadores de mochila o carro y en ocasiones por medio de aeroplano o con brocha (6,12,15).

Debido a que ciertos insectos (vectores de enfermedades) se han hecho resistentes al D.D.T., las nuevas formulaciones van mezcladas con algunas sustancias para que recuperen su efectividad.

La ingestión diaria aceptable es de 0.005mg/Kg y el límite de tolerancia es de 7 ppm.

El D.D.T. tiene 50.01% de cloro total y 10% de cloro hidrotizable, parámetros que se emplean para cuantificarlo (35).

Su tiempo de vida media es de 2.8 años y tiene un tiempo de desaparición del 95% en 10 años (13).

Su principal metabolito es el D.D.E. y también es muy persistente. Se acumula en el tejido adiposo y su toxicidad es parecida a la del D.D.T. (8,11).

Este insecticida ha sido transportado por el aire, agua y seres vivos a lugares tan lejanos como el Ártico y Antártico donde nunca han sido empleados, mas sin embargo, se ha encontrado en pingüinos y focas de esos lugares.

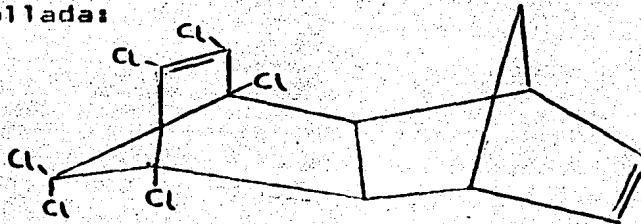
## D.- ALDRIN Y DIELDRIN

Son insecticidas orgánicos sintéticos, derivados halogenados de hidrocarburos policíclicos.

El nombre químico del aldrin o octalona es 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4-endo-exo-5,8-dimetano-naftaleno (HHDN).

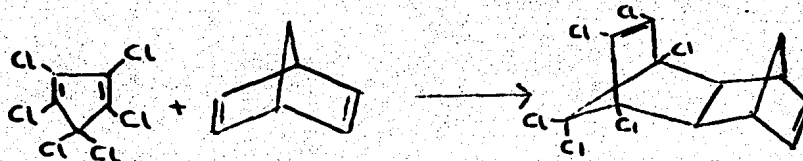
Fórmula condensada:  $C_{12}H_8Cl_6$ .

Fórmula desarrollada:



(18).

Es un polvo blanco cristalino, insoluble en agua pero muy soluble en disolventes orgánicos y lípidos. Su punto de fusión es  $100-103^{\circ}C$ , con volatilidad media. El aldrin grado técnico es una masa café que contiene 82% del isomero endo-exo, 12-13% de compuestos análogos y cerca del 5% de otros compuestos. El mejor método de producción es la reacción de Diels-Alder a partir de hexaclorociclopentano con un exceso de biciclo-[2.2.1]-hepta-2,5-dieno (5):



Es químicamente estable, en presencia de peróxidos se transforma en dieldrin, esto también ocurre al metabolizarlo los

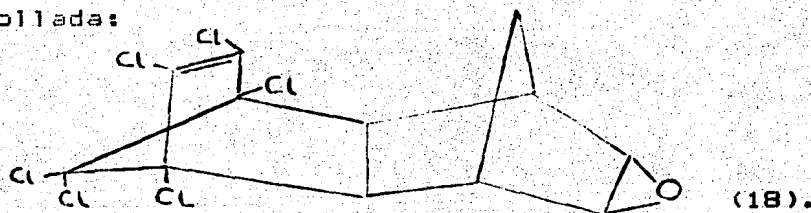
microorganismos del suelo, plantas, insectos y vertebrados (11). Según el modo y nivel en que se aplique será el porcentaje de persistencia en el suelo. A menor temperatura del ambiente el porcentaje de aldrín encontrado en el suelo es mayor que a temperaturas mayores (19).

El dieldrín es el producto de oxidación del aldrín, tiene el siguiente nombre químico: 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-4-endo-exo-5,8-dimetano-naftaleno (HEDN).

Es un polvo amarillento, insoluble en agua, soluble en disolventes orgánicos y lípidos, poco volátil, con punto de fusión de 103-104°C, con olor a naftalina, estable en álcalis orgánicos e inorgánicos. Es altamente tóxico para el hombre.

Fórmula condensada:  $C_{12}H_6Cl_6O$ .

Fórmula desarrollada:



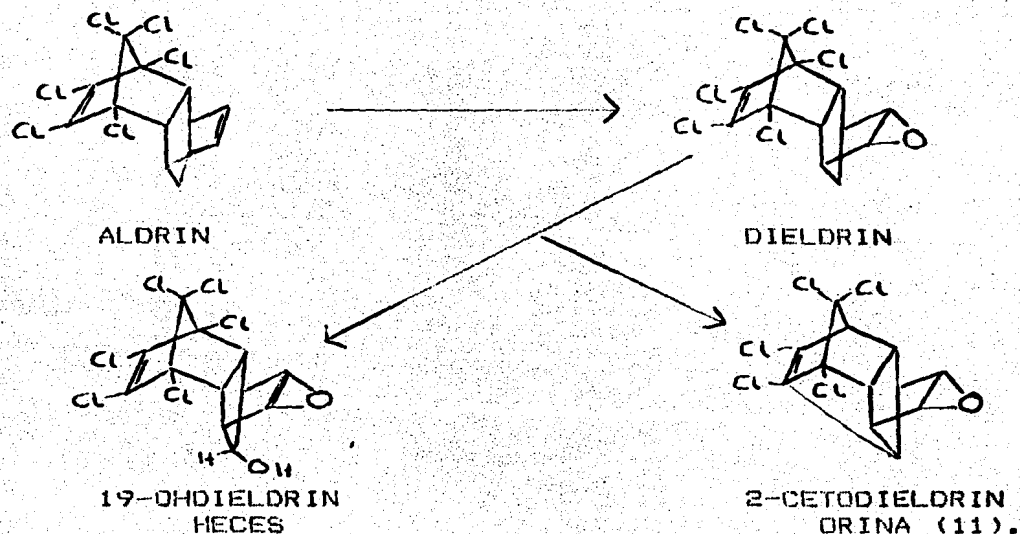
Estos insecticidas son de ingestión y contacto (8). Su uso está prohibido en países desarrollados y en algunos en desarrollo como México. Se utilizó mucho en el cultivo del algodón, protección de semillas y vegetales.

Son los insecticidas más tóxicos de los organoclorados.

	Vida Media	95% desaparición	DL <sub>50</sub>
Aldrín	0.3 años	3 años	67mg/Kg
Dieldrín	2.5 años	8 años	37mg/Kg (15).



El metabolismo del aldrin y dieldrin en animales es el siguiente:



#### E.- MODO DE ACCION DE LOS INSECTICIDAS ORGANOCORADOS

Los insecticidas organoclorados actúan en el sistema nervioso. Se pueden dividir en 2 grupos: aquellos que interfieren con la transmisión axónica, como el DDT y aquellos que causan la liberación excesiva de acetilcolina, como el Dieldrin (7).

Para explicar el primer efecto existen 2 teorías y ambas involucran un trastorno en la "Bomba de Sodio-Potasio". Como se sabe en la transmisión normal del impulso nervioso es muy importante la diferencia de concentración de iones, principalmente,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , entre el interior y el exterior de la célula nerviosa y para lograr esto se cuenta con la Bomba de Sodio-Potasio. Una de las teorías dice que la molécula de DDT por ser donadora de electrones reacciona con los iones  $\text{Na}^+$  de la membrana interrumpiendo

piendo el paso de estos a través de la membrana axónica (28). La otra sugiere que debido a la configuración estereoquímica que tiene la molécula de DDT, esta forma un complejo con alguno de los componentes de la membrana del axón del tipo de transferencia de cargas, bloqueando los poros del paso de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  (7,11). Se sospecha que el DDT inhibe a las ATPasas involucradas en el transporte de iones a través de la membrana (7,8,11).

Existen 2 teorías para explicar el exceso de acetilcolina libre en organismos intoxicados con este tipo de insecticidas. El exceso de acetilcolina en las cuerdas nerviosas causan hiperactividad a nivel de la sinapsis por el paso excesivo de iones  $\text{Na}^+$  a la célula nerviosa. Este exceso se debe a que el dieldrín inhibe a la colinesterasa según algunos autores, pero según otros, sugieren que el dieldrín provoca una liberación excesiva de acetilcolina almacenada en las vesículas presinápticas de las uniones colinérgicas (11). Este compuesto interactúa con la ATPasa inhibiéndola y con componentes de la mitocondria (enzimas) provocando la formación de ésteres de Coenzima A-Betaina. La coenzima A es factor importante en la transmisión nerviosa (7,11).

Los efectos mutagénicos se explican de la siguiente manera: por su forma y tamaño pueden intercalarse o sustituirse por bases del ADN, o bien, reaccionan químicamente con una base ya presente en la cadena del ácido nucleico lo que origina una base anormal que no puede ser copiada en la siguiente réplica (28).

## F.- ANTECEDENTES EN ALIMENTOS

Un estudio realizado en 1954, demostró que el D.D.T. estaba presente en todos los alimentos de los restaurantes analizados en el estado de Washington. En una revisión efectuada en 1961, se encontró que la contaminación por DDT en la leche era casi universal (9). El aldrin y el dieldrin se han encontrado en las partes aéreas de cultivos como frijol, calabacitas y lechuga (15). En 1986, en El Salvador se comprobó que los alimentos de ese país estaban altamente contaminados con estos y otros plaguicidas (1). En 1970, se encontró en salmon del lago de Michigan de 30 a 35 ppm de DDT (9). En México en 1974, se hizo un estudio en productos lácteos encontrándose lo siguiente (33):

	QUESO	LECHE ppm en base grasa	MANTEQUILLA	CREMA
p'pDDE	0.49	0.33	0.67	0.07
p'pDDD	0.10	0.05	0.07	0.03
p'pDDT	0.15	0.05	0.10	0.04
Σ DDT	0.67	0.40	0.87	0.11
Dieldrin	0.02	0.06	0.25	0.03

CANTIDAD DE INSECTICIDAS ENCONTRADAS EN MANTEQUILLA				
	DINAMARCA	AUSTRALIA ppm en base grasa	REINO UNIDO	ALEMANIA
p'pDDE	-----	-----	-----	0.05
p'pDDT	0.02	0.10	0.02	0.12
Σ DDT	0.05	0.41	0.03	-----
Dieldrin	0.04	0.01	0.03	-----

(33)

CANTIDADES DE INSECTICIDAS ENCONTRADAS EN LECHE				
	ALEMANIA 1969	CANADA		EUA 1969-1966
		1967	1973	
		ppm en base grasa		
p'pDDE	0.16	-----	-----	0.066
p'pDDD	-----	-----	-----	0.026
p'pDDT	0.19	-----	-----	0.042
Σ DDT	0.35	0.2	0.05	0.134
Aldrin	0.04	-----	-----	0.001
Dieldrin	-----	0.04	0.01	0.042

(33)

En un estudio realizado en EUA de 1978 a 1979 obtuvieron un promedio de 0.0026 ppm de DDT y 0.002 ppm de dieldrin en leche (20).

#### G.- ANTECEDENTES EN HUMANOS

El D.D.T. y el Dieldrin se han encontrado ampliamente en el tejido adiposo en la India e Israel, encontrándose 30.2 y 19.2ppm respectivamente y en la R.F.A. de 2.3 ppm (9). En El Salvador se ha visto que la sangre de muchos salvadoreños esta contaminada con plaguicidas presentándose en algunos casos la muerte (1).

Estudios realizados por Miller en 1972 en EUA dieron los siguientes resultados en ppm (22):

TEJIDO	DDT	DDE	TDE	DIELDRIN	TOTAL
Adiposo	2.81	6.67	0.28	0.215	10.56
Hepático	0.12	0.35	0.34	0.035	0.889

\*continuación de la tabla anterior\*

Riñones	0.036	0.077	0.17	0.013	0.014
Cerebro	traza	0.125	-----	0.035	-----
Gónadas	traza	0.59	-----	0.025	-----

Los resultados de los estudios realizados en EUA, Canadá y países latinoamericanos en leche materna son los siguientes (ppm)

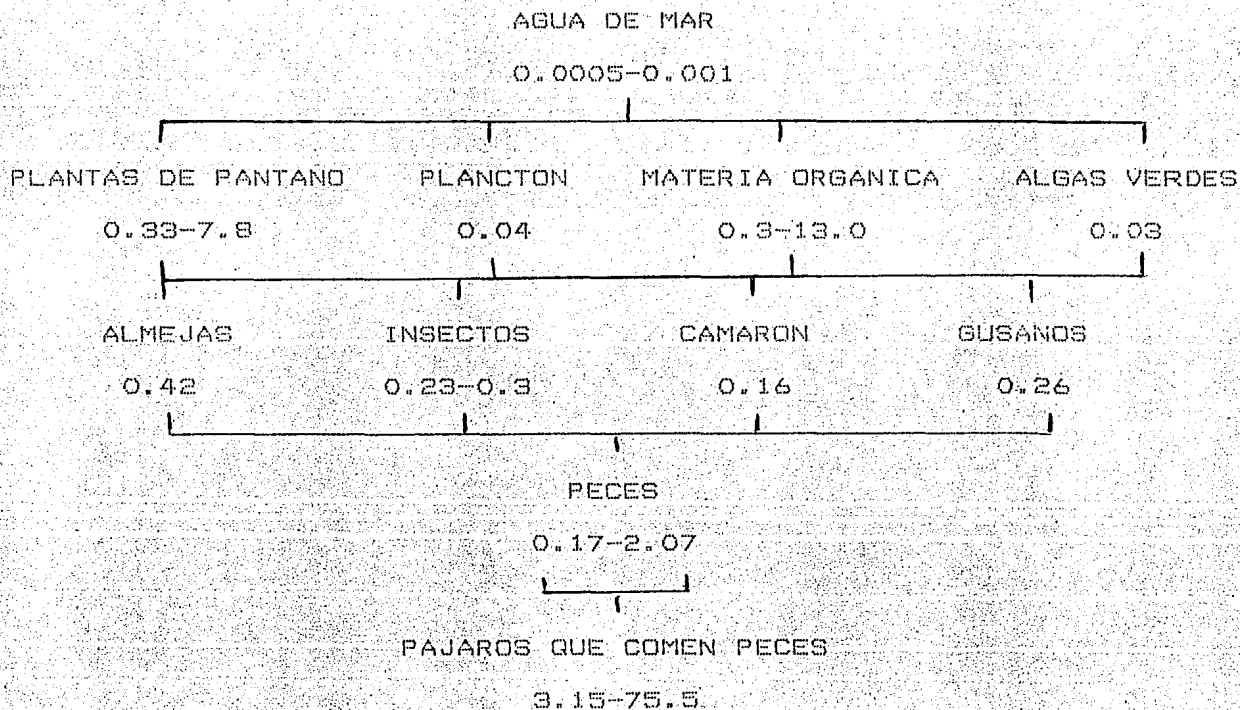
(2):

PAIS	AÑO	DDT	DDE	DDD	ΣDDT	DIELDRIN
EUA	1950	0.13	---	---	---	---
EUA	60-61	0.07	0.10	---	0.17	---
Canada	1967	0.032	0.097	---	0.139	0.005
EUA	1969	0.022	0.041	0.005	0.078	0.0073
Canada	1972	0.013	0.035	-----	0.048	-----
EUA	1973	0.008	0.035	-----	0.043	0.014
Canada	1975	0.005	0.029	-----	0.037	0.002
Guatemala	1970	1.00	1.02	0.030	2.150	presente
Argentina	1971	0.046	0.092	-----	0.140	-----
Guatemala	73-74	-----	0.387	-----	0.140	-----
Guatemala	73-74	-----	-----	-----	0.233	-----
El Salvador	73-74	-----	-----	-----	0.695	0.003
México	1976	0.46	0.202	0.015	0.266	presente
Chile	1977	0.092	0.16	-----	0.255	-----
México	77-78	0.039	0.264	presente	0.306	presente

## H.- ANTECEDENTES EN ANIMALES

Se han encontrado residuos de D.D.T. en aves acuáticas, aves de rapina, pájaros, venados, ratones, peces, ostiones, etc., al igual que se han encontrado residuos de D.D.T. y sus productos de descomposición en animales del Artico como pinguinos (15).

### RESIDUOS DE DDT EN UNA CADENA ALIMENTICIA (ppm) (41):



## I.- TECNICAS DE DETECCION

Para el análisis de insecticidas clorados se siguen 3 pasos fundamentales: extracción, purificación y determinación de los insecticidas. Cada uno de estos pasos tiene una gran variedad de

métodos a seguir, dependiendo de la muestra que se vaya a analizar y la cantidad de insecticida que se sospeche tenga la muestra (35).

En general, la diferencia que existe entre los métodos de extracción es la combinación y proporción de disolventes orgánicos que se emplean. Por ejemplo, el Método Cassil utiliza isopropanol y benceno saturado con agua; el Método de Langlois-Stemp-Liska emplea cloruro de etilo, eter de petróleo y n-hexano (35).

Para la purificación de los plaguicidas, principalmente, se emplea una columna de florisil y a veces es necesario secar la muestra con sulfato de sodio anhidro. En el Método Cassil se emplea para eliminar el agua Nauchar-Altaclay (35).

Los insecticidas organoclorados se pueden determinar por métodos volumétricos, colorimétricos, espectrofotométricos, polarográficos, cromatográficos, espectroscópicos, enzimáticos y reacciones coloridas. Algunos de ellos solo son cualitativos y otros semicuantitativos y la mayoría no es útil para mezclas de insecticidas por lo que se requiere la separación de estos previamente y para lograr esta separación el método más empleado es la cromatografía de gases, en la cual se adapta un colector a la salida del detector, obteniéndose así los diferentes componentes de la mezcla por separado, los cuales ya se pueden analizar por cualquiera de los métodos anteriores (35).

Los métodos volumétricos consisten en titular el cloruro liberado con nitrato de plata. Este cloruro se puede liberar con KOH alcohólica y se conoce como cloro hidrolizable, o por combus-

ción o por reducción con Na en isopropanol y se conoce como cloro total. Es un método cuantitativo pero es necesario saber de antemano de que tipo de insecticida se trata ya que cada uno tiene un factor específico para los cálculos (35).

Los métodos colorimétricos son muy específicos. Hay una gran variedad de compuestos empleados para desarrollar color para cada insecticida. Por ejemplo, el aldrin reacciona con la fenilazida dando aldrinhidrofeniltriazol (compuesto colorido); al nitrar el D.D.T. se obtiene un compuesto color carne o con piridina, xantol y KOH por calentamiento da un compuesto rojo. Para su cuantificación se lee a la absorbancia correspondiente y con la curva patrón se calcula la concentración del problema (4).

En los métodos espectrofotométricos (infrarrojo, ultravioleta, visible y resonancia magnética) la muestra requiere una preparación más laboriosa. El espectro problema se compara con los patrones, determinándose de que insecticida se trata. La información cuantitativa se logra mediante la Ley de Lambert (4).

La polarografía es un método rápido y sensitivo para las fracciones de plaguicidas separadas previamente por cromatografía.

La espectroscopia se usa en combinación con la cromatografía de gases. Es uno de los sistemas más eficaces para la identificación de mezclas complejas de productos orgánicos, se detectan en en el intervalo de nanogramos (4).

Los métodos más empleados para este fin son los cromatográficos. La cromatografía en capa fina es muy simple y rápida,



existen varios reactivos cromogénicos para determinar insecticidas organoclorados por esta técnica como el nitrato de plata en 2-fenoxietanol, cloruro de difenilamina-zinc, rodamina, o-toluedina, vapores de iodo dando colores característicos según el insecticida que se trate. Es un método semicuantitativo (4,35).

La cromatografía de gases es la técnica más apropiada para determinaciones cualitativas y cuantitativas de estos insecticidas. Hay una gran variedad de fases móviles que se han desarrollado para el análisis de plaguicidas organoclorados. Hay varias fases estacionarias que se pueden emplear y el detector recomendable para este tipo de análisis es el de captura de electrones (4, 35).

La cromatografía líquida de alta presión es una técnica relativamente nueva para este análisis, se trabaja a temperatura ambiente con baja o nula degradación de los insecticidas y se tiene una gran variedad de disolvente a elegir con los que se obtienen separaciones excelentes (4,35).

Entre los métodos de reacciones coloridas esta el método de Field para el aldrin (4,35).

#### J.- CROMATOGRAFIA DE GASES

La cromatografía es un proceso de separación, identificación y cuantificación de compuestos volátiles que se distribuyen entre un gas (fase móvil) y un líquido (CGL) o un sólido (CGS) de gran superficie (fase estacionaria) de tal manera que se produce una migración diferencial entre los diversos componentes de la mues-

tra, lo cual produce su separación (17).

Las partes principales de que consta un cromatógrafo de gases son: fuente de gas transportador con regulador de presión y velocidad del gas acarreador, inyector, horno para la columna, detector, registrador y controles de temperatura para inyector, detector y columna (14).

El gas portador se encuentra en cilindros, este gas debe ser inerte, puro, fácil de obtener, capaz de minimizar la difusión gaseosa, barato y conveniente para el uso del detector. Los gases utilizados más comunmente son: hidrógeno, helio, nitrógeno y argón. La velocidad del gas acarreador debe ser constante para mantener una presión uniforme a la entrada de la columna (14,17).

Por el inyector se introduce la muestra a la columna, esta debe de ser instantánea. La forma más comun de introducir la muestra es por medio de una microjeringa hipodérmica. La temperatura del inyector debe ser suficientemente alta para que vaporice la muestra tan rápidamente como se inyecte de manera que no haya pérdida de eficiencia en la técnica de inyección y suficientemente baja para evitar descomposición o rearrreglo térmico (14,17).

Los materiales que se emplean para la fabricación de columnas son: cobre, acero inoxidable, aluminio y vidrio; pueden ser rectas, dobladas en "u" o en espiral; con diámetros internos que fluctúan de 1/8 a 1/4 de pulgada y diámetros externos de 2 a 6mm su longitud es muy variable al igual a la del empaque (14,17).

En la cromatografía gas-líquido el empaque de la columna esta formado por un soporte y el líquido de partición. El soporte

sirve para absorber la fase líquida de forma uniforme dando mayor superficie de contacto y más estabilidad a la fase estacionaria. El soporte más usado es la tierra de diatomeas que según el tratamiento que se le da es el nombre que recibe (ladrillo refractario molido por calcinación y con un álcali se obtiene un polvo blanco). El soporte debe ser inerte, con gran área de superficie, forma regular de partícula y tamaño uniforme de diámetro de partícula (60/80, 80/100 y 100/120 mallas son las más usadas) (14,17).

La fase estacionaria debe presentar las siguientes características: las muestras deben de exhibir diferentes coeficientes de distribución, tener una solubilidad razonable en el disolvente y el disolvente debe de tener una presión de vapor imperceptible, baja viscosidad y químicamente inerte bajo la temperatura de operación. La selección de la fase líquida, dependerá de la composición de las muestras a analizar, debe de tener características fisicoquímicas semejantes. Existen una gran variedad de líquidos con polaridades e intervalos de temperatura de trabajo diferentes. La temperatura de la columna debe ser suficientemente alta para que el análisis se obtenga en un lapso razonable y suficientemente baja para obtener picos con buena separación (14,17).

El detector indica la presencia y mide la cantidad de componente en el efluente de la columna. Puede ser de tipo integral o diferencial. Los primeros dan una señal en función del tiempo proporcional a la cantidad total de compuesto que ha pasado por

el detector; los otros responden a la concentración del soluto en el gas transportador, dando una curva cuya área corresponde a la cantidad de componente. Hay detectores de conductividad térmica (universal), de ionización a la flama, de captura de electrones, de helio, de fósforo y microtransversales. El detector debe de ser simple, barato e insensible a los cambios de flujo y temperatura, selectivo, estable, detectar cantidades mínimas, tener linealidad, sensible y dar buena respuesta. La temperatura del detector depende del detector en si y ser la necesaria para evitar que se condense la muestra a la salida del detector (14,17).

El detector de captura de electrones consiste en una fuente radiactiva ( $H^3$  o  $Ni^{63}$ ) la cual al pasar por el gas transportador lo ioniza formando electrones lentos, estos emigran al ánodo bajo un voltaje fijo, produciendo una corriente constante en el electromedidor. Al pasar junto con el gas transportador, un compuesto con afinidad por los electrones captura algunos de ellos produciendo una disminución de la corriente que se traduce a una señal, transmitida al registrador formando un trazo típico del cromatograma. Es muy sensible a halogenuros de alquilo, carbonilos conjugados, nitrilos, nitratos y organometales. Es el más adecuado para el análisis de plaguicidas organoclorados, detectando cantidades menores a los nanogramos (14,17).

El registrador nos da el resultado en forma gráfica, es una serie de resistencias conectadas a un registrador potenciométrico (14,17).

El tiempo de retención es importante para un análisis cualitativo y se define como el lapso entre la inyección de la muestra y su aparición en el detector. Es característico de un compuesto a una velocidad del gas acarreador y temperaturas determinadas (14, 17).

Para cuantificar el compuesto se calcula el área bajo la curva la cual se interpola en una curva patrón elaborada previamente (14, 17).

### 3. MATERIAL Y METODO

#### A.- REACTIVOS.

\* D.D.T.

\* D.D.D.

\* Dieldrin

Alcohol etílico absoluto

KOH grado reactivo analítico

Hexano para análisis de residuos

Agua destilada y desionizada

Alcohol metílico absoluto

Acetonitrilo

\*Provistos por La Environmental Protection Agency de E.E.U.U.

#### B.- MATERIAL.

Matraz bola de 50 ml.

Pipetas volumétricas de 10 y 20 ml.

Bano de agua caliente (65°C)

Bano de agua fría

Embudo de separación de 50 ml.

Probeta de 25 ml.

Frascos con tapón de 10 y 3 ml.

Condensador

Matraz aforado de 10 ml.

Columnas de vidrio de 6.35 x 2 mm.

Cromatógrafo de gases Varian Modelo 3700

Detector de captura de electrones (Ni63 )

Registrador Varian Modelo 9176

#### C.- METODO.

Para realizar las curvas patrón necesarias para el estudio en cuestión se prepararon soluciones de los estándares de las siguientes concentraciones: 10, 7, 5, 3, 1, 0.75, 0.5 y 0.25 ppm.

Para el análisis de insecticidas en las muestras de leche se siguió el método propuesto por Schafer (36) y Richardson (34) el cual sigue los siguientes pasos:

- 1.- Pesar con exactitud aproximadamente 10 g. de muestra en el matraz bola.
- 2.- Anadir 20 ml. de solución de KOH alcohólica recién preparada (5 g. de KOH disuelta en 3 ml. de agua y diluir a 20 ml. con etanol absoluto).
- 3.- Si se trata de la prueba de recuperación, anadir 1ml del insecticida prueba (D.D.T., D.D.D. o Dieldrin) de concentración 10ppm.
- 4.- Poner la mezcla de reacción en el baño de agua caliente durante 20 min. Agitar frecuentemente.
- 5.- Vaciar cuantitativamente la mezcla al embudo de separación, agregando 20 ml. de agua desionizada.
- 6.- Mezclar eficientemente.
- 7.- Enfriar hasta temperatura ambiente en el baño de agua fría.

- 8.- Anadir 10ml. de hexano, tomados con pipeta volumétrica y agitar durante 4 min.
- 9.- Descartar la fase acuosa y recibir la fase hexánica en el matraz aforado y aforar.
- 10.- Inyectar una alícuota en el cromatógrafo para el análisis.
- 11.- Si es necesario, concentrar el extracto hexánico.

#### D.- CONDICIONES DE OPERACION.

- Empaque de la columna: a) 1.5% OV-17/1.95% OV-210  
Chromosorb WHP 80/100.
- b) 4% OV-101/6% OV-210  
Chromosorb WHP 80/100.

Temperatura de la columna = 190°C

Temperatura del inyector = 200°C

Temperatura del detector = 250°C

Velocidad del gas acarreador = 60 ml/min.

Atenuación: a) 64 y b) 32

Velocidad de la carta: a) 1cm/min y b) 0.25cm/min

#### E.- MUESTREO.

Durante un mes se muestreo leche comercial cada tercer día, obteniéndose 12 muestras compósitas al final para cada marca de leche analizada (las marcas obtenidas fueron: Alpura, Lala, Boreal, Lar y Conasupo). El muestreo se realizó únicamente en la Ciudad de México,



escogiéndose al azar los lugares de compra.

F.- METODO PARA CALCULAR LA CONCENTRACION DEL INSECTICIDA EN LAS MUESTRAS DE LECHE.

1.- Se calculó el area de los picos cromatográficos mediante el método de triangulación, empleando la siguiente fórmula:

$$A = \frac{\text{BASE} \times \text{ALTURA}}{2}$$

2.- Esta área se interpoló en la curva patrón, previamente elaborada (Áreas vs. Concentraciones), obteniéndose así la cantidad de insecticida presente en la alícuota inyectada (Figura 1).

3.- Mediante la siguiente fórmula se obtuvo la concentración en ppm del extracto hexánico (B).

$$B = \frac{\mu\text{g interpolados} \times 1000}{\mu\text{ inyectados}}$$

4.- Para obtener la concentración en ppm del insecticida en la muestra de leche (C), se utilizó la siguiente fórmula:

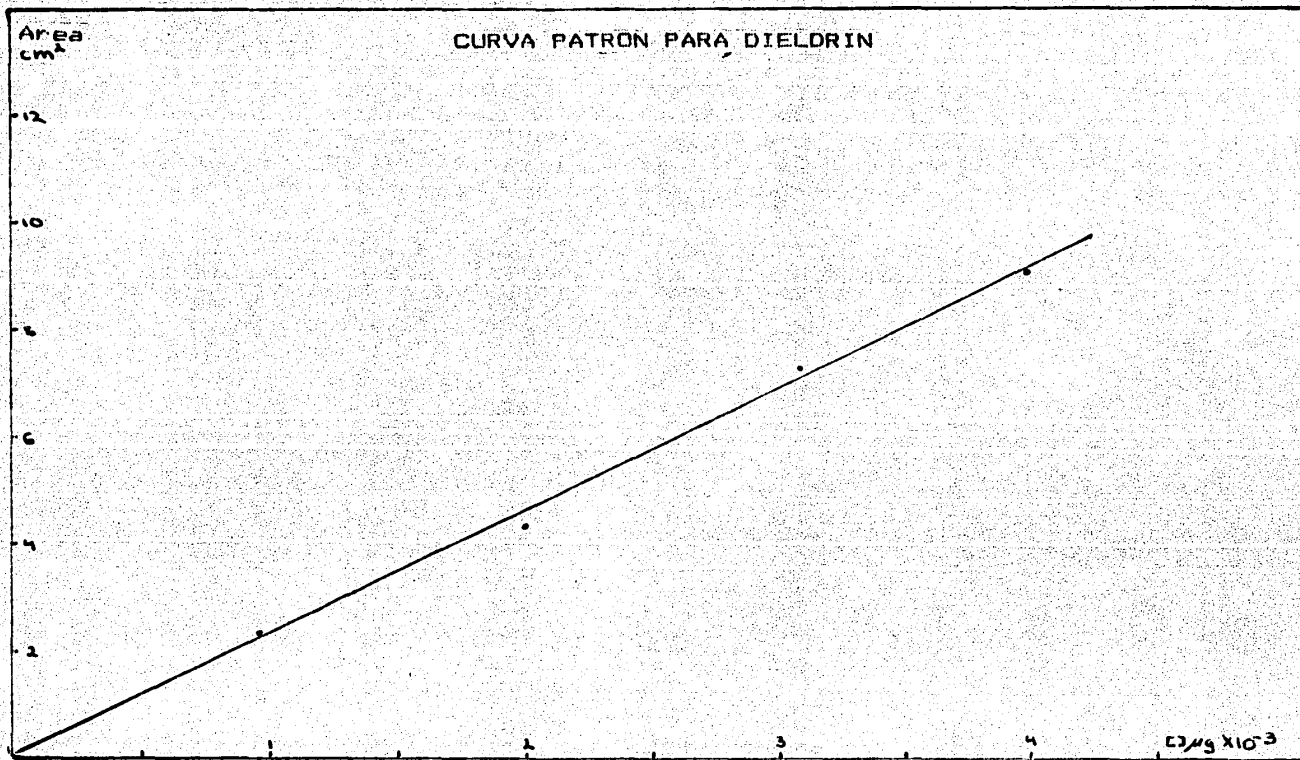
$$C = \frac{m_{\text{extracto}} \times B}{g_{\text{muestra}}}$$

5.- Para obtener ese resultado en base grasa (D) se consideró la fórmula siguiente:

$$D = \frac{m_{\text{extracto}} \times B}{g_{\text{muestra}} \times 0.03}$$

(Nota: ver \* del Cuadro II en la sección de resultados.)

FIGURA 1



#### 4. RESULTADOS

##### A.- PRUEBA DE RECUPERACION.

En la prueba de recuperación bajo las siguientes condiciones:  $T_c=190^{\circ}C$ ;  $T_i=200^{\circ}C$ ;  $T_d=250^{\circ}C$ ;  $V_f=70ml/min$ ;  $A_t=64$ ;  $V_c=1cm/min$  y  $empaquete=4\%$  OV-101/6% OV-210, se obtuvieron los siguientes resultados:

CUADRO I	
INSECTICIDA	PORCENTAJE DE RECUPERACION
Dieldrin	91.78
D.D.T.	90.53
D.D.D.	92.95

##### B.- IDENTIFICACION DE INSECTICIDAS.

Para la identificación de los insecticidas se utilizaron las mismas condiciones anteriores a excepción de la  $A_t=32$  y el  $empaquete=1.5\%$  OV-17/1.955 OV-210 (a estas condiciones los tiempos de retención para el DDD y Dieldrin fueron: 15.0 y 13.5 min. respectivamente), al igual que para la cuantificación obteniéndose los siguientes resultados:

CUADRO II				
LECHE MARCA	DIELDRIN (ppm base grasa)		DDT	
	Promedio	Intervalo	Promedio	Intervalo
Lala	0.4155	0.024-0.825	1.9010	1.283-2.414
Alpura	0.0756	0.003-0.139	0.1980	0.194-0.202
Boreal	0.0494	0.026-0.102	0.1319	0.104-0.171
Lar	0.0731	0.005-0.190	0.1265	0.010-0.421
Conasupo	0.0342	traza-0.174	0.0564	traza-0.207

\*se considero para estos cálculos un porcentaje de grasa de 3% por considerarse el contenido promedio presente en las leches fluidas comerciales en México.

CUADRO III				
LECHE MARCA	DIELDRIN (ppm)		D.D.T. (ppm)	
	Promedio	Intervalo	Promedio	Intervalo
Lala	0.0125	0.0006-0.0248	0.0570	0.0724-0.3850
Alpura	0.0024	0.0007-0.0052	0.0056	0.0058-0.0061
Boreal	0.0015	0.0008-0.0031	0.0039	0.0031-0.0051
Lar	0.0024	0.0002-0.0057	0.0038	0.0003-0.0126
Conasupo	0.0010	trazas-0.0052	0.0034	trazas-0.0062

FIGURA 2.

CROMATOGRAMA TIPO PARA DIELDRIN Y DDD

1.5% OV-17/1.95% OV-210-

Chromosorb WHP 80/100.

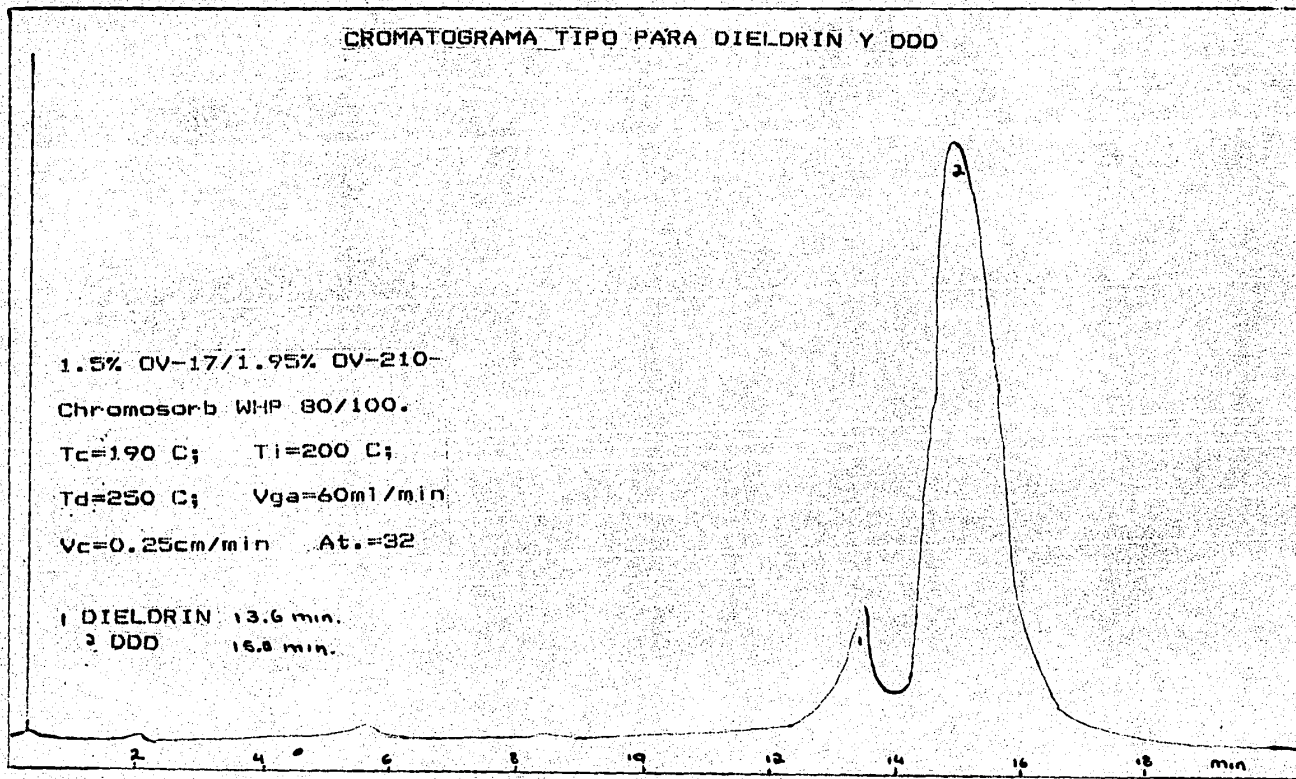
Tc=190 C; Ti=200 C;

Td=250 C; Vga=60ml/min

Vc=0.25cm/min At.=32

1 DIELDRIN 13.6 min.

2 DDD 16.8 min.



## 5. ANALISIS DE RESULTADOS

Tanto para la prueba de recuperación como para la cuantificación de los insecticidas se trabajó con muestras por duplicado.

Como esta técnica es muy sencilla no se presentaron grandes problemas en su ejecución. Con esta técnica, la cantidad de DDT presente en las muestra se determina como DDD ya que durante el tratamiento con la potasa alcohólica hay una hidrólisis del DDT, liberándose HCl.

Para poder realizar la cuantificación de los insecticidas, los 10 ml. de extracto hexánico obtenidos al final del procedimiento se tuvieron que concentrar hasta aproximadamente 1 ml. ya que no se lograba detectar nada a una atenuación de 32 y no se podía disminuir esta porque se obtenían cromatogramas con mucho ruido por lo que se decidió concentrar.

La velocidad del gas acarreador a la que se trabajo no fue la más adecuada para el análisis puesto que se obtuvieron tiempos de retención muy cercanos para los diferentes insecticidas, pero lo suficientemente separados para poderlos identificar y cuantificar.

Observando los resultados del cuadro I se ve que con esta técnica se logran altos porcentajes de recuperación. Se puede afirmar que no hay una diferencia entre los porcentajes de recuperación de los 3 insecticidas probados.

Analizando el cuadro II, se ve que en todas las marcas de

leche analizadas, la cantidad de DDT presente en la muestra es mayor que la del Dieldrin, esto se puede deber a que el tiempo de persistencia en el medio ambiente del DDT es mucho mayor que el del Dieldrin, por lo consiguiente, la acumulación del DDT en los diferentes organismos es mayor en comparación con el Dieldrin y además, la cantidad de DDT que se usa es más grande a la del Dieldrin. La leche marca Lala es la que presenta la mayor contaminación de ambos plaguicidas residuales y además, comparando estos resultados con los reportados en la bibliografía (33) se ve que están muy por arriba de los considerados promedios. La leche marca Conasupo fue la que presentó la menor cantidad de ambos insecticidas y estas están muy por debajo de las reportadas en la cita anterior. En las marcas Boreal y Lar, se encontraron cantidades de DDT muy similares entre sí, en la marca Alpura el resultado es ligeramente superior. En las 3 marcas estos valores se encuentran abajo de los encontrados en México en 1974 (33) pero superiores a los encontrados en Canadá en 1973 (33) y E.U.A. en 1978-79 (30). En cuanto a la cantidades de Dieldrin encontradas en la marca Alpura y Lar tienen valores muy similares pero están ligeramente arriba de los reportados en la cita 33 y muy arriba de los reportados en las citas 20 y 33. En el caso de la leche Boreal este valor se encuentra por debajo de los reportados en México (33) y arriba de los reportados en Canadá y U.S.A. (33).

## 6. CONCLUSIONES

Se puede decir que el método empleado para el análisis de residuos en leche es muy confiable y reproducible.

De acuerdo a los resultados, se puede considerar que aún se siguen utilizando estos insecticidas en México a pesar de su prohibición hace más de 5 años sobre todo en la región de donde proviene la leche marca Lala. Las concentraciones de insecticidas encontradas en esta marca sugieren que estos plaguicidas siguen usándose en grandes cantidades en esa zona, la ingestión de esta leche representa un gran riesgo para la salud del consumidor. En este caso, en lugar de que las cantidades de insecticidas encontradas fueran menores a las encontradas en 1974 (33), como se esperaba, fueron mucho más altas.

En lo que respecta a los resultados obtenidos de DDT en las otras marcas de leche, se puede decir que en los lugares de origen, el uso de este insecticida es casi nulo, su ingestión tiene un mucho menor riesgo para el consumidor y estos valores si descendieron en comparación con los de 1974 tal como se esperaba. En el caso del Dieldrin, se ve que en las zonas de origen de la leche marca Alpura y Lar, el uso de este insecticida no ha disminuido considerablemente ya que hubo un ligero aumento en los valores actuales. En las otras 2 marcas, si se observó la disminución de la concentración, pero no en gran proporción.

Debido a que este producto es de alto consumo y especialmente por niños, las concentraciones encontradas de DDT y



Dieldrin en las marcas de leche analizadas aún presentan un grave peligro para la salud por presentar gran capacidad para acumularse en algunos órganos como el hígado, órgano que utilizó para sus estudios Morayta (28), obteniéndolo concentraciones de DDT y Dieldrin del 0.06-28.92 y 0.01-0.37 ppm respectivamente en cadáveres del area Metropolitana.

En general se puede decir que los niveles de residuos encontrados en la leche aún están muy por encima de los niveles de residuos en leche de los países desarrollados, por lo que se puede concluir que las medidas que se han tomado en México para el no uso de DDT y Dieldrin no han sido lo suficientemente buenas para disminuir las cantidades contaminantes de residuos presentes en los alimentos.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Aguirre, V., Aumentan en El Salvador los danos por contaminación por pesticidas., Excelsior, 13 de Julio de 1986.
- 2.- Albert, L., Residuos de plaguicidas organoclorados en leche materna y riesgo para la salud., BOL. of SANST. PANAM. 91 (1), 15-28 (1981).
- 3.- Albert, L., Reyes, R., Plaguicidas Organoclorados II. Contaminación de algunos quesos mexicanos por plaguicidas organoclorados., REV. SCD. QUI. de MEX. 22 (2), 65-72, (1978).
- 4.- Analytical methods for pesticides., Plantground regulators and food aditives., N.Y. (1967).
- 5.- Blas, L., Química de los insecticidas., Editorial Aguilar., 2 edición (1961).
- 6.- Bordas Costa, E., El empleo de los insecticidas agrícolas y la contaminación en el ambiente rural mexicano., Reunión Nacional sobre Problemas de Contaminación Ambiental., Tomo II, 1111-1117, (1973).
- 7.- Brooks, G. T., Chlorinated Insecticides. Biological and Enviromental Aspects. Vol. II. CRC Press. U.S.A. (1976).
- 8.- Casarett, L. J., Doul, J., Toxicology. The Basic Science of Poisons., McMillan Publishing Co., Inc. U.S.A. (1981).
- 9.- Castellanos Tortolero, E. G., Efectos crónicos de los insecticidas organoclorados y organofosforados en el hombre., Tesis de licenciatura. Fac. Química. U.N.A.M. (1975).

- 10.- Copeland, M. F., Cramner, M. F., Effects of o-p-DDt on the adrenal gland and hepatic microsomal enzyme system in the beagle dog., TOXICOL. APPL. PHARMACOL., 27 (1), 1-10, (1974).
- 11.- Corbett, J. K., Wright, K., Baillite, A. C., The Biochemical Mode of Action of Pesticides., Academic Press, London. 2 edition (1984).
- 12.- Diccionario Enciclopédico Quillet. Tomo V. Ed. Argentina Aristides Quillet S.A. México (1974).
- 13.- Diccionario Enciclopédico Universal. Tomo 4. CREDSA, ediciones y publicaciones. España (1972).
- 14.- Dickes, G. J., Micholas, P. V., Gas Chromatographic in Food Analysis., Butterwrths and Co. (Publishers)., 1 edition, New York (1973).
- 15.- Echegaray Aleman, A., Contaminación del suelo y agua por pesticidas. Reunión Nacional sobre Problemas de Contaminación Ambiental., Tomo II, 1091-1096, (1973).
- 16.- Enciclopèdia Barsa. Tomo 9. Enciclopèdia Britànica Inc. (1974).
- 17.- Ewing, G. W., Metodos Instrumentales de Análisis. McGraw Hill, Mexico. 4 edición (1976).
- 18.- Fabre, R., Thuhaut, R. Toxicologia. Tomo I. Paraninfo S. A. Madrid (1977).
- 19.- Garcia, M. E., Contaminación de suelos por plaguicidas. Reunión Nacional sobre Problemas de Contaminación Ambiental. Tomo II, 1059-1069, (1973).

- 20.- Gartrell, M. J., Craun, J. C., Podrebarac, D. S., Gunderson, E. G., Pesticide selected elements and other chemicals in adult total diet samples. October 1978-September 1979., J. ASSOC. OFF. CHEM. 68 (5), 862-875, (1985).
- 21.- Gunther, F. A., Jeppson, L. R. Insecticidas Modernos y la producción mundial de alimentos. Compañia Editorial Continental S. A. México. (1969).
- 22.- Johnson, R. D., Manske, D. D., New, D. H., Podrebarac, D. S. Pesticide, Metal, and other Chemical Residues in Adult Diet Samples (XIII). August 1976- September 1977., J. ASSOC. OFF. ANAL. CHEM. 67 (1), 154-175, (1984).
- 23.- Kaew, S. et al., Effect of certain halogenated hydrocarbon insecticides on tritium-labeled adenosine cycle 3',5'-monophosphate formation by rat kidney cortex., J. PHARMACOL. EXPHER. 181 (1), 265-275, (1974).
- 24.- Kaufer, M., Como suelen conteminar los alimentos., Cuadernos de Nutrición. 7 (1), 33-37, (1984).
- 25.- Manual de uso de plaguicidas del Departamento de estudios y Análisis de Plaguicidas. Dirección General de Sanidad Vegetal. (1986).
- 26.- Menz, M. et al., Long term exposure of factory workers to dieldrin (DDVR) insecticide., ARCH. ENVIRON. HEALTH. 20 (2), 72-76, (1974).
- 27.- Miller, M. W., Berg, G. G., Chemical fallout. Current Research on Persistent Pesticides. Charles C. Thomas Publisher. U.S.A. (1972).

- 28.- Morayta, C. Determinación de plaguicidas organoclorados en hígado de cadáveres del area metropolitana. Tesis de Licenciatura. Fac. Química. U.N.A.M. (1986).
- 29.- Official Methods os A.O.A.C. 12 edition. (1975).
- 30.- Ottolengh, A. et al., Teratogenic effect of aldrin, dieldrin and endrin in hamsters and mice., TERATOLOGY. 9 (1), 11-16, (1974).
- 31.- Podrebarac, D. S., Pesticide, metal and other chemical residues in adult total diet samples (XIV). October 1977-September 1978., J. ASSOC. OFF. ANAL. CHEM. 67 (1), 176-185, (1984).
- 32.- Reflections on DDT. RI> MED. J. 57 (2), 70-71 (1974).
- 33.- Reyes, R., Análisis de residuos de plaguicidas organoclorados en leche y productos lacteos en México. Tesis de Licenciatura. I.P.N. (1974).
- 34.- Richardson, L. A., Lane, J. R., Peeler, J. T., Campbell, J. I., Simultaneous determination os selected chlorinated insecticides residues in milk., J. DAIRY SCIENCE. 50 (7), 1073-1077, (1967).
- 35.- Santiago Caretta, L. I., Recopilación y estudio químico toxicológico de los insecticidas. Tesis de Licenciatura. Fac. Química. U.N.A.M. (1979).
- 36.- Schafer, M. L., Bush, K. A., Cambel, J. E., Rapid screening method for DDT in milk with gas chromatography. J. DAIRY SCI. 46 (10), 1025-1032, (1963).
- 37.- Suarez Munoz Lerdo, R. Posibilidad de contaminación de sue-

- los por el uso de plaguicidas. Reunión Nacional sobre Problemas de Contaminación Ambiental. Tomo II, 1047-1057, (1973).
- 38.- Tinckell, R. C., Los plaguicidas y el medio ambiente. Reunión Nacional sobre Problemas de Contaminación Ambiental. Tomo II, 1053-1057, (1973).
- 39.- Uribe Velasco, M., Muestreo de productos agrícolas para determinación de residuos de plaguicidas. Reunión Nacional sobre Problemas de Contaminación Ambiental. Tomo II, 1097-1102, (1973).
- 40.- Villalobos Revilla, J. S., Aspectos nocivos de los insecticidas organoclorados sobre el hombre y el ambiente en México. Reunión Nacional sobre Problemas de Contaminación Ambiental. Tomo II, 1083-1090, (1973).
- 41.- West, L. Pesticides as contaminants. ARCH. ENVIRON HEALTH. 9, 626-631, (1964).
- 42.- Young, M. L. et al., Effect of methionine on liver lipid vitamin A and fatty acids in rats fed aminoacid diets containing DDT., NUTR. REP. INT. 9 (1), 1-8, (1974).