



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES  
CAMPUS IZTACALA

**DETERMINACION DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS  
ORGANOCORADOS  
EN LECHE PASTEURIZADA DE VACA DE DIVERSAS ZONAS  
DE LA REPUBLICA MEXICANA**

*BO 1350/97  
Ej. 3*

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**B I O L O G O**

**P R E S E N T A**  
**ROSA MARIA GARCIA HERNANDEZ**

LOS REYES IZTACALA, ESTADO DE MEXICO 1997.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.



ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES IZTACALA  
JEFATURA DE LA CARRERA DE BIOLOGIA

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA

Los Reyes Iztacala, a 10. de abril de 19 97.

APROBACION DE TESIS

LIC. AMERICA LANDA ROMERO  
JEFE DE LA UNIDAD  
DE ADMINISTRACION ESCOLAR.  
P R E S E N T E .

Por medio de la presente manifestamos a Ud. que como Miembros de la Comisión Dictaminadora del trabajo de Tesis del Pasante de Biología:

ROSA MARIA GARCIA HERNANDEZ

titulado:

"Determinación de Residuos de plaguicidas organoclorados  
en leche pasteurizada de vaca de diversas zonas de la  
"República Mexicana".

para obtener el grado de Licenciatura, después de haber sido cuidadosamente revisado y realizadas las correcciones que se consideraron pertinentes, declaramos nuestra aprobación del trabajo escrito, ya que reúne las características, calidad y decoro académico del título al que aspira.

A t e n t a m e n t e  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

BIOL. ANTONIO CISNEROS CISNEROS

BIOL. JOSE LUIS MUÑOZ LOPEZ

BIOL. CESAR MATEO FLORES ORTIZ

M. EN C. IGNACIO PEÑALOSA CASTRO

Q.F.I. RAUL ALFONSO REYES MEJIA

(Nombre completo)

Antonio E. Cisneros

Flores Cobiz Cesar M

Ignacio Peñalosa Castro  
Raul Alfonso Reyes Mejia

(Firma)

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Plaguicidas, sección de Toxicología ambiental del Departamento de Farmacología y Toxicología del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional bajo la asesoría del **Q.F.I. Raúl Alfonso Reyes Mejía** y el **Dr. Arnulfo Albores Medina**.

A lo largo de la vida del hombre Dios en su infinito amor  
va descubriendo los maravillosos  
planes que tiene para él.

Mis pensamientos no son sus pensamientos ni mis caminos sus caminos.

Hoy por fin después de mucho tiempo y de circunstancias varias  
he concluido este trabajo agradeciendo principalmente a Dios  
por darme a conocer a lo largo de él y de toda mi vida  
los maravillosos planes que tuvo, tiene y tendrá,  
para mí desde que me creo ,  
me colocó donde el quiso y me acompaña siempre  
dejandome caer pero ayudandome  
a levantar para luchar por ser mejor cada día.

Este trabajo es una muestra de amor y agradecimiento a ustedes  
mis PADRES

**Filiberto y Lucina**

por haber sentado las bases con innumerables sacrificios  
pero con un testimonio de vida único que me ayudó, ayuda y espero  
por muchos años lo sigan haciendo, para ser lo que soy en el aspecto positivo  
y alentarme para ser mejor cada día.

A quienes de forma maravillosa han sustituido a mis hermanos y me han apoyado  
en las buenas y en las malas, han confiado en mí como muestra de agradecimiento:

**Olga y Marcos, Genoveva y L. Martín, Olivia y Alfredo,  
Ma. Concepción y Raúl, Griselda y José Juan.**

A mis sobrinos deseando sea un estímulo para sus vidas:

**Lupita, Lesby, Sergio, Alfredo, Roberto, Luis, Olga, Marlene  
Cindy, Alfonso, Nayely y Pame.**

A la memoria de dos personas a las que les habría gustado mucho  
compartir este triunfo conmigo

**mi abuelito Reynaldo García Rueda (†)**

**Luis Enrique Chacón L. (†)**

A mis amigos:

**Jorge, Pbro. Juan Morales, Mónica, David, Andrea, Mario, Juanita, Rogelio, José,  
a mis amigos del Seminario Menor y Mayor de la Diócesis de Cuautitlán.  
De manera muy especial al Pbro. Tomás Rosales por sus consejos y apoyo incondicional.**

A mis amigos y compañeros de Cinvestav,  
por su apoyo a lo largo de este trabajo y en la recolección de muestras de leche:

**Biol. Marisela Uribe, M.C. Araceli Hernández, Paty Vazquez,  
Q.B.P Angeles Cardoso, Sandra García,  
Victor Nuñez, M.C. Roberto Rojas, Dr. Arnulfo Albores,  
M.C. Liliana Favari, Dra Betzabeth Quintanilla,  
Q.F.I. Hilda Vargas, Manuel Arceo, Q.F.B. Tere Hernández, Sr. Humberto  
Roberto González, Q.F.B. Maribel.  
Q.F.I. Martha Noyola, M.C. Fernando Siller.**

**Al Q.F.I. Raúl A. Reyes Mejía por su paciencia, apoyo, asesoría,  
y amistad para este trabajo y para conmigo. Gracias.**

En este momento es difícil enumerar todas las personas  
de las que he recibido a lo largo de mi vida algún beneficio  
y principalmente su amistad, personas de mi familia ( mis abuelitos y mis tios)  
mis padrinos, sacerdotes, y amigos no por ello dejan de ser importantes para mí  
y siempre los tendré presentes en mis oraciones,  
Dios que lo sabe todo los premie, y les de el descanso eterno a los que ya han fallecido.  
gracias.

## RESUMEN

Los plaguicidas organoclorados son compuestos que se han usado en México de forma intensiva por alrededor de 30 años, su presencia en suelo, aire y lluvia permite la entrada continua de estos a la cadena alimenticia por medio de los forrajes los cuales son consumidos por el ganado y excretados por este a través de la leche y carne, estos alimentos son ricos en grasa y por lo tanto depósitos importantes de compuestos altamente lipofílicos, hepatotóxicos y neurotóxicos como son los compuestos organoclorados, los productos lácteos son muy importantes para la nutrición humana principalmente la de los niños, ya que la salud del niño depende de la dieta de la madre, México esta constituido por 32 entidades con población aproximada de 90 millones de habitantes en su mayoría niños de ahí la importancia de realizar estudios para evaluar el riesgo a la salud derivada de la exposición a compuestos organoclorados.

Se realizaron determinaciones de plaguicidas organoclorados por cromatografía de gases con detector de captura de electrones, en muestras de leche pasteurizada de vaca de marca comercial de las 32 entidades federativas que comprenden la República Mexicana. Se encontraron los siguientes plaguicidas: HCH- $\alpha$  ( $0.152 \pm 0.125$ ), HCH- $\beta$  ( $0.088 \pm 0.083$ ), HCH- $\gamma$  ( $0.113 \pm 0.179$ ) heptacloro ( $0.037 \pm 0.021$ ), epóxido de heptacloro ( $0.015 \pm 0.017$ ), aldrín ( $0.324 \pm 0.487$ ), hexaclorobenceno ( $0.065 \pm 0.062$ ), p,p'DDE ( $0.324 \pm 0.487$ ), p,p'DDD ( $0.461 \pm 0.385$ ) y p,p'DDT ( $1.076 \pm 1.525$ ). El plaguicida más frecuentemente encontrado fue p,p'-DDE en el 100 % de las muestras. Los resultados indican que a pesar de la restricción implementada por el gobierno hacia estos compuestos para el control de vectores de enfermedades endémicas, estos se siguen usando en algunas zonas de la República Mexicana.



## **I N D I C E**

<b>Lista de abreviaturas</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>2</b>
<b>1.1 Antecedentes generales</b> .....	<b>4</b>
<b>1.2 Estructura química y clasificación de los plaguicidas organoclorados</b> .....	<b>6</b>
1.2.1. Derivados halogenados de hidrocarburos aromáticos.....	6
1.2.1.1 DDT y sus análogos.....	6
1.2.1.2 Hexaclorobenceno (HCB).....	8
1.2.2 Derivados halogenados de hidrocarburos alicíclicos.....	8
1.2.2.1 Lindano.....	8
1.2.3 Derivados halogenados de hidrocarburos ciclodiénicos.....	9
1.2.3.1 Clordano y heptacloro.....	10
1.2.3.2 Aldrín, dieldrín, endrín e isodrín.....	10
1.2.3.3 Endosulfano.....	11
<b>1.3 Introducción y movilidad de los plaguicidas al medio ambiente</b> .....	<b>12</b>
<b>1.4 Toxicología de los plaguicidas organoclorados</b> .....	<b>14</b>
<b>1.5 Leche de vaca</b> .....	<b>16</b>
<b>1.6 Plaguicidas Organoclorados en leche de vaca</b> .....	<b>17</b>
<b>1.7 Objetivos</b> .....	<b>18</b>
1.7.1 Objetivos particulares.....	18
<b>II. Materiales, equipos y métodos</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 Materiales y reactivos</b> .....	<b>19</b>
2.1.1. Reactivos y soluciones.....	19
2.1.2 Material y equipo.....	20
2.1.3. Estándares de plaguicidas organoclorados.....	21
<b>2.2 Métodos</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2.1 Muestreo</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2.2 Procesamiento de las muestras</b> .....	<b>24</b>
2.2.2.1 Extracción.....	24
2.2.2.2 Purificación.....	24
2.2.2.3 Análisis por Cromatografía de gases.....	25
2.2.2.3.1. Análisis cualitativo.....	25
2.2.2.3.1.1 Confirmación por multicolumna.....	26

2.2.2.3.2 Análisis cuantitativo.....	27
2.2.2.4 Análisis estadístico.....	27
2.2.2.5 Control de calidad.....	28
2.2.2.5.1 Análisis en blanco.....	28
2.2.2.5.2 Análisis de recuperación.....	28
2.2.2.5.3 Análisis por duplicado.....	30
2.2.2.5.4 Gráficas de control.....	31
<b>III. Resultados.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 Análisis Cualitativo.....</b>	<b>38</b>
3.1.1. Plaguicidas organoclorados alicíclicos.....	38
3.1.2 Plaguicidas organoclorados ciclodiénicos.....	41
3.1.3 Plaguicidas organoclorados aromáticos.....	41
<b>3.2 Análisis Cuantitativo.....</b>	<b>42</b>
3.2.1. Plaguicidas organoclorados alicíclicos.....	42
3.2.2 Plaguicidas organoclorados ciclodiénicos.....	44
3.2.3 Plaguicidas organoclorados aromáticos.....	47
<b>IV. Discusión.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1 Analisis cualitativo.....</b>	<b>50</b>
<b>4.2 Analisis cuantitativo.....</b>	<b>52</b>
4.2.1. Plaguicidas organoclorados alicíclicos.....	53
4.2.2 Plaguicidas organoclorados ciclodiénicos.....	56
4.2.3 Plaguicidas organoclorados aromáticos.....	56
<b>4.3 Comparación con estudios realizados en México.....</b>	<b>64</b>
<b>4.4 Comparación con estudios realizados en países subdesarrollados.....</b>	<b>69</b>
<b>4.5 Comparación con estudios realizados en países desarrollados.....</b>	<b>71</b>
<b>4.6 Ingestas diarias aceptables e ingestas diarias calculadas.....</b>	<b>73</b>
<b>V. Conclusiones.....</b>	<b>74</b>
<b>VI. Bibliografía.....</b>	<b>75</b>
<b>Apéndice.....</b>	<b>80</b>

### Lista de Abreviaturas

- p,p'-DDT** Diclorodifeniltricloroetano  
**p,p'-DDE** Diclorodifenildicloroetileno  
**p,p'-DDD** Diclorodifenildicloroetano  
**HCB** Hexaclorobenceno  
**HCH** Hexaclorociclohexano  
**HCH- $\gamma$**  Hexaclorociclohexano gamma  
**HCH- $\beta$**  Hexaclorociclohexano beta  
**HCH- $\alpha$**  Hexaclorociclohexano alfa  
**Hepta + Epóx Hept.** Suma Heptacloro + Epóxido de Heptacloro  
**Aldrín / Dieldrín** Relación aldrín, dieldrín.  
**ug/g** microgramos por gramo  
**G.P.** grado plaguicida

## **I INTRODUCCION.**

El uso de plaguicidas para controlar diversos vectores de enfermedades endémicas o para aumentar la producción agrícola, así como la falta de reglamentación precisa para su aplicación han contribuido enormemente al aumento de la contaminación en el ambiente. De acuerdo con la información que existe en México, los principales contaminantes de origen ambiental en los alimentos son los plaguicidas organoclorados y sus metabolitos. (Albert. 1987).

La importancia de estos compuestos contaminantes se debe al amplio uso que se le ha dado en el país tanto con fines agrícolas como de salud pública desde hace cuarenta años. Durante la década pasada se tenía registro de uso y fabricación de organoclorados como: DDT (Dicloro difenil tricloro etano, aprox 4,000 ton/año), HCH- $\gamma$  (Hexaclorociclohexano-gamma aprox 2,000 ton/año), Toxafeno (2,000 ton/año), Endrín (aprox 400 ton/año), además también se emplearon cantidades menores de heptacloro, clordano, clorobencilato y endosulfano. (Mena y Loera. 1986). En los últimos años se han usado aldrín, dieldrín, clordimeform (galecrón) y otros productos.

La mayor parte de estos plaguicidas se empleó en las zonas aldoneras; sin embargo, debe mencionarse que, debido al uso excesivo de plaguicidas en dichas zonas las plagas desarrollaron resistencia a estos productos, por lo que en varias de ellas fue necesario cambiar de cultivo por ser ya imposible o incosteable el control por métodos químicos de las plagas, y en la actualidad, se dedican principalmente a los cultivos que sirven como forraje, por ejemplo: alfalfa, sorgo y soya. Es evidente que esta práctica da lugar a que los residuos de plaguicidas presentes en el suelo entren continuamente a la cadena alimenticia a través de los forrajes los que al ser consumidos por el ganado son excretados por este a través de la leche y carne, estos alimentos ricos en grasa son importantes para la nutrición humana principalmente la de los niños, ya que la salud del niño depende de la dieta de la madre (Knipling y Westlake, 1966; Kenaga, 1972; Moore and Bruce, et al 1973; Wedberg, et al. 1978; Frank, et al. 1977; Fytianos, et al. 1985; Saxena, 1982; Hernández, et al 1992 y 1994).

Los plaguicidas organoclorados son hepatotóxicos y neurotóxicos para los animales superiores. Su toxicidad depende de diversos factores entre los que se encuentran el tiempo que dure la exposición la cantidad ingerida y el metabolismo característico del plaguicida en cada especie, también influye la edad, el sexo y las condiciones generales de salud del animal. (Matsumura, 1975 ).

Por lo anterior es importante llevar a cabo estudios en la República Mexicana que nos indiquen las zonas que presentan altas concentraciones de residuos de plaguicidas, así como el tipo de plaguicidas usado, ya que la exposición a estos compuestos puede tener efectos graves en la salud de la población.

## 1.1. ANTECEDENTES GENERALES.

Actualmente, uno de los problemas que tienen más impacto sobre la calidad de vida del hombre es la contaminación debida al uso desmesurado de los plaguicidas.

Los principales plaguicidas químicos que se emplearon en la antigüedad fueron productos naturales, tales como aceites del petróleo y extractos de plantas. La nicotina se utilizó a partir de 1775 y durante muchos años su uso como un cocimiento del tabaco, para la destrucción de los áfidos. En 1856 se desarrolló el verde de París, que es una mezcla de arsenato y acetato cúpricos, que se utilizó en el control del escarabajo de la papa y en 1882 se empezó a usar la mezcla de Burdeos (caldo bordelés) que se preparó a base de sulfatos tetracúprico y pentacúprico, para el control del moho felpudo. (Muirhead-Thompson, 1971; Eto, 1976; Matsumura, 1975; Metcalf, 1971).

En 1874, Zeidler sintetizó el DDT (1,1,1-tricloro 2,2-bis-(*p,p'*-clorofenil etano) pero sus propiedades insecticidas fueron descubiertas hasta 1939 por Müller, en Suiza. El DDT se aplicaba en grandes extensiones, en diversas partes del mundo, para eliminar una gran variedad de insectos, por ejemplo el mosquito (*Anopheles*), vector de la malaria. Al mismo tiempo, se sintetizó el DFDT o Gix, que fue utilizado con éxito por el ejército alemán durante la Segunda Guerra Mundial, para protección de áreas militares y personales contra vectores de enfermedades como malaria y tifo. (Melnikov, 1971). El uso del DDT revolucionó el control de plagas por su bajo precio y su utilidad en el control de los vectores de enfermedades endémicas tales como la malaria y la fiebre amarilla. Inmediatamente después se sintetizaron otros plaguicidas organoclorados como toxafeno, clordano, aldrín, dieldrín y hexacloro ciclohexano el cual se usa como aditivo en las semillas para evitar el crecimiento de hongos debido a la humedad, en el control de varios insectos dañinos, de plagas de plantas y de parásitos de animales.

La segunda introducción masiva de plaguicidas sintéticos fue iniciada por Gerhard Schrader, con el desarrollo de los plaguicidas organofosforados.

Actualmente se usan más de 140 de estos compuestos para el control de insectos. Los más comunes son paratión, systox, malatión, EPN, diazinon y DDVP (vapon). (Metcalf, 1971 y Eto, 1976). Los plaguicidas sintéticos de introducción más reciente son los carbamatos y piretroides.

En el cuadro I se muestra la cronología del uso de plaguicidas.

**Cuadro I.** Historia de los plaguicidas. (Albert.L.A.1990).

Año	Plaguicida	Lugar	Observaciones	
400a.C	Flores de piretro	Persia	Era de los productos naturales	
800 d.C	Azufre	Europa		
900	Arsenitos	China		
1690	Tabaco	Europa		
1787	Jabón	Europa		
1800	Piretrinas	Cáucaso		
1845	Fósforo	Alemania		
1848	Raiz de Derris	Malasia		
1825	Hexaclorociclohexano	Inglaterra		Era de los fumigantes y de los derivados del petróleo
1845	Disulfuro de carbono	Francia		
1854	Cloruro de sodio	Alemania		
1867	Verde de Paris	E.U.A.		
1868	Derivados del petróleo	E.U.A.		
1874	DDT(síntesis)	Alemania		
1877	HCN(fungicida)	Alemania		
1880	Cal-azufre	E.U.A.		
1883	Mezcla de Burdeos	Francia		
1886	Resinas de pino	Francia		
1892	Arseniato de plomo	E.U.A.		
1918	Cloropicrina	Francia		
1932	Bromuro de metilo	Francia	Era de los productos sintéticos	
1925	Dinitroderivados	E.U.A.		
1932	Tiocianatos	E.U.A.		
1939	DDT(uso)	Suiza		
1941	2,4-D(síntesis)	E.U.A.		
1944	Paratión	Alemania		
1940-50	Ciclodiénicos	E.U.A. y Alemania		
1947	Piretroides (síntesis)	Inglaterra		
1950	Carbamatos	Suiza		
1952	EPN	Francia		
1958	Malatión	Alemania		
1965	Paraquat	Inglaterra		
1967	Carbaryl	E.U.A.		
	Hormonas y feromonas	E.U.A.		

## 1.2 ESTRUCTURA QUIMICA Y CLASIFICACION DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS.

Entre los compuestos con acción plaguicida se pueden mencionar los siguientes tipos generales:

1. Derivados halogenados de los hidrocarburos aromáticos.
2. Derivados halogenados de los hidrocarburos alicíclicos
3. Derivados halogenados de los hidrocarburos ciclodiénicos
4. Hidrocarburos de tipo alifático
5. Compuestos nitrogenados
6. Derivados de urea y tiourea
7. Compuestos organofosforados

El presente estudio se dedicará exclusivamente al estudio de los plaguicidas organoclorados de tipo alicíclico, aromático y compuestos ciclodiénicos ya que estos son importantes por los volúmenes en que se emplean, por su gran efecto tóxico a largo plazo y su capacidad bioacumulativa. En el apéndice I, se muestra la estructura de los plaguicidas organoclorados.

### 1.2.1 Derivados Halogenados De Hidrocarburos Aromáticos.

#### 1.2.1.1 DDT y sus análogos.

El DDT grado técnico es una mezcla compleja de compuestos cuyos nombres y proporciones se presentan en el cuadro II.

**Cuadro II.** Componentes del DDT grado técnico.

Componentes del DDT grado técnico	Contenido%
1,1,1-Tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano.	72.7
1,1,1-Tricloro-2-(o-clorofenil)-2-(p-clorofenil)etano.	11.9
1,1,1-Tricloro-2,2-bis(o-clorofenil)etano	0.011
1,1,-Dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano	0.17
p,p'-diclorofenilsulfona	0.034
o-Clorofeniltriclorometilcarbinol-p-clorobencenosulfonato	0.57
p-clorofenilcloroacetamida	0.006



El DDT y sus análogos han ocupado por mucho tiempo el primer lugar mundial en la escala de producción y uso entre los agentes químicos para el control de los insectos. De todos los compuestos que se encuentran en el DDT grado técnico sólo el isómero (*p, p'*), tiene propiedades insecticidas, habiéndose demostrado que los átomos de cloro en las posiciones *p*, y *p'* proveen la estabilidad del DDT, ya que los compuestos análogos que no tienen átomos de cloro en estas posiciones se degradan rápidamente para producir fenol y ácido benzoico. De la misma forma, la sustitución de cloros por grupos voluminosos, tales como alcoxi y tioalquilo, aumentan la probabilidad de biodegradación. Tomando como unidad la actividad del isómero *p,p'*, en el cuadro III, se muestran las toxicidades relativas de los otros compuestos que forman el DDT grado técnico.

**Cuadro III.** Toxicidad de los isómeros del DDT

Isómero	Toxicidad relativa
<i>p,p'</i>	1
<i>o,o'</i>	0.04
<i>o,m'</i>	0.015
<i>o,p'</i>	0.018
<i>m,p'</i>	0.9

El DDT es muy estable química y bioquímicamente excepto en presencia de álcali fuerte el cual quita cloros para formar diclorodifenildicloroetileno, conocido como DDE, que es el principal metabolito y producto de degradación del DDT, no es tóxico para los insectos, pero sí para animales superiores donde se acumula en la grasa y además es muy persistente. El DDE no se produce industrialmente y todo el que se encuentra en la naturaleza es producto de la descomposición del DDT.

Otro de los metabolitos del DDT es el diclorodifeniletano (TDE o DDD) tiene propiedades insecticidas que se han utilizado para el control de algunas plagas de insectos pero es de baja toxicidad para vertebrados.

### 1.2.1.2 Hexaclorobenceno (HCB).

El hexaclorobenceno es un compuesto aromático que se forma por la adición de 6 átomos de cloro al anillo de benceno, es sólido cristalino de color blanco a temperatura ambiente, no se encuentra en forma natural, ha sido ampliamente usado desde 1965, para la elaboración de pirotecnia, municiones y caucho sintético. Mucho del hexaclorobenceno que se produce es producto secundario de la manufactura de disolventes clorados como: tetracloruro de carbono, percloroetileno, tricloroetileno y bencenos clorados, también se ha encontrado como contaminante de otros fungicidas como quintozeno (penta cloro nitrobenzono) y el herbicida dactal (1,4, ácido benceno dicarboxílico, 2,3,4,5,6-tetra cloro dimetilester). Estas dos son las fuentes principales de la mayoría de la exposición humana a HCB, además cantidades traza se forman durante procesos de combustión semejantes a la incineración de basura. (EPA 1986). En Estados Unidos se canceló su uso como plaguicida en 1985 y en México aún no se ha restringido. En el suelo su vida media es de aproximadamente de 8 años, alimentos de consumo humano y leche materna, presentan este plaguicida. Debido a su alto grado de toxicidad, hexaclorobenceno es el responsable de la porfiria cutánea en el hombre. (U.S. Department of Health and Human Services 1995)

### 1.2.2. Derivados Halogenados De Hidrocarburos Alicíclicos

#### 1.2.2.1 Lindano.

El compuesto representativo de este grupo es el 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano (HCH), del cual se conocen ocho estereoisómeros, cuyas propiedades se muestran en el cuadro IV.

**Cuadro IV.** Propiedades de los isómeros del hexaclorociclohexano.

Isómeros del Hexaclorociclohexano.			
Isómero	Punto de Fusión	%*	Toxicidad**.
$\gamma$ (aaaeee)	112 °C	10-18	1
$\alpha$ (aaeeee)	157 °C	55-70	1/500 a 1/1000
$\beta$ (eeeeee)	309 °C	5-14	No comprobada.
$\delta$ (aceeee)	138 °C	6-8	1/5000 a 1/10000
$\epsilon$ (aceeee)	219 °C	3-4	No comprobada
$\eta$ (aeaaee)	90 °C	Trazas	No comprobada

\* Concentración % en el hexaclorociclohexano grado técnico.

\*\* Toxicidad aguda para los insectos relativa a la del isómero  $\gamma$ .

El Hexaclorociclohexano fue sintetizado en 1825 por Michael Faraday, pero no reconoció sus propiedades insecticidas.

En 1912 Van der Linden descubrió cuatro de sus isómeros.

En 1942 Dupire y Raucourt en Francia y Slade en Inglaterra descubrieron sus propiedades insecticidas.

Un grupo británico aisló el isómero  $\gamma$  y lo denominó Lindano en honor de Vander Linden.

Los isómeros de HCH son relativamente estables a la luz, alta temperatura, pero no a los álcalis, en presencia de ellos se descomponen para dar principalmente 1,2,4-triclorobenceno y 3 moléculas de ácido clorhídrico. Se conocen 8 estereoisómeros pero solo uno, el gamma es un insecticida activo, la causa de esta diferencia no se ha encontrado hasta la fecha.

El uso del lindano como plaguicida ha sido de gran difusión debido a que es barato, tiene un gran rango de acción como plaguicida y no presenta olor. En México, el HCH- $\gamma$  en cuanto a su producción y uso, es el segundo plaguicida organoclorado en orden de importancia, su producción en 1973 fue de 3634 toneladas. A partir de 1991 el uso del Lindano se ha restringido sólo a campañas sanitarias para el control de vectores de enfermedades endémicas. (Diario Oficial de la Federación, 1991.)

El HCH- $\gamma$ , lindano se utiliza como conservador en las semillas, para evitar el crecimiento de hongos debido a la humedad, en el control de varios insectos dañinos, de plantas y de parásitos de animales. El uso de este compuesto en la agricultura se ha limitado por haberse demostrado que se acumula en los tejidos de animales y, además, porque puede acumularse en la leche y la carne.

(Melnikov, 1971 )

### **1.2.3. Derivados Halogenados De Hidrocarburos Ciclodiénicos**

Los compuestos ciclodiénicos son un grupo colectivo de hidrocarburos cíclicos sintéticos. Consta de insecticidas importantes como el clordano, heptacloro, aldrín, dieldrín, endrín, isodrín y endosulfano.

Los insecticidas ciclodiénicos son derivados polihalogenados de hidrocarburos con estructuras endometilénicas puenteadas y se preparan por la reacción de Diels - Alder.

El desarrollo de estos insecticidas comenzó a partir de la síntesis del clordeno en 1945, por Hylman.

#### **1.2.3.1 Clordano y heptacloro.**

El clordano (1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 8-octacloro-, 3a, 4, 7, 7a-tetrahidro- 4, 7,-metano-indeno) y el heptacloro (1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-heptacloro-3a, 4, 7, 7a,-tetrahidro-4, 7,-metano indeno) se obtienen por el tratamiento de clordeno con cloruro de tionilo ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ). Por esta reacción se obtiene el 60 % de los isómeros  $\alpha$  (cis) y  $\beta$  (trans) del clordano y cantidades variables del heptacloro.

El clordano fue el primer insecticida de la serie de los ciclodiénicos que se usó en la agricultura y en la industria.

Los residuos de heptacloro en plantas y tejidos animales se convierten lentamente a epóxido de heptacloro que es más tóxico y persistente que su precursor.

#### **1.2.3.2 Aldrín, dieldrín, endrín e isodrín.**

Por la reacción de Diels-Alder del hexaclorociclopentadieno con el bicicloheptadieno se forma el 1, 2, 3, 4, 10, 10, -hexacloro-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-hexahidro- 1, 4 -exo, endo- 5, 8-dimetano naftaleno, que se conoce comunmente como aldrín.

El aldrín, grado técnico es una masa café que contiene 82% del isómero endo-exo, 12-13 % de compuestos análogos y cerca del 5% de otros compuestos. Se aplica en los cultivos de vegetales, frutas y algodón, además en el tratamiento de las semillas.

El aldrín es químicamente estable, pero en presencia de peróxidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ácido peracético y otros perácidos orgánicos), se transforma para dar dieldrín ó 1, 2, 3, 4, 10, 10a- hexacloro- 6, 7-epoxi, 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a- octahidro- endo- 1, 4 -exo -5,8- dimetano-naftaleno. La formación de dieldrín a partir de aldrín ocurre, además, en los suelos, las plantas, los insectos y los vertebrados. El dieldrín se usa para el combate de muchas plagas de vegetales, en la desinfección de semillas, junto con fungicidas y DDT, etc., es altamente tóxico para el hombre y los animales domésticos.

El isomero endo-endo del dieldrín es el endrín, 1, 2, 3, 4, 10, 10, hexacloro 6,7,-epoxi-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahidro- 1, 4, -endo, endo-5,8-dimetanonaftaleno tiene un diferente arreglo de los anillos. El endrín se utiliza especialmente para el control de larvas de lepidópteros que atacan el algodón.

El endrín se obtiene por oxidación del isodrin con  $H_2O_2$  en presencia de ácido acético, a muy baja temperatura, el isodrin no es utilizado en la agricultura, sólo se utiliza para la producción del endrín. El endrín sobrepasa en toxicidad a los demás compuestos ciclodienicos y es altamente peligroso para el hombre, los animales domésticos y los insectos.

El isomero endo-endo del aldrin se conoce como isodrin, 1,2,3,4,10,10,-Hexaclaro,-1,4,4a,5,8,8a,-Hexahidro,endo-1,4-endo-5,8-dimetano-naftaleno.

### **1.2.3.3 Endosulfano.**

El endosulfano (1, 2, 3, 4, 7, 7,-hexaclarobiciclo [2.2.1] hepteno-2,5,6-bis(metileno) sulfito, insecticida y acaricida, es una mezcla de dos isómeros  $\alpha$  (cis) y el  $\beta$  (trans), la proporción de estos dos isómeros en el producto grado técnico es 4:1, el isómero  $\alpha$  se convierte rápidamente al isómero  $\beta$  que es el más estable. A altas temperaturas, ambos isómeros se oxidan lentamente en el aire para dar sulfato de endosulfano. Esta oxidación también ocurre en sistemas biológicos.

### 1.3 INTRODUCCION DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS AL MEDIO AMBIENTE.

Los residuos de plaguicidas en los alimentos se pueden originar por contaminación accidental a través de desechos industriales, fabricación de plaguicidas, desechos de la industria alimentaria, corrientes de aire, lluvia, nevadas, animales muertos y heces de animales o de forma intencional a través de animales, cultivos, agua (control de mosquitos) y uso doméstico.

De forma directa por la acción del viento a través de la fumigación, los plaguicidas que se esparsen en los campos de cultivo, se adhieren a las partículas del suelo, a las plantas en crecimiento, a los granos y frutos productos de ellas, estas sustancias, son ingeridas por organismos animales los cuales las almacenan en el tejido graso, más tarde éstos serán ingeridos por el hombre por medio de la leche y la carne del ganado vacuno, y excretados a su vez por las mujeres después del embarazo a través de la lactancia en la leche cuyo producto juega un papel muy importante en la nutrición humana. (Edward, 1975, Hernández, et al 1992, 1994, González, 1991).

Los productos de degradación de algunos compuestos organoclorados muchas veces presentan una tendencia a la bioconcentración y resistencia a la degradación, así como una toxicidad mayor que los compuestos originales, como es el caso de dieldrín y el epóxido de heptacloro que son productos de degradación de compuestos como aldrín y heptacloro. Aldrín y dieldrín son carcinógenos potenciales (IARC 1979), se ha asociado la hiporeflexia en niños con niveles de p,p' DDE menores a 4mg/kg en grasa de leche materna, (Rogan; Gladen, et al 1986), el DDT ocasiona adelgazamiento del cascarón en huevos de aves ( Chang y Stockstad 1975), y lindano produce tumores en hígado de ratón ( IARC 1979)

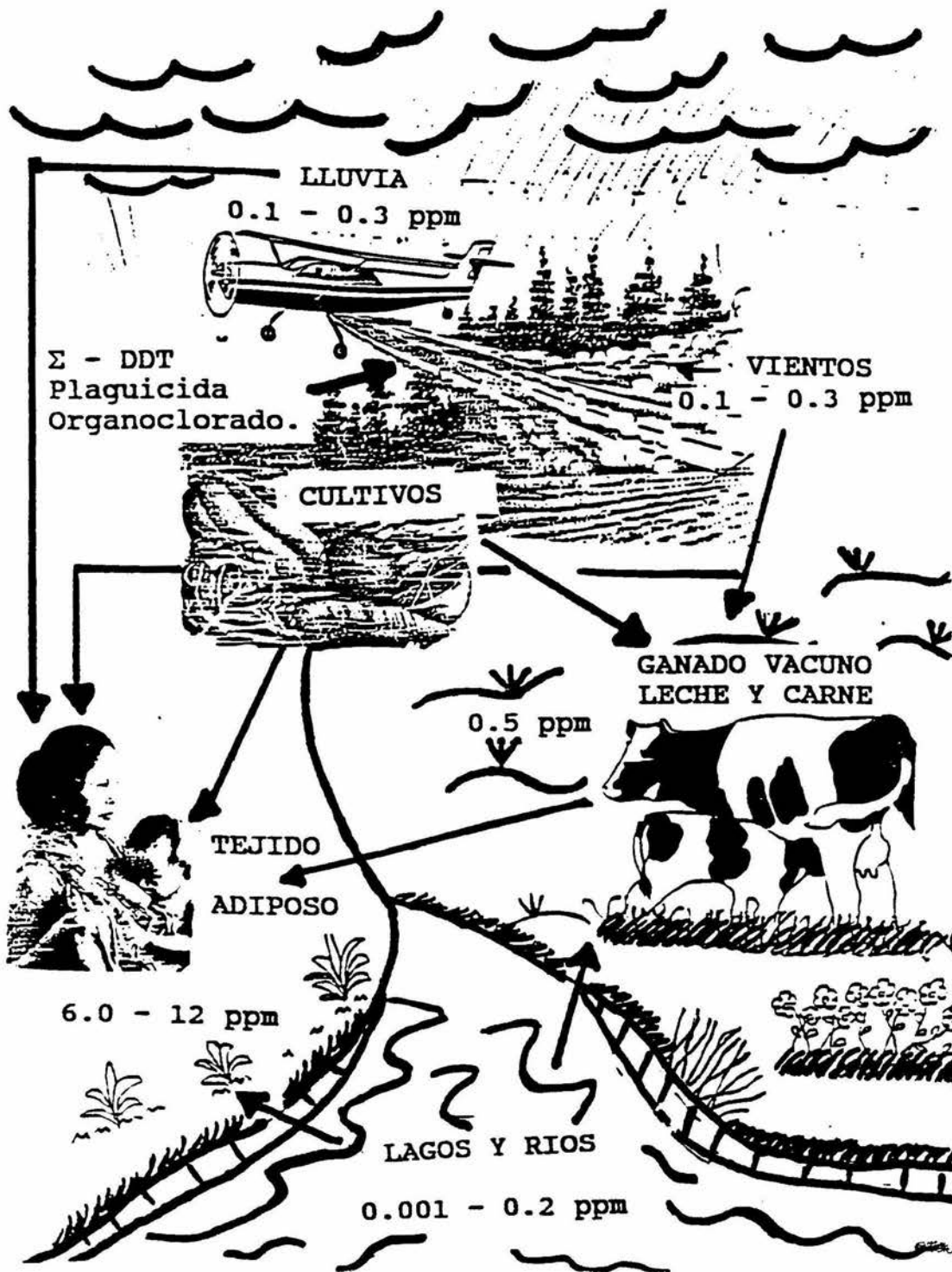


FIG. I. Distribución y concentración de la  $\Sigma$ -DDT a lo largo de la cadena trófica.

(Albert.L.A.1990).

## 1.4 TOXICOLOGIA DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS

Toda la investigación, acerca de la toxicidad de los plaguicidas organoclorados se ha enfocado al estudio de los efectos adversos de estos sobre los sistemas biológicos. Estas investigaciones han sido dirigidas hacia la toxicidad general que causa la exposición aguda o crónica, a los cambios patológicos que pueden ocasionar y a los problemas relacionados con la persistencia de sus residuos en los suelos, las plantas y los tejidos animales.

Existen dos tipos de intoxicación en relación al tiempo y se les conoce como intoxicación aguda e intoxicación crónica.

La intoxicación crónica se manifiesta a largo plazo debida al contacto continuo con compuestos químicos en concentración no letal cuando estos se encuentran en el aire, el agua, los alimentos, etc. Estos residuos, al penetrar el organismo se acumulan continuamente hasta llegar a una concentración determinada, en la cual empiezan a causar diversos trastornos de tipo tóxico.

La intoxicación aguda se manifiesta poco tiempo después de que el organismo estuvo en contacto con el compuesto tóxico en concentración cercana a la letal. Por lo general, se debe al consumo de compuestos químicos por error y suele clasificarse como accidental, ocupacional o intencional.

En la intoxicación aguda, si los compuestos químicos se eliminan del organismo, lo hacen en un tiempo relativamente corto, sin llegar a formar metabolitos persistentes. Esto ocurre con los insecticidas derivados del ácido fosfórico, por ejemplo: paratión, malatión, etc.

En cambio, en la intoxicación crónica por plaguicidas se presenta acumulación de residuos de estas sustancias y de sus metabolitos, los que pueden provocar, a largo plazo, alteraciones diversas en el organismo cuya causa es difícil determinar. Esto ocurre con el DDT, dieldrín, HCH, etc, ya que como resultado de su persistencia, estos compuestos están presentes en el suelo, el agua, las plantas, el aire y los animales y, como consecuencia de lo anterior, en la cadena alimenticia.

Como ya se mencionó, el problema de mayor gravedad ocasionado por el uso de los plaguicidas organoclorados es, principalmente, su toxicidad crónica y su tendencia a la bioconcentración, que se manifiesta a través de toda la cadena ecológica, en las especies que son más susceptibles a ellos.



Los insecticidas organoclorados son hepatotóxicos y neurotóxicos, aunque dan lugar a una sintomatología poco específica en las especies superiores.

Todos se absorben por la piel, algunos, mediante su metabolismo, se convierten en compuestos más tóxicos, por ejemplo: el aldrín que se convierte a un metabolito más tóxico, el dieldrín, y el heptacloro que se transforma en epóxido de heptacloro, otros como el 2,4,5-T y los bifenilos policlorados (PCB'S) pueden contener impurezas que son aún más tóxicas.

Todos ellos presentan efectos endocrinos, (Gould, 1966; Kay, 1973; Menzie, 1969). Pruebas de exposición crónica realizada en animales de laboratorio han demostrado la presencia de infiltración grasa en el hígado, incluyendo hipertrofia centrolobular y marginación de gránulos citoplásmicos y liposporas, formados por la proliferación del retículo endoplasmico liso. A dosis mayores, se presenta la necrosis del hígado. Aunque estos daños no han podido demostrarse en primates superiores ni en el hombre, existen datos que sugieren una relación casual entre el cáncer del hígado y la acumulación de plaguicidas en él (Rudowski, 1973).

Se han llevado a cabo investigaciones en poblaciones ocupacionalmente expuestas a DDT y se ha sugerido que DDT juega un papel importante en el desarrollo del cáncer mamario en mujeres (Wolf, et al 1993), cancer pancreático (Garabrant, et al 1992) y leucemias (Faustini and Forastiere, 1993) así como también produce alteraciones en la función reproductiva, como disminución en la cuenta de espermatozoides (Bercovici, and Wassermann M, 1983), incremento en la frecuencia de nacimientos antes de termino (Saxena et al ,1981 y Wassermann et al, 1982) y disminución del periodo de lactancia o duración de la lactancia (Gladen, Rogan, 1995).

Otros ejemplos de daños son los cambios en el metabolismo del calcio y en el metabolismo de las hormonas sexuales de las aves. (Zweig, 1973; Gould, 1966, Kay, 1973) Estos transtornos se manifiestan como baja en la producción de huevos, disminución en el nacimiento de aves debido a la cáscara delgada de los huevos, y baja viabilidad de los neonatos. Todas estas alteraciones inciden en la cadena ecológica de los organismos vivientes, ya que unas especies son más susceptibles que otras y unas dependen de otras para su subsistencia.

Con respecto a los daños observados en seres humanos, se ha presentado actividad neurotóxica en trabajadores que aplicaban dieldrín en los trópicos para el control de insectos vectores. Estos trabajadores presentaron, incluso, anormalidades encefalo- gráficas. (Kay, 1973).

## 1.5 LECHE DE VACA.

Los componentes más importantes de la leche de vaca son: 87.5 % de agua, 3.8 % de grasa (principalmente triglicéridos), 3.2 % de proteínas, 4.8 % de carbohidratos, 0.7 % de minerales, 0.1 % o partes por billón de ácidos grasos, aminoácidos, ésteres fosfóricos de azúcares, peptonas, bases nitrogenadas, gases y otros compuestos volátiles.

La leche se puede procesar para que sea consumida en forma de leche fluida entera, comúnmente se pasteuriza y se homogeniza, y su composición cuando se pone en venta difiere muy poco de la que tenía en la vaca cuando sale de la ubre. Asimismo, la leche original se puede modificar mediante la condensación, la deshidratación, la añadidura de sabores, el fortalecimiento, la desmineralización y por otros tratamientos. De la producción nacional de leche fluida en México, se estima que el 47.5 % se destina al consumo directo de leche cruda, el 22.8 % a la pasteurización y el 29.7 % a la industria de derivados lácteos. La situación hasta 1994 indicaba que las principales cuencas lecheras se encontraban localizadas en los estados de Jalisco, Veracruz, Guanajuato, Chihuahua, y Coahuila y Durango.(SARH, 1994.).

Por lo que se refiere a la rama de pasteurización, el número de plantas se ha reducido de manera importante durante la última década. Así, mientras que en 1980 existían 116 empresas dedicadas a la pasteurización, se estima que su número es de alrededor de 90 plantas, con una capacidad instalada total de aproximadamente 6.7 millones de litros diarios. Las plantas pasteurizadoras se encuentran distribuidas en todo el país, con excepción de cuatro entidades federativas (Oaxaca, Chiapas, Campeche y Yucatán). Un factor muy importante que ha limitado la expansión de esta rama es el elevado consumo de leche cruda o no procesada, por parte de la población en general y el hecho de que en la pasteurización únicamente se emplea leche fluida, diferencia de otras ramas del sector que han podido complementar sus necesidades de materia prima con leche en polvo importada.

## 1.6 PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS EN LECHE DE VACA.

Los compuestos que se han identificado más frecuentemente en la leche y los productos lácteos son el *p,p'*-DDT y sus metabolitos *p,p'*-DDE y *p,p'*-DDD; el lindano y sus isómeros, epóxido de heptacloro, así como el hexaclorobenceno. (Lloyd, 1965, Fries y Marrow G, 1976).

Se han llevado a cabo numerosos estudios sobre la contaminación provocada por los residuos de plaguicidas organoclorados en el aire, el agua, los alimentos, el tejido adiposo humano, pero se conoce poco acerca de la contaminación de estos residuos en leche de vaca y leche humana. Las investigaciones que se han realizado en leche de vaca en países como Egipto, U.S.A, Israel, la India y España (Dogheim, 1988, 1991; Fries y Marrow, 1976; Duggan, 1967; Sitarska, 1991; Moore, 1973; Riva y Anadon, 1991; Pines y Cucos, 1984, 1988; Downey, Flynn, et al 1975; Hernández, Fernández et al 1992, 1994; González, Fernández, et al 1991) han revelado la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados como: DDT y sus metabolitos, aldrín, dieldrín, heptacloro, epóxido de heptacloro, hexaclorobenceno, lindano, entre los residuos más frecuentemente detectados. No obstante, al comparar los límites prácticos máximos establecidos por asociaciones internacionales como FAO/OMS, FDA y EEC así como resultados de estudios llevados a cabo en países desarrollados, con los valores registrados en los escasos trabajos realizados en México. (Albert et al 1975, 1981, 1982, 1986) se observa que los valores correspondientes a las leches mexicanas son mayores que los reportados en estos países, esto se puede atribuir a que en México no existen reglamentos adecuados para la utilización de estas sustancias y los que existen, como una medida implementada por el gobierno en 1991 en donde se restringe el uso de *p,p'*-DDT, HCH- $\gamma$  y heptacloro sólo a campañas de salud pública no se aplica de manera efectiva, además faltan programas que informen al agricultor sobre los problemas que pueden derivarse del uso excesivo de estos compuestos.

En el ganado bovino la leche es la mayor ruta de eliminación de plaguicidas organoclorados, además la leche de vaca juega un papel central en la nutrición humana principalmente la de los niños ya que la salud del niño depende de la dieta implementada por la madre, y además la leche posee propiedades altamente lipofílicas. (Wedberg et al. 1978; Frank et al. 1979; Fytianos et al. 1985, Saxena, 1982).

## **1.7 OBJETIVO GENERAL.**

Analizar las concentraciones de residuos de plaguicidas organoclorados en leches de vaca de diversas pasteurizadoras del país.

### **1.7.1 Objetivos particulares.**

Conocer el perfil de distribución de los plaguicidas organoclorados en los estados que componen el país.

Comparar los niveles de concentración de los diversos plaguicidas organoclorados y correlacionarlos con las actividades agropecuarias en las zonas de estudio.

## II. MATERIALES, EQUIPO Y MÉTODOS.

### 2.1 Material y reactivos.

#### 2.1.1. Reactivos y soluciones.

- \* Acido sulfúrico concentrado (Técnico).
- \* Dicromato de potasio (J.T. Baker )
- \* Tritón X 100 ( t- Octylfenoxi polietoxietanol ) (Sigma)
- \* Permanganato de potasio (J.T. Baker )
- \* Sulfato de sodio anhidro granular, activado (J.T. Baker)
- \* Florisil, malla 60 / 100, G.P. activado (Sigma)
- \* Acetona grado plaguicida (G.P.) (Baxter)
- \* Hexano grado plaguicida (G.P.) (Baxter)
- \* Iso-Octano grado plaguicida (G.P) (Baxter)
- \* Metanol grado plaguicida (G.P) (Baxter)
- \* Agua purificada grado plaguicida. (G.P)
- \* Polifosfato de sodio (Aldrich)
- \* Tolueno (Baxter)
- \* Extrán (Detergente neutro)

#### \* Mezcla sulfocrómica.

90g de dicromato de potasio (  $K_2Cr_2O_7$  ), en 6 Litros de ácido sulfúrico concentrado (  $H_2SO_4$  ).

#### \* Solución BD-1.

70g de polifosfato de sodio (  $NaPO_3$  )<sub>n</sub>, y 30g de Tritón X-100 llenados a un litro con agua purificada

### 2.1.2 Material y equipo.

\* Cromatografos de gases con detector de captura de electrones ( $^{63}\text{Ni}$ ) con columna de vidrio, 6 ft, 2 mm de diametro interno y 1/4 in de diametro externo.

\* **Hewlett - Packard 5710 - A**

Fase estacionaria OV 101 5 %

Soporte sólido Chromosorb WHP malla 100-120

**Condiciones de operación :**

Temperatura de la columna: 180°C

Temperatura del inyector: 200°C

Tempratura del detector: 300°C

Flujo de nitrógeno : 30 ml/min + flujo auxiliar de nitrógeno 30 ml/ min = 60 ml/min

Registrador Varian Mod. 9176

Velocidad de la carta : 0.25 cm / min

\* **Varian 2400.**

Fase estacionaria OV - 17 1.5 % + OV - 202 1.95 %

Soporte sólido Chromosorb WHP malla 100-120

**Condiciones de operación :**

Temperatura de la columna: 190°C

Temperatura del inyector: 210°C

Temperatura del detector: 330°C

Flujo de nitrógeno : 30 ml/min+ flujo auxiliar de nitrógeno 30 ml/ min = 60 ml/min

Registrador Varian A - 25

Velocidad de la carta : 0.1 in / min

Microjeringas (Hamilton).

Baño de agua (Precision Scientific)

Refrigerador (Frilactic)

Evaporadores rotatorios (Buchler Instruments)

Estufa (Lindberg), Lana de vidrio purificada (Pyrex)

Lana de vidrio silinizada (Ohio Valley Speciality Chemical OVSC).

Material de vidrio (Pyrex y Kimax)

Parrilla de calentamiento y agitación (Corning)

Balanza analítica

Balanza granataria

Gradillas

Soporte universal

Pinzas y nueces

Guantes desechables de polietileno

Mantas de calentamiento (Glass - Col Apparatus Co.)

Reostatos (Fisher Scientific Co.)

Agitadores magneticos (Thermolyne Sybron Corp.)

Fases estacionarias (OVSC)

Soportes para fases estacionarias (Johns-Manville)

Pipetas de repetición de 20, 100, 200 y 1000 ml. (Gilson)

Gases: Nitrógeno (Infra), grado cromatografico.

Viales de plástico y vidrio.

Septas de bajo sangrado (supelco)

### **2.1.3 Estándares de plaguicidas organoclorados.**

Aldrín, dieldrín, endrín, isómeros del hexaclorociclohexano (HCH) : HCH- $\alpha$ , HCH- $\beta$ , HCH- $\gamma$ , Hexaclorobenceno (HCB), Heptacloro, Epóxido de heptacloro, Endosulfano I y II, sulfato de endosulfano, Metoxicloro, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT.

(NSI Environmental Solutions Certificados por U.S. EPA Certified Reference Standars).

## **2.2. Métodos.**

### **2.2.1 Muestreo.**

Para llevar a cabo el presente estudio se muestrearon los 31 estados de la Republica Mexicana y el Distrito Federal, adquiriendose en comercios de cada localidad un o varios litros de leche pasteurizada dependiendo de la variedad de marcas de leche pasteurizada de vaca en envase tetrapak, presentación de un litro, que fueran propios de la localidad como lo haria un consumidor, seleccionandose para su análisis aquellas marcas con mayor demanda entre la población consumidora. A la llegada de las muestras al laboratorio se procedió almacenarlas a  $-20^{\circ}\text{C}$ , para su posterior análisis. En el cuadro V, se especifica el origen de cada muestra.



**Cuadro V.** Procedencia de las muestras analizadas de leche pasteurizada de vaca.

ESTADO,DE MUESTREO	LOCALIDAD MUESTREADA	NOMBRE COMERCIAL	NUMERO DE MUESTRAS
Aguascalientes	Aguascalientes	Sn. Marcos	2
Baja Calif. Norte	Mexicali	Imperial	1
Baja Calif. Sur	Sn José del Cabo	Caracol y 20 de Nov.	2
Campeche	Campeche	Holstein, Lagos de Moreno	2
Coahuila	Región Lagunera	Lerdo, Lala Ultra, Risueña, Queen y Regia	5
Colima	Manzanillo	Holstein, LaPureza, Baden, Carnation, Establo San José Lala Ultra y Sello Rojo.	7
Chiapas	Tonala	Nido, Lala Ultra y Leche bronca	3
Chihuahua	Chihuahua	Optima y Zaragoza	2
D.F.	Ticomán	Suiza, Sta. Rosa, Boreal, Lala Ultra, Lala Especial, Alpura 2000, Lac Del y Lagos de Moreno	8
Durango	Región Lagunera	Lerdo, Lala Ultra, Risueña, Queen y Regia	5
Edo de Mex	Villa Nicolás Romero	Lac-Del, Boreal, Alpura 2000, Lala especial	4
Guanajuato	Guanajuato	Holstein, Cuadritos y Sn Marcos	3
Guerrero	Acapulco Chilpancingo	Lala Especial, Boreal, Holstein	3
Hidalgo	Pachuca	Baden, Nutrileche, Marca Libre Aurrera, Mileche	4
Jalisco	Guadalajara	La Campiña, Establo San. José	2
Michoacán	Sahuayo, Morelia	Sahuayo, Morelia y Tangancicuaro	3
Morelos	Cuernavaca	Lala especial, Alpura 2000	2
Nayarit	Tepic	Tupeken	1
Nuevo León	Monterrey	Las Fuentes	1
Oaxaca	Oaxaca	Boreal y Lala Ultra	2
Puebla	Puebla	Ojo de Agua, Tamariz	2
Quintana Roo	Chetumal	Numill	1
Querétaro	Querétaro	Querétaro	2
Sinaloa	Culiacán	Sta Mónica, Suprema y Queen	3
San Luis Potosí	San Luis Potosí	El milagro, Lagos de Moreno	2
Sonora	Hermosillo	Yaqui	1
Tabasco	Villa hermosa	La Unión	1
Tamaulipas	Cd. Victoria	Hill Crest, Vakita, La Crema, La Hacienda y Orleans	5
Tlaxcala	Tlaxcala	Lagos de Moreno, Leche bronca	2
Veracruz	Fortín y Acayucan	Nutrileche, Bonafina, Alpura 2000	2
Yucatan	Mérida	Alpura 2000, Lagos de Moreno	2
Zacatecas	Gpe Zacatecas	Sn. Marcos, Leche Bronca	2

## **2.2.2. Procesamiento de las muestras.**

### **2.2.2.1. Extracción de lípidos.**

El método que se utilizó para la extracción de los lípidos de todas las leches fue el método BD-1. (Modificación al micrométodo. EPA 1980)

#### **Método BD-1.**

Preparación de la solución BD-1.

Se disuelven 70 g de polifosfato de sodio ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub> y 30g de Tritón X-100 (t-octylfenoxi polietoxietanol), en agua purificada y se lleva a 1L.

En un matraz volumétrico de 250 ml se colocan 150 ml de leche perfectamente homogénea y 100 ml de solución BD-1 y se mezcla varias veces por inversión. Se pone el matraz en un baño de agua a ebullición hasta que los lípidos se separen y estos se extraen con una pipeta Pasteur a los 30, 60 y 90 min, de calentamiento se colocan en un vial previamente pesado y limpio, provisto de tapa con contratapa de teflón y se conservan a -20°C en el congelador hasta que se haga la purificación de los lípidos.

#### **2.2.2.2. Purificación de los extractos.**

La purificación de todos los extractos se efectuó con el siguiente método :

Se pesaron  $\pm$  50 mg de grasa pura, esta grasa se eluyó a través de columnas cromatográficas de vidrio, 10 mm de diámetro interno, con una capa de lana de vidrio purificada en el fondo, 1.6 g de Florisil activado, y 1.6 g de sulfato de sodio anhidro activado, se lavó previamente con 10 ml de hexano grado plaguicida (G.P.) y se descartaron los lavados. Se eluyó la columna primeramente con 10 ml de hexano G.P. y después 24 ml de metanol G.P. 1 % en hexano G.P.

Los eluatos se recogieron en matraces balón con boca esmerilada 24/40 de 250 ml, y fueron evaporados en un evaporador rotatorio. Cabe aclarar que antes de evaporar, a las muestras se les agregaron 3 o 4 gotas de solución de concentración (Tolueno) que permitirá retener las impurezas de los residuos de plaguicidas organoclorados. Las muestras ya evaporadas se transfirieron cuantitativamente con hexano G.P. a tubos cónicos de 15 ml hasta un volumen de 5ml. Las muestras se evaporaron a 1 ml e incluso hasta 0.5 ml para realizar el análisis cualitativo y/o cuantitativo.

### 2.2.2.3 Análisis por Cromatografía de Gases, con detector de captura de electrones.

En el cuadro VI, se muestran las fases estacionarias empleadas y sus respectivas condiciones de operación. En todos los casos se utilizó Gas Chrom Q como soporte para las fases estacionarias y columnas de vidrio de 6 pie de largo y 1/8 de pulgada de diámetro externo y 2 mm de diámetro interno, ajustadas con ferúlas de grafito. Como fase móvil se utilizó nitrógeno de alta pureza con trampa de tamiz molecular activado.

**Cuadro VI.** Fases estacionarias y condiciones de operación.

Fase estacionaria	tc	td	ti	f <sub>N</sub> + f <sub>auxN</sub>	vr
OV-17 1.5% + OV-202 1.95 %	190	330	210	30 + 30 = 60	0.25
OV - 101 5 %	180	300	200	30+30 =60	0.25

tc : Temperatura de la columna.( °C).

td : Temperatura del detector (°C).

ti : Temperatura del inyector ( °C).

f<sub>N</sub> + f<sub>auxN</sub>: Flujo de nitrógeno + flujo auxiliar de nitrógeno.(ml/min).

vr : velocidad de la carta (cm / min).

#### 2.2.2.3.1 Análisis Cualitativo.

El análisis cualitativo se llevó a cabo con el fin de identificar los plaguicidas que estuvieron presentes en cada muestra.

Para efectuar este análisis se prepararon mezclas estándares de los plaguicidas organoclorados en iso-octano, en concentraciones de  $1 \times 10^{-8}$ ,  $2 \times 10^{-8}$ ,  $4 \times 10^{-8}$  y  $6 \times 10^{-8}$  g/ml. Las mezclas se muestran en el cuadro VII.

**Cuadro VII.** Mezclas de estándares de plaguicidas organoclorados.

Mezclas	Composición
<b>A</b>	HCH- $\alpha$ y HCH- $\gamma$ ( $1 \times 10^{-8}$ g/ml), HCH- $\beta$ ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml)
<b>B</b>	HCB ( $1 \times 10^{-8}$ g/ml), Endrín aldehído ( $4 \times 10^{-8}$ g/ml),
<b>C</b>	Aldrín ( $1 \times 10^{-8}$ g/ml), Sulfato de endosulfano ( $4 \times 10^{-8}$ g/ml), Endosulfano I y II ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml)
<b>D</b>	Heptacloro, Aldrín y Epóxido de heptacloro ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml)
<b>E</b>	Aldrín y dieldrín ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml) Endrín ( $4 \times 10^{-8}$ g/ml),
<b>F</b>	Endosulfano I y Endosulfano II ( $4 \times 10^{-8}$ g/ml),
<b>G</b>	Aldrín y p,p'-DDE ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml)
<b>H</b>	Aldrín ( $1 \times 10^{-8}$ g/ml), p,p'-DDD ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml)
<b>I</b>	Aldrín ( $1 \times 10^{-8}$ g/ml), p,p'-DDT ( $6 \times 10^{-8}$ g/ml)
<b>J</b>	Heptacloro ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml), HCH- $\gamma$ ( $1 \times 10^{-8}$ g/ml), Aldrín ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml) HCB ( $1 \times 10^{-8}$ g/ml), Endosulfano I, Endosulfano II Endrín aldehído ( $4 \times 10^{-8}$ g/ml), Dieldrín ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml)
<b>K</b>	$\alpha$ -HCH ( $1 \times 10^{-8}$ g/ml), $\beta$ -HCH Epóxido de heptacloro y Aldrín ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml) Endrín y p,p' DDD ( $4 \times 10^{-8}$ g/ml), p,p' DDE ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml) y p,p' DDT ( $6 \times 10^{-8}$ g/ml)
<b>L</b>	HCB, HCH- $\gamma$ , Heptacloro, Aldrín, Epóxido de heptacloro, cis clordano, transnonacloro, dieldrín, mirex, 2,4'-DDE, 4,4' DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4' DDT, 4,4'-DDT. Todos ( $2 \times 10^{-8}$ g/ml).

A continuación se procedió a efectuar la inyección de los extractos de cada muestra, alternando cada inyección con las de las soluciones estándar.

En los cromatogramas así obtenidos se midieron los tiempos de retención tanto de los picos de los plaguicidas en los cromatogramas de las soluciones estándar, como de los picos que aparecen en los cromatogramas de cada extracto problema

A los picos cuyo tiempo de retención coincidió con los picos de las soluciones estándar se les asignó una identidad preliminar.

### 2.2.2.3.1.2 Confirmación por multicolumna.

Este tipo de confirmación se efectúa debido a que hay ocasiones en que dos o más plaguicidas presentan el mismo tiempo de retención en una fase estacionaria, por lo que para poder asegurar la

identidad del plaguicida propuesto se utilizan dos a más columnas preparadas con fases líquidas estacionarias de diferente polaridad.

Los tiempos de retención para un plaguicida puede ser diferente para cada columna, pero debe coincidir siempre con los de los estándares respectivos.

#### 2.2.2.3.2. Análisis Cuantitativo.

Una vez que se efectuó el análisis cualitativo, los extractos de las muestras se inyectaron de nuevo en otra columna de diferente polaridad a la que se usó para el análisis preliminar, para confirmar la identidad de los plaguicidas por el método del estándar externo. Debido a la escasa linealidad del detector de captura de electrones, el cromatograma del estándar y el de la muestra deben tener o presentar picos de similar altura y obtenerse consecutivamente.

Los cálculos se llevaron a cabo con la siguiente relación:

$$\frac{hm}{he} \frac{Ve}{Vm} \frac{Ce}{Wm} \frac{Atm}{Ate} = ppm = \mu g/g$$

$$10^{-6}$$

En donde :

**hm** = Altura del pico de la muestra, cm.

**he** = Altura del pico del estándar, cm.

**Ve** = Volumen inyectado del estándar, ml.

**Vm** = Volumen inyectado de la muestra, ml.

**Ce** = Concentración del estándar inyectado, g/ml.

$10^{-6}$  = Constante para transformar gramos a microgramos.

**Atm** = Atenuación de la señal del amplificador para la muestra.

**Ate** = Atenuación de la señal del amplificador para el estándar.

**Vam** = Volumen final del extracto de la muestra, ml.

**Wm** = Peso de la grasa

#### 2.2.2.5. Análisis estadístico.

El proceso estadístico a seguir con los datos obtenidos a partir del análisis experimental, incluyó el cálculo de la media, desviación estándar y coeficiente de variación este sólo para el caso de los duplicados, de los niveles de residuos de plaguicidas organoclorados detectados.

#### **2.2.2.4. Control de Calidad.**

Como parte del control de calidad en cada serie de muestra analizadas se hicieron tres análisis más:

##### **2.2.2.4.1 Análisis en blanco.**

Se llevó a cabo para detectar las impurezas que se pudieran incorporar durante la extracción, ya sea debido a impurezas de los disolventes, a los reactivos, o al material que se utiliza. Por medio de este análisis se tuvo la certeza de que los picos encontrados en las muestras son de los plaguicidas y no de las impurezas arrastradas en el proceso y sensibles al detector de captura de electrones.

##### **2.2.2.4.2 Análisis de recuperación.**

Como parte del análisis de control de calidad de las muestras de leche pasteurizada de vaca, por cada serie de muestras analizadas, se hizo la adición de una mezcla de estándares de plaguicidas organoclorados a una muestra de leche de vaca que contuvo una nivel mínima de residuos de plaguicidas. La mezcla adicionada contenía los siguientes plaguicidas: HCH- $\gamma$ , aldrin, heptacloro, epóxido de heptacloro y p,p'-DDE (2ng) , p,p'-DDD (4ng), (estándares certificados por la EPA y NIST), cuyos tiempos de retención fueron corto, intermedio y largo, respectivamente esto con la finalidad de verificar la eficiencia en la extracción del método analítico utilizado.

Los resultados de la adición de estándares de los plaguicidas mencionados se muestran en la tabla I que corresponden a las series 1 a 11, en las que se observan las recuperaciones obtenidas para cada plaguicida adicionado, por cada serie analizada, en donde los valores de recuperación se encuentran dentro del rango de los valores reportados en la literatura que van del 70% al 110% dependiendo del plaguicida adicionado (EPA 1980). En la tabla se puede observar que los porcentajes de recuperación para las diferentes series fluctuaron entre un 80 y 100% para todos los plaguicidas adicionados.

**Tabla I.** Porcentajes de recuperación de la adición de la mezcla estándares de plaguicidas organoclorados adicionados a grasa de leche de vaca libre de plaguicidas.

SERIE	HCH- $\gamma$	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	Aldrin	Heptacloro	Epox Hept.
1	99.06	80.00	91.26	80.00	85.14	81.08
2	86.00	100.00	95.00	91.00	83.08	100.00
3	85.00	86.23	80.00	80.00	84.00	84.00
4	100.00	96.00	85.00	80.00	99.00	86.00
5	81.00	80.00	98.00	85.33	97.00	86.00
6	96.13	90.00	88.00	89.00	89.00	85.00
7	98.34	87.05	93.06	96.07	96.00	80.00
8	100.00	95.00	83.00	86.00	89.00	83.00
9	86.00	84.00	97.00	86.00	89.00	97.00
10	83.33	96.00	96.29	91.00	96.12	88.00
11	92.00	96.00	92.30	93.00	93.66	94.11
X	91.53	90.02	90.81	85.94	91.00	87.64
D.E	7.41	7.01	6.03	7.52	5.62	6.57
LAS	113.77	111.06	108.92	108.51	107.87	107.36
LCS	106.36	104.05	102.88	100.98	102.24	100.79
LCL	76.70	75.99	78.73	70.90	79.75	74.50
LAI	69.28	68.98	72.69	63.37	74.12	67.92

LCS: Límite de control superior (+ 2 desviaciones estándar)

LCL: Límite de control inferior (-2 desviaciones estándar)

X= Media

DE: Desviación estándar.

LAS: Límite de alarma superior (+ 3 desviaciones estándar)

LAI: Límite de alarma inferior (-3 desviaciones estándar)

### 2.2.2.4.3 Análisis por duplicado.

En cada serie se efectuó el análisis por duplicado con el fin de confirmar la reproducibilidad de los resultados y para calcular el error promedio de las determinaciones. La muestra que se analizó por duplicado se escogió al azar. Los resultados de la reproducibilidad de los duplicados podemos observarlos en la tabla II, el coeficiente de variación se encuentran en un rango que va de 1 a 18 % para los diversos residuos de plaguicidas encontrados en las muestras, este comportamiento en parte es ocasionado por que se tiene que concentrar los eluatos de las muestras a un volumen muy pequeño para hacer la cuantificación de algunos de los residuos presentes en estas.

**Tabla II.** Coeficientes de variación para los duplicados de las muestras de leche pasteurizada de vaca analizadas en las 32 entidades evaluadas de la República Mexicana.

Serie n=7	Plaguicida	Media	Coefficiente
		Desviación estándar	de variacion
1	Aldrin	0.0060 ± 0.0001	3.24
	Heptacloro Epóx	0.0041 ± 0.0004	9.92
	Hept	0.0032 ± 0.0000	0.37
2	p,p'DDE	0.450 ± 0.0172	3.83
3	HCH-γ	0.0961 ± 0.0019	1.99
	HCB	0.0344 ± 0.0016	4.76
	HCH-β	0.058 ± 0.0026	4.74
	p,p'DDE	0.4437 ± 0.0088	1.99
4	HCB	0.9907 ± 0.1650	16.65
	p,p'DDE	0.0194 ± 0.0035	17.98
7	p,p'DDE	0.6636 ± 0.0289	4.35
10	p,p'DDE	0.0208 ± 0.0017	8.31
	p,p'DDT	0.1283 ± 0.0161	12.54

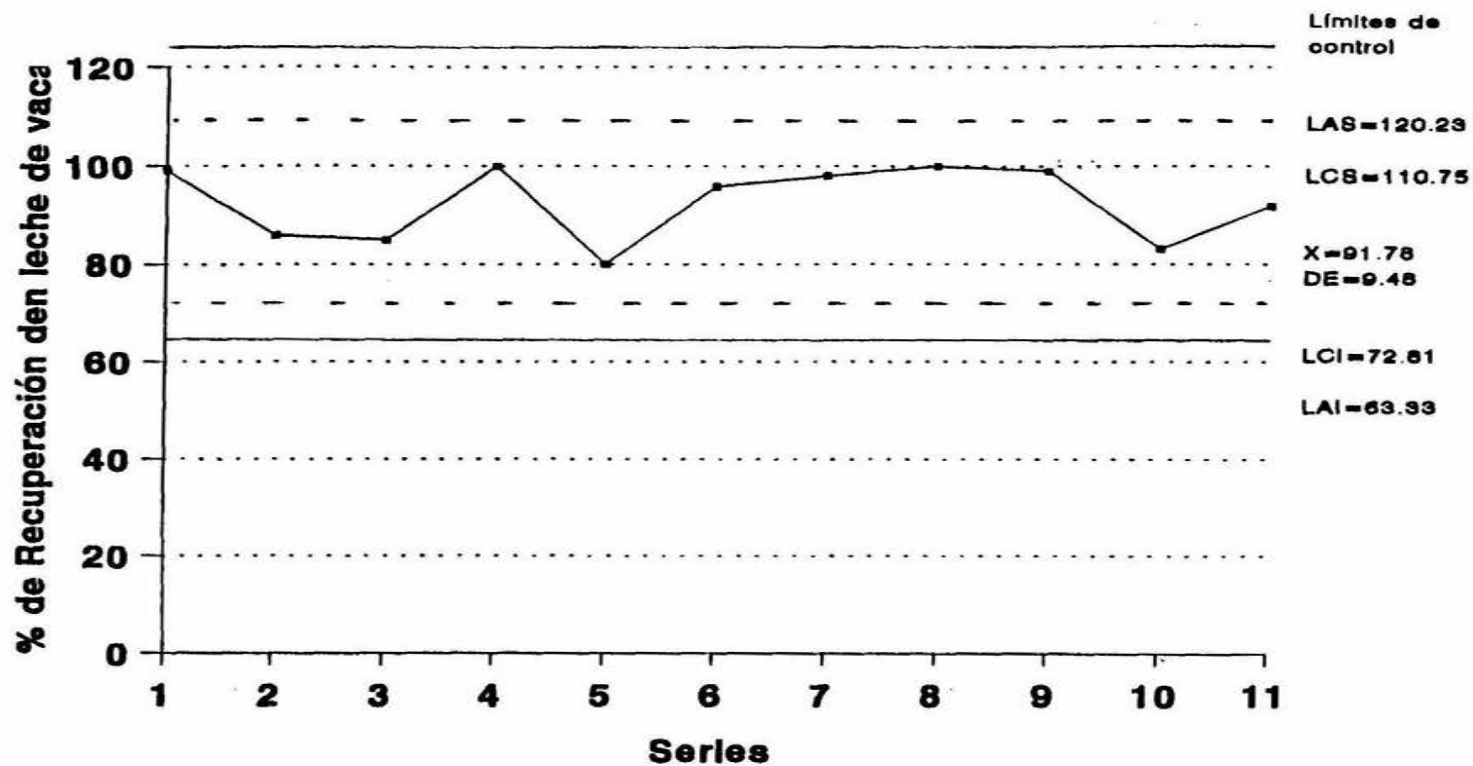
Las muestras utilizadas como duplicado en las series 5,6,8 y 9 presentaron trazas de residuos de plaguicidas y por lo tanto no se pudieron comparar.



#### **2.2.2.4.2.1. Gráficas de control**

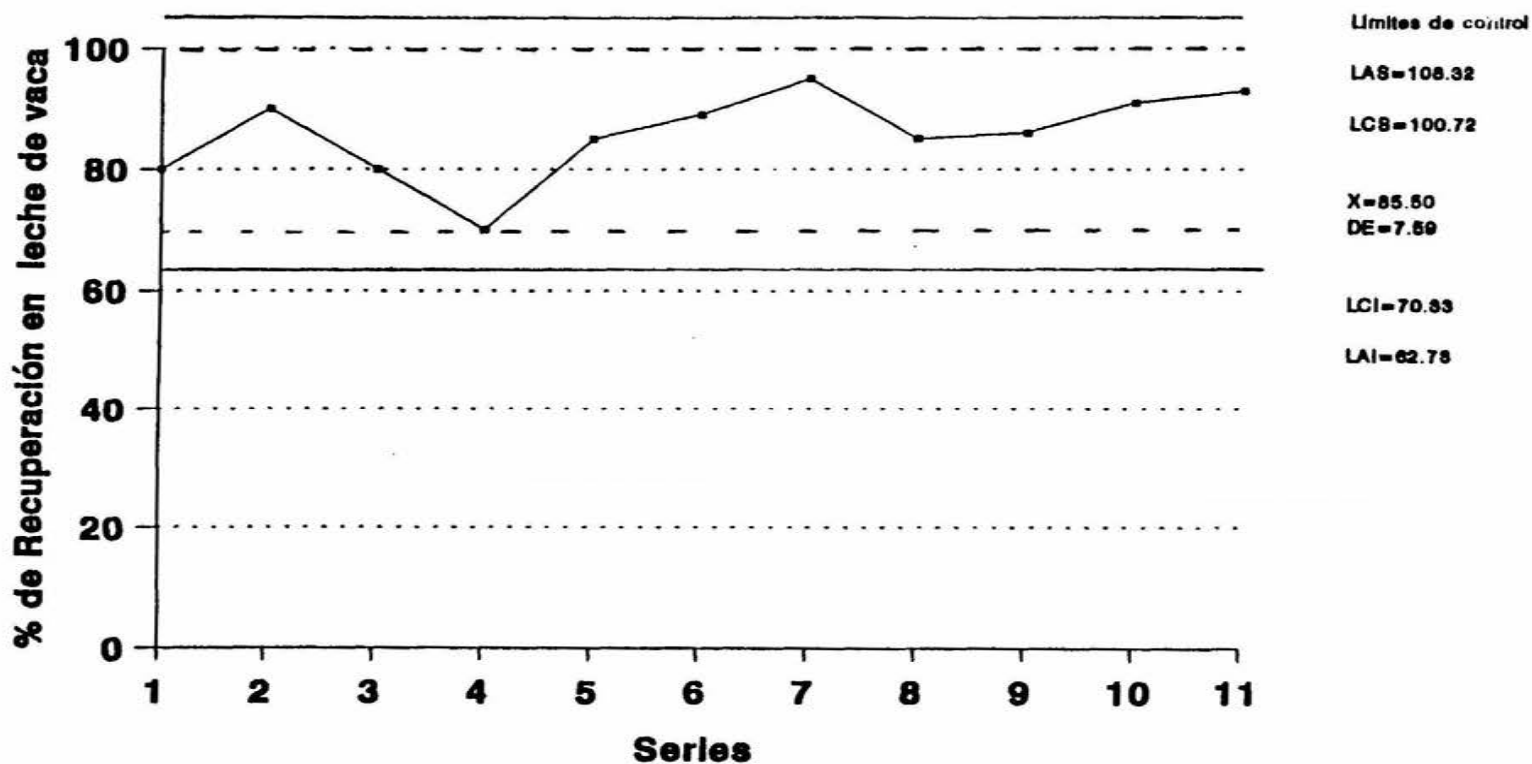
Con la finalidad de observar con mayor facilidad la tendencia de las observaciones a través de todo el proceso analítico se construyeron las gráficas de control para cada uno de los plaguicidas adicionados (gráficas I a la VI) en las que se observa que los porcentajes de recuperación promedio fluctuaron entre  $85.5 \pm 7.5 \%$  y  $91.7 \pm 9.5\%$  cuyos resultados se encuentran en los rangos reportados en la literatura para el micrométodo utilizado en el análisis de las muestras de leche evaluadas (EPA 1980). Además mediante las gráficas de control podemos observar la tendencia del analista y del equipo durante todo el tiempo del proceso analítico. Cuando algún punto se sale de los límites de control superior o inferior se infiere que hay algún problema en el proceso y hay que corregirlo, lo ideal es que los puntos oscilen alrededor del punto medio durante todo el proceso y que no se salgan de las dos primeras desviaciones estándar calculadas para el proceso, comportamiento que se presenta en las gráficas correspondientes a cada plaguicida adicionado en este estudio, si algún punto se saliera o se encontrara en la tercera desviación estándar ello nos hablaría de que el proceso en ese punto estuvo fuera de control y por alguna causa se perdió el plaguicida adicionado.

## Gráfica I. Control de calidad HCH-gamma en leche. Adición 2ng



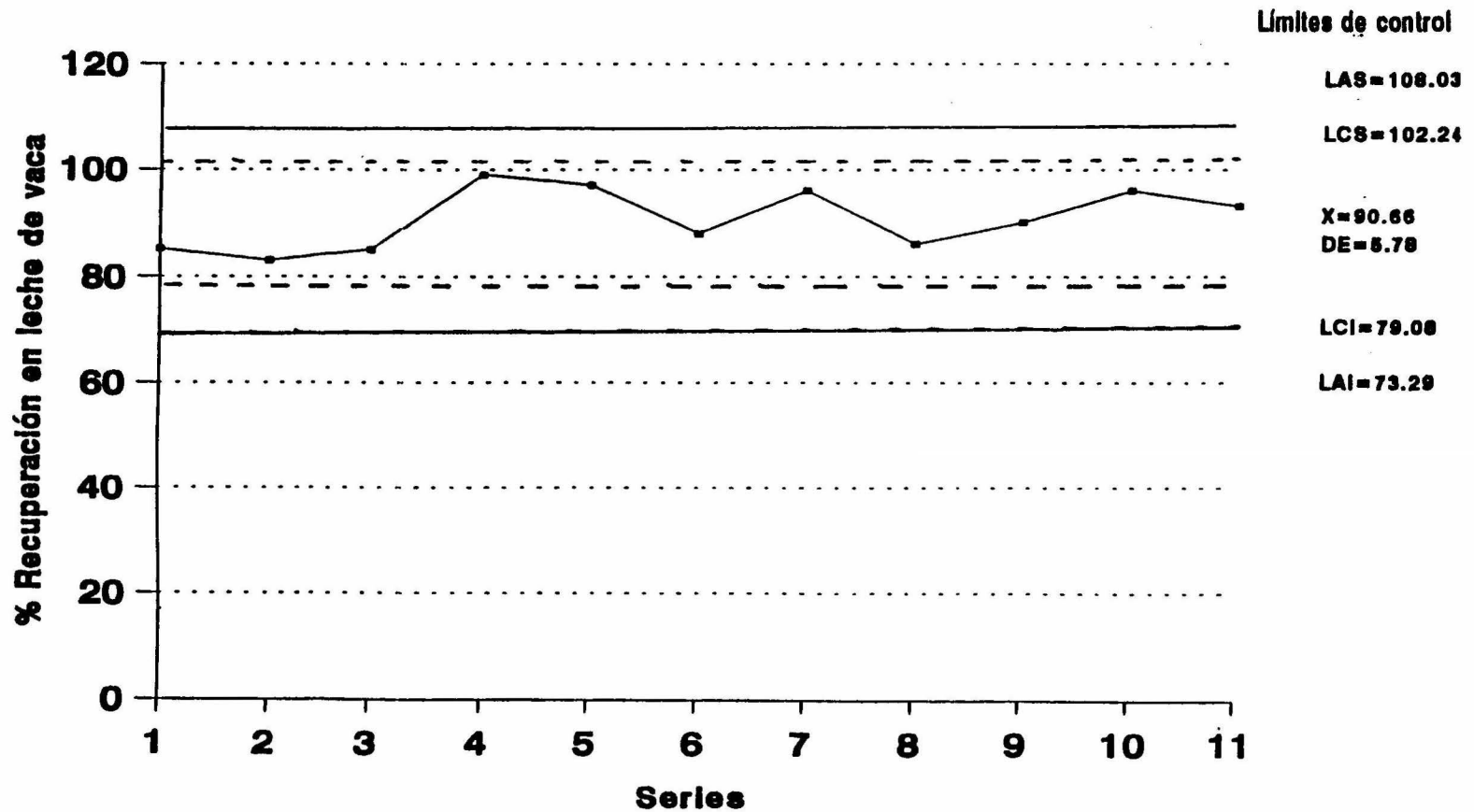
LAS=Límite de alarma superior(+3 desviaciones estándar)  
 LCS=Límite de control superior(+2 desviaciones estándar)  
 X=Media  
 DE=Desviación estándar)  
 LCI=Límite de control inferior(-2 desviaciones estándar)  
 LAI=Límite de alarma inferior(-3 desviaciones estándar)

## Gráfica II. Control de calidad Aldrín en leche. Adición 2ng



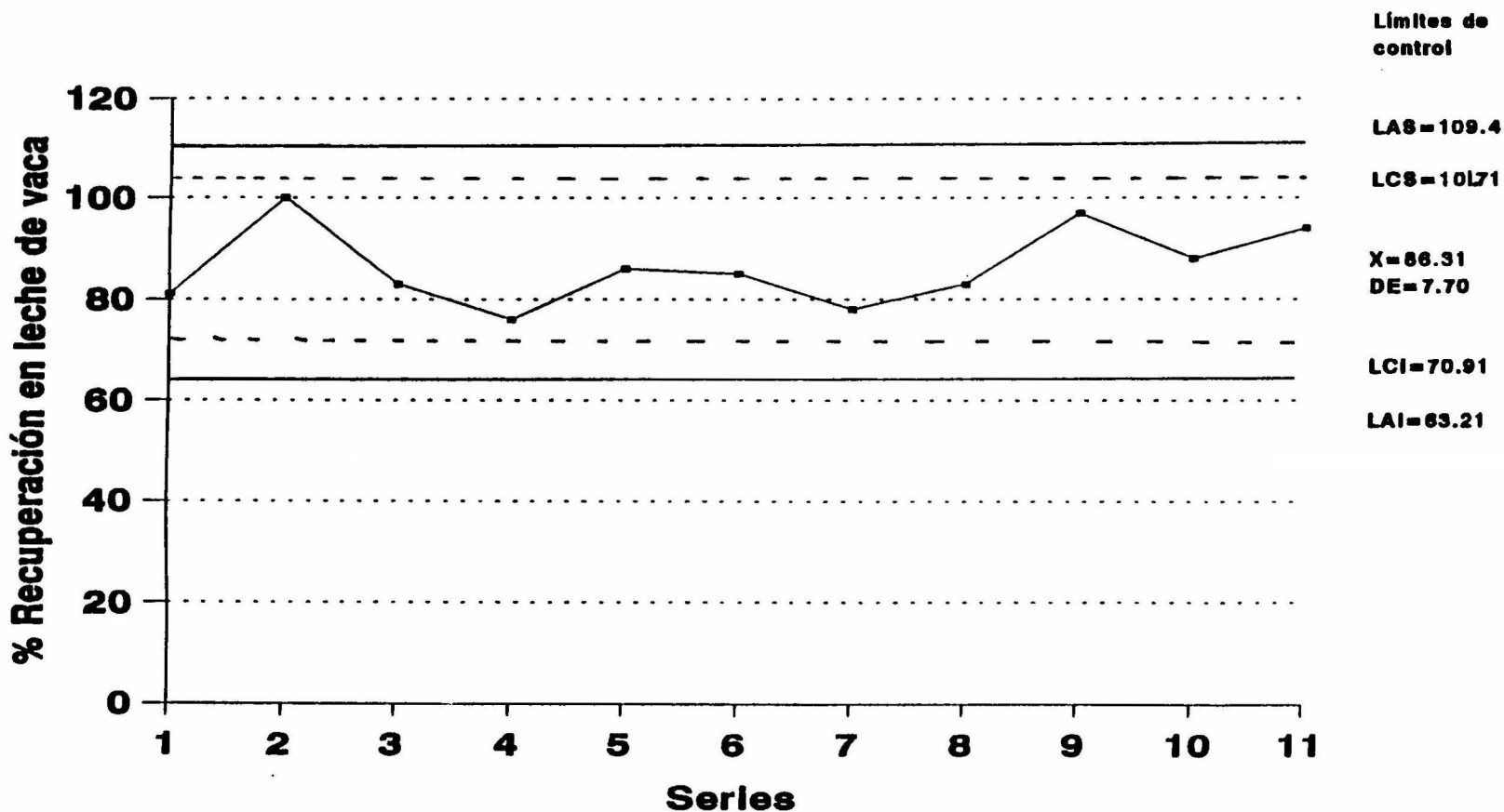
LAS=Límite de alarma superior(+3 desviaciones estándar)  
LCS=Límite de control superior(+2 desviaciones estándar)  
X=Media  
DE=Desviación estándar)  
LCI=Límite de control inferior(-2 desviaciones estándar)  
LAI=Límite de alarma inferior(-3 desviaciones estándar)

# Gráfica III. Control de calidad Heptacloro en leche. Adición 2ng



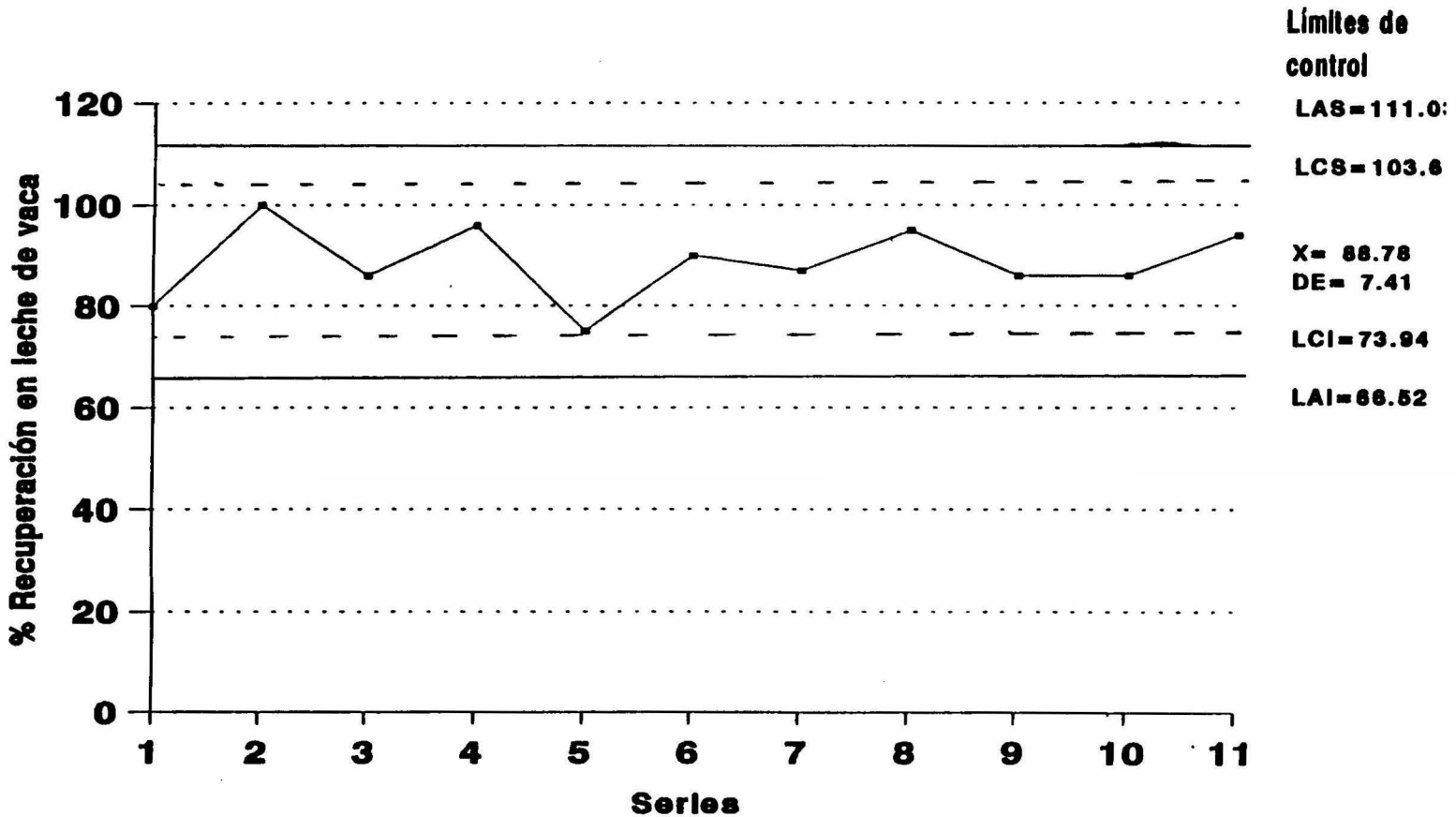
LAS=Límite de alarma superior(+3 desviaciones estándar)  
LCS=Límite de control superior(+2 desviaciones estándar)  
X=Media  
DE=Desviación estándar  
LCI=Límite de control inferior(-2 desviaciones estándar)  
LAI=Límite de alarma inferior(-3 desviaciones estándar)

## Gráfica IV. Control de calidad Epóxido de Heptacloro. Adición 2ng



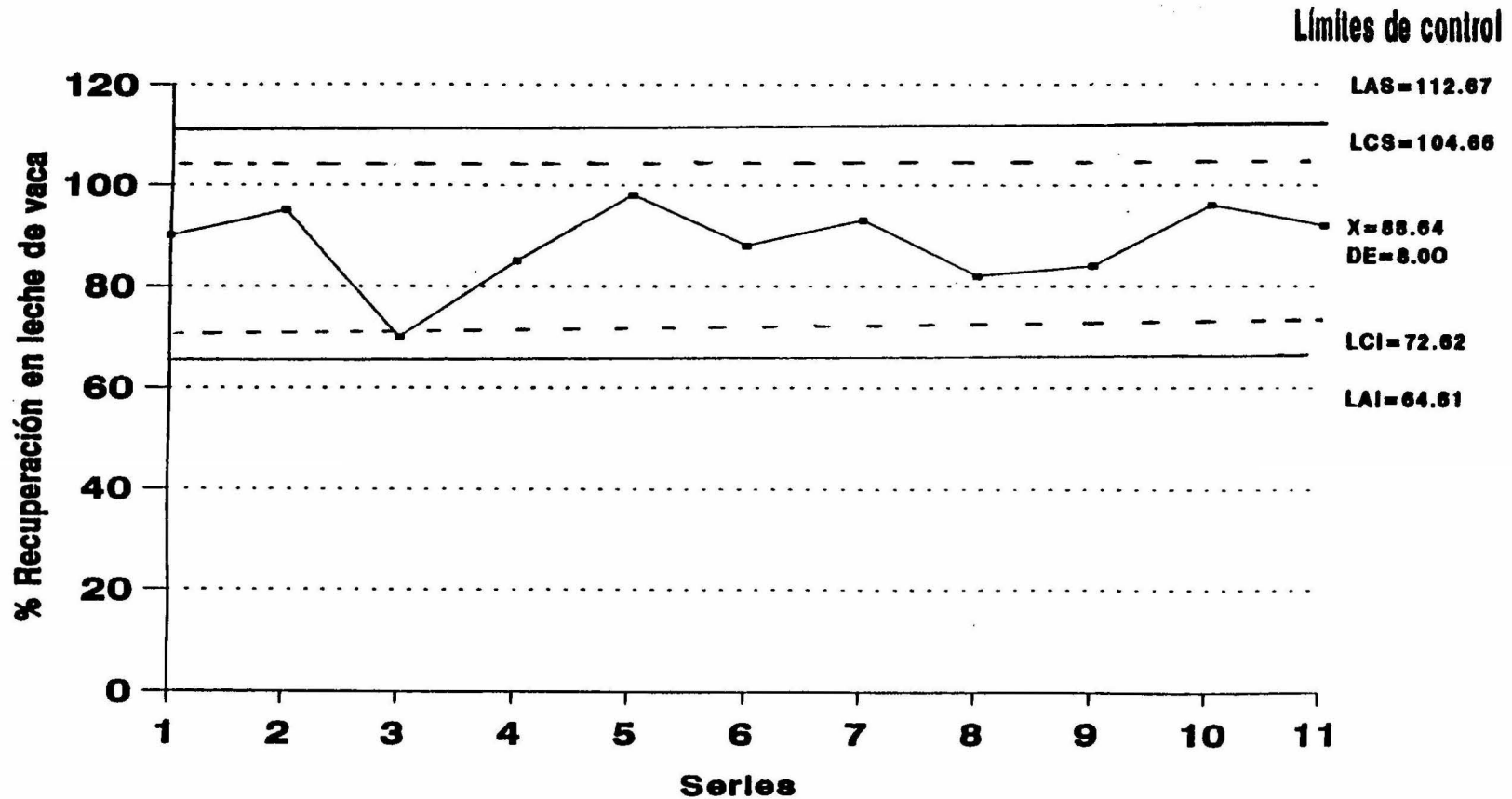
**LAS**=Límite de alarma superior(+3 desviaciones estándar)  
**LCS**=Límite de control superior(+2 desviaciones estándar)  
**X**=Media  
**DE**=Desviación estándar  
**LCI**=Límite de control inferior(-2 desviaciones estándar)  
**LAI**=Límite de alarma inferior(-3 desviaciones estándar)

# Gráfica V. Control de calidad p,p'-DDE en leche. Adición 2 ng



LAS=Límite de alarma superior(+3 desviaciones estándar)  
LCS=Límite de control superior(+2 desviaciones estándar)  
X= Media  
DE=Desviación estándar  
LCI=Límite de control inferior(-2 desviaciones estándar)  
LAI=Límite de alarma inferior(-3 desviaciones estándar)

# Gráfica VI. Control de calidad p,p'-DDD en leche. Adición 4 ng.



**LAS=Límite de alarma superior(+3 desviaciones estándar)**  
**LCS=Límite de control superior(+2 desviaciones estándar)**  
**X=Media**  
**DE=Desviación estándar**  
**LCI=Límite de control inferior (-2 desviaciones estándar)**  
**LAI=Límite de alarma inferior(-3 desviaciones estándar)**

### III.RESULTADOS.

Los resultados obtenidos del análisis de muestras de leche pasteurizada comercializada de vaca en envase tetra-pak en las 32 entidades federativas analizadas se presentan a continuación.

#### 3.1 Análisis Cualitativo.

En la gráfica VII se presentan los resultados correspondientes a la distribución del número de plaguicidas por entidad federativa.

En ella se observa que las leches de todas las entidades analizadas presentan al menos un plaguicida.

El mayor número de plaguicidas se registró en solo tres entidades, el Distrito Federal con 9, el Estado de México con 8 e Hidalgo con 7, en el resto de las entidades analizadas se encontraron entre 1 y 6 residuos de plaguicidas.

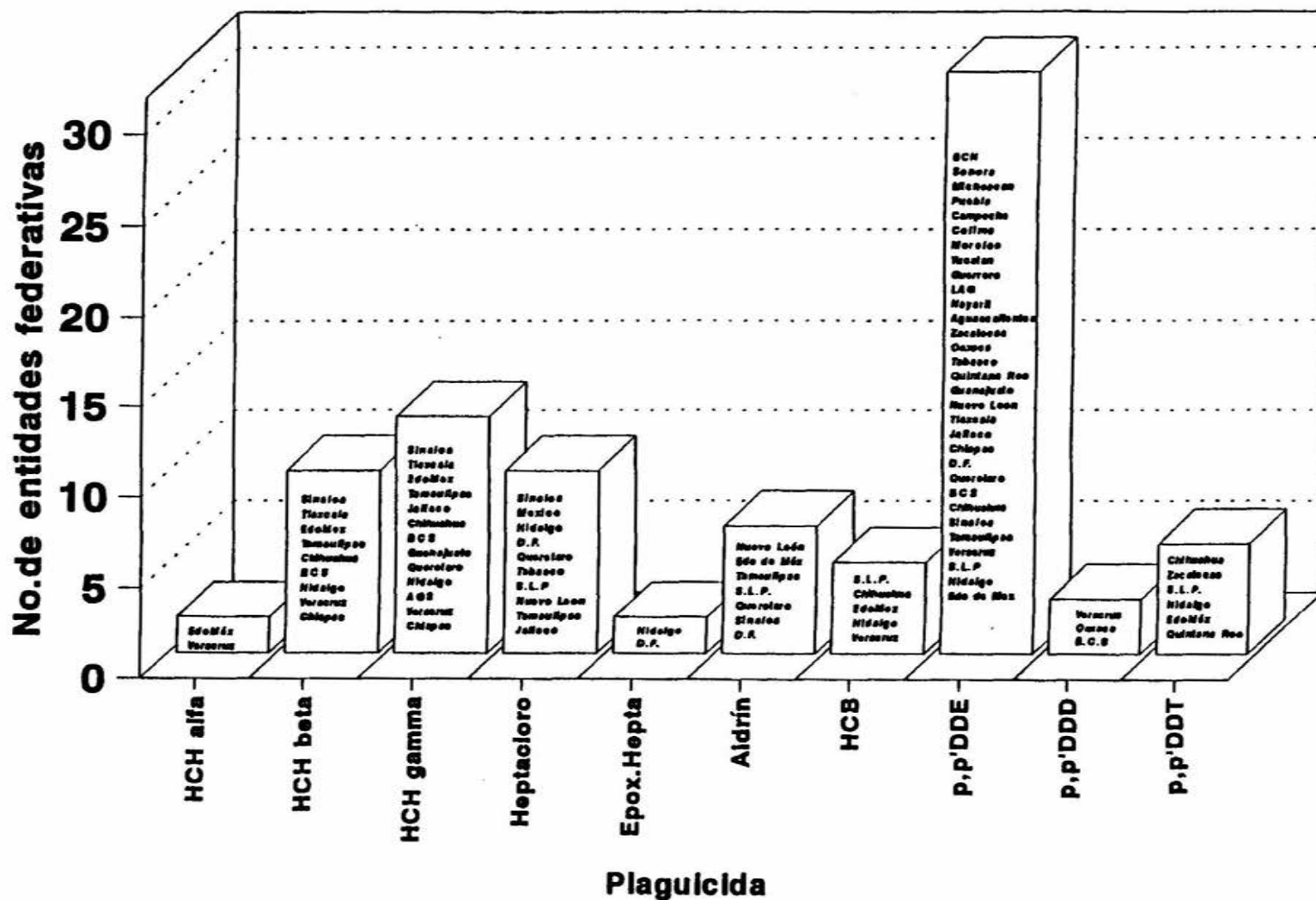
En la gráfica VIII se muestran los resultados de los residuos de plaguicidas encontrados en cada entidad federativa, observándose que únicamente se encontraron los siguientes plaguicidas: HCH- $\alpha$ , HCH- $\beta$ , HCH- $\gamma$ , heptacloro, epóxido de heptacloro, aldrín, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT y HCB.

##### 3.1.1. Plaguicidas Organoclorados Alicíclicos.

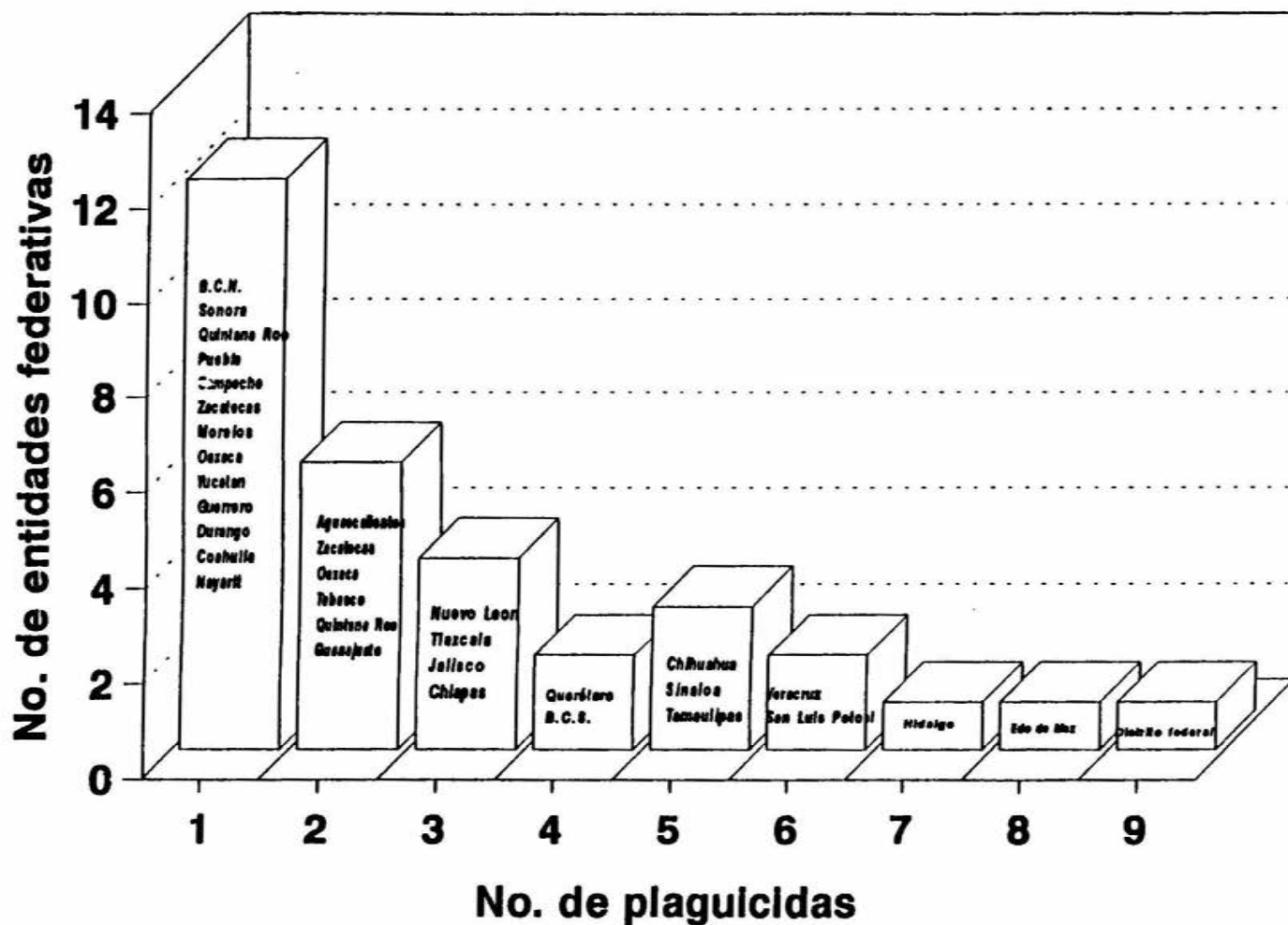
En la gráfica VIII podemos observar que el plaguicida alicíclico más frecuentemente encontrado en las muestras analizadas fue el HCH- $\gamma$  el cual se presentó en 14 entidades (43.15%) seguido por el HCH- $\beta$  que se identificó en 11 entidades (34.37%) y HCH- $\alpha$  en sólo 3 entidades (9.37%).



Gráfica VIII. Frecuencia de aparición de residuos de plaguicidas organoclorados en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana 1993-1994.



**Gráfica VII. Frecuencia de aparición de residuos de plaguicidas organoclorados en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana 1993-1994.**



De las entidades evaluadas, el Distrito Federal, el Edo. de México y Veracruz presentaron HCH- $\alpha$ , HCH- $\beta$  y HCH  $\gamma$ , mientras que Baja California Sur, Chiapas, Chihuahua, Hidalgo, Sinaloa, Tamaulipas y Tlaxcala presentaron HCH- $\beta$  y HCH- $\gamma$ , Aguascalientes, Guanajuato, Jalisco y Querétaro presentaron únicamente HCH- $\gamma$  y en San Luis Potosí se encontró solo HCH- $\beta$ .

### **3.1.2. Plaguicidas Organoclorados Ciclodiénicos.**

En la gráfica VIII se muestra que el heptacloro es el plaguicida ciclodiénico más frecuentemente encontrado en las muestras analizadas ya que se identificó en 10 entidades (31.25%), su metabolito el epóxido de heptacloro en 2 (6.25%) y aldrin en 7 (21.87%).

Del total de entidades evaluadas solo en el Distrito Federal y el Edo de México se encontraron heptacloro, epóxido de heptacloro y aldrin; en Nuevo León, Querétaro, Sinaloa, San Luis Potosí y Tamaulipas se encontró Heptacloro y aldrin; en Tabasco y Jalisco se identificó sólo Heptacloro y únicamente en Hidalgo se identificó heptacloro y epóxido de heptacloro.

### **3.1.3. Plaguicidas Organoclorados Aromáticos**

Dentro de los plaguicidas aromáticos podemos observar en la gráfica VIII que el *p,p'*-DDE es el que se presentó con mayor frecuencia (100%) ya que se registró en las 32 entidades analizadas, *p,p'*-DDT en 7 (21.87), *p,p'*-DDD en 3 (9.37%) y HCB se identificó en 6 entidades (18.75%).

De las entidades evaluadas, en Baja California Sur, Oaxaca y Tlaxcala se encontró solo *p,p'*-DDE y *p,p'*-DDD, mientras que en Chihuahua, el Distrito federal, el Estado de México, Hidalgo, Quintana Roo, Sn Luis Potosí y Zacatecas presentaron *p,p'*-DDE y *p,p'*-DDT, el resto de las entidades evaluadas en la República Mexicana sólo presentaron *p,p'*-DDE.

## **3.2 Análisis cuantitativo.**

### **3.2.1 Plaguicidas Organoclorados Alicíclicos.**

En la tabla III, se observa que dentro de los plaguicidas alicíclicos encontrados, HCH- $\gamma$  presentó un valor promedio de 0.113  $\mu\text{g/g}$  valor intermedio con respecto a HCH- $\alpha$  (0.152  $\mu\text{g/g}$ ) y HCH- $\beta$  (0.088  $\mu\text{g/g}$ ) y presenta un intervalo de concentración mas amplio que va de 0.009 a 0.700  $\mu\text{g/g}$  a diferencia de HCH- $\alpha$  (0.007-0.225  $\mu\text{g/g}$ ) y HCH- $\beta$  (0.012-0.224).

Además podemos observar que el Estado de México y el Distrito Federal fueron las dos entidades que presentaron la más alta concentración tanto para HCH- $\alpha$  (0.225  $\mu\text{g/g}$ ) como para HCH- $\beta$ , estas dos entidades fueron las únicas donde se registraron 3 isómeros del HCH.

En cuanto a HCH- $\gamma$ , la entidad en que se registró la concentración más alta fue Sinaloa con 0.700  $\mu\text{g}$  y la más baja en Chiapas con 0.009  $\mu\text{g/g}$ .

**Tabla III.** Distribución de la concentración de la  $\Sigma$  HCH ( HCH- $\alpha$ , HCH- $\beta$ , HCH- $\gamma$ ) en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana.

Entidad Federativa	HCH- $\alpha$	HCH- $\beta$	HCH- $\gamma$	$\Sigma$ HCH
<b>Aguascalientes</b>	N.D.	N.D.	0.026	0.026
<b>Baja California Sur</b>	N.D.	0.116	0.021	0.068
<b>Chiapas</b>	N.D.	0.020	0.009	0.029
<b>Chihuahua</b>	N.D.	0.057	0.095	0.152
<b>Distrito Federal</b>	0.225	0.224	0.064	0.513
<b>Edo de México</b>	0.224	0.224	0.065	0.514
<b>Guanajuato</b>	N.D.	N.D.	0.039	0.039
<b>Hidalgo</b>	N.D.	0.028	0.028	0.056
<b>Jalisco</b>	N.D.	N.D.	0.098	0.098
<b>Querétaro</b>	N.D.	N.D.	0.035	0.035
<b>Sinaloa</b>	N.D.	0.012	0.700	0.712
<b>San. Luis Potosí</b>	N.D.	0.036	N.D.	0.036
<b>Tamaulipas</b>	N.D.	0.039	0.186	0.225
<b>Tlaxcala</b>	N.D.	0.182	0.202	0.384
<b>Veracruz</b>	0.007	0.036	0.020	0.063
<b>Media</b>	0.152	0.088	0.113	0.196
<b>Desviación estandar</b>	0.125	0.083	0.179	0.223
<b>Intervalo</b>	0.007-0.225	0.012-0.224	0.009-0.700	0.026-0.712
<b>n=32</b>	3/32	11/32	14/32	15/32

N.D. No detectado para:

HCH- $\alpha$ : Concentraciones inferiores a 0.00001 ug.

HCH- $\beta$ : Concentraciones inferiores a 0.00002 ug.

HCH- $\gamma$ : Concentraciones inferiores a 0.00001 ug.

### 3.2.2. Plaguicidas Organoclorados Ciclodiénicos.

En la Tabla IV, se muestra, que el heptacloro se identificó en 10 entidades no así su metabolito, epóxido de heptacloro que sólo se registro en 2, además la concentración promedio para heptacloro es dos veces mayor que la identificada para epóxido de heptacloro. El aldrín se presentó en una concentración promedio más alta que heptacloro pero se encontró en menor número de entidades y no se encontro su metabolito principal el dieldrín.

En cuanto a la concentración de plaguicidas ciclodiénicos, se observa que la entidad en que se presentó el valor más alto para Heptacloro, fue Sinaloa con  $0.088 \mu\text{g/g}$  y el valor más bajo se encontro en Jalisco con  $0.015 \mu\text{g/g}$ , no así su metabolito el epóxido de heptacloro el cual no se registró en estas entidades y que presentó la concentración mas alta en Hidalgo  $0.028 \mu\text{g/g}$ , y la concentración más baja en el D.F, con  $0.003\mu\text{g/g}$ .

En la tabla V, podemos observar que para Aldrín la concentración más alta se registró en Nuevo León con  $0.149 \mu\text{g/g}$  y la concentración más baja en Sinaloa con  $0.010 \mu\text{g/g}$ .

Además podemos observar que en el D.F. se presentaron heptacloro, epóxido de heptacloro y aldrín, aunque en concentraciones menores a las registradas en el total de entidades evaluadas.

**Tabla IV.** Distribución de la concentración de Heptacloro y Epóxido de Heptacloro en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana.  
Concentración en ug/g base grasa.

Entidad Federativa	Heptacloro	Epóxido de Heptacloro	$\Sigma$ -Hept + Epóx. de Hept.
<b>Distrito Federal</b>	0.042	0.003	0.045
<b>Edo de México</b>	0.048	N.D.	0.048
<b>Hidalgo</b>	0.047	0.028	0.075
<b>Jalisco</b>	0.015	N.D.	0.015
<b>Nuevo León</b>	0.027	N.D.	0.027
<b>Querétaro</b>	0.031	N.D.	0.031
<b>Sinaloa</b>	0.088	N.D.	0.088
<b>San. Luis Potosí</b>	0.028	N.D.	0.028
<b>Tabasco</b>	0.031	N.D.	0.031
<b>Tamaulipas</b>	0.016	N.D.	0.016
<b>Media</b>	0.037	0.015	0.040
<b>Desviación estándar</b>	0.021	0.017	0.024
<b>Intervalo</b>	0.016-0.088	0.003-0.028	0.040-0.088
<b>n= 32</b>	10/32	2/32	10/32

N.D. No detectado para:

Epóxido de Heptacloro : Concentraciones inferiores a 0.00002  $\mu\text{g}$ .

**Tabla V.** Distribución de la concentración de Aldrín en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana.

Concentración en ug/g base grasa.

<b>Entidad Federativa</b>	<b>Aldrín</b>
<b>Distrito federal</b>	0.053
<b>Edo de Méx</b>	0.076
<b>Nuevo León</b>	0.149
<b>Querétaro</b>	0.011
<b>Sn. Luis Potosí</b>	0.047
<b>Sinaloa</b>	0.010
<b>Tamaulipas</b>	0.059
<b>Media</b>	0.057
<b>Desviación estándar</b>	0.047
<b>Intervalo</b>	0.010-0.149
<b>n=32</b>	7/32



### 3.2.3. Plaguicidas Organoclorados Aromáticos.

En la tabla VI se observa que el plaguicida aromático que presentó la concentración promedio más alta fue *p,p'*-DDT con 1.076 µg/g a diferencia de sus metabolitos *p,p'*-DDE (0.324µg/g) y *p,p'*-DDD (0.461 µg/g). De las 32 entidades evaluadas en todas se encontró *p,p'*-DDE, presentándose la concentración más alta en Durango y Coahuila 1.615 µg/g y la concentración más baja en Nayarit con 0.005 µg/g, el *p,p'*-DDD registró la concentración más alta en Veracruz con 0.697µg/g y la más baja en Baja California Sur con 0.016 µg/g, el *p,p'*-DDT presentó la concentración más alta en Chihuahua con 4.390 µg/g y la más baja en el Edo de México y el Distrito Federal con 0.070 µg/g.

En cuanto a HCB en la tabla VII podemos observar que este presentó el valor promedio (0.065µg/g ) más bajo con respecto a los demás plaguicidas aromáticos analizados, la concentración más alta se encontró en Hidalgo (0.191 µg/g) y la más baja en Veracruz, (0.020µg/g), además se observa que aquellas entidades en las que se registró HCB, también se registraron valores altos de al menos dos plaguicidas aromáticos más, esto en comparación con el resto de las demás entidades evaluadas.

Tabla VI. Distribución de concentración de DDT's (p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT) en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana.  
Concentración en ug/g base grasa

Entidad Federativa	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	Σ-DDT
Aguascalientes	0.026	N.D.	N.D.	0.026
Baja California Norte	0.073	N.D.	N.D.	0.073
Baja California Sur	0.034	0.016	N.D.	0.050
Campeche	0.008	N.D.	N.D.	0.008
Coahuila	1.615	N.D.	N.D.	1.615
Colima	0.307	N.D.	N.D.	0.307
Chiapas	0.129	N.D.	N.D.	0.129
Chihuahua	0.374	N.D.	4.390	4.765
Durango	1.615	N.D.	N.D.	1.615
Distrito Federal	0.175	N.D.	0.070	0.245
Edo de México	0.193	N.D.	0.070	0.263
Guanajuato	0.018	N.D.	N.D.	0.018
Guerrero	0.039	N.D.	N.D.	0.039
Hidalgo	0.123	N.D.	1.030	1.153
Jalisco	0.049	N.D.	N.D.	0.049
Michoacán	0.896	N.D.	N.D.	0.896
Morelos	0.663	N.D.	N.D.	0.663
Nayarit	0.005	N.D.	N.D.	0.005
Nuevo León	0.041	N.D.	N.D.	0.041
Oaxaca	0.466	0.670	N.D.	1.137
Puebla	0.015	N.D.	N.D.	0.015
Querétaro	0.015	N.D.	N.D.	0.015
Quintana Roo	0.021	N.D.	0.128	0.149
Sinaloa	0.267	N.D.	N.D.	0.267
San Luis Potosi	0.271	N.D.	0.857	1.150
Sonora	0.147	N.D.	N.D.	0.147
Tabasco	0.064	N.D.	N.D.	0.064
Tlaxcala	1.213	0.697	N.D.	1.909
Tamaulipas	0.066	N.D.	N.D.	0.066
Veracruz	1.434	N.D.	N.D.	1.434
Yucatán	0.008	N.D.	N.D.	0.008
Zacatecas	0.019	N.D.	0.990	1.009
Media	0.324	0.461	1.076	0.604
Desviación estandar	0.487	0.385	1.525	0.9593
n=	32/32	3/32	7/32	32/32
Intervalo	0.005-1.615	0.016-0.697	0.070-4.390	0.005-4.765

N.D. No detectado para :

p,p'-DDD: Concentraciones inferiores a 0.00002 ug.

p,p'-DDT: Concentraciones inferiores a 0.00012 ug.

**Tabla VII.** Distribución de Hexaclorobenceno (HCB) en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana. Concentración en ug/g base grasa.

<b>Entidad Federativa.</b>	<b>HCB</b>
<b>Chihuahua</b>	0.036
<b>Distrito Federal</b>	0.052
<b>Edo de Méx</b>	0.052
<b>Hidalgo</b>	0.191
<b>Sn. Luis Potosí</b>	0.039
<b>Veracruz</b>	0.020
<b>Media</b>	0.065
<b>Desviacion estandar</b>	0.062
<b>Intervalo</b>	0.020-0.191
<b>n = 32</b>	6/32

## IV.DISCUSION.

### 4.1. Análisis Cualitativo.

En base a los resultados del análisis de las muestras de leche pasteurizada de vaca, podemos observar que en las entidades evaluadas se encontraron diversos tipos de plaguicidas organoclorados, los que su uso se ha restringido o prohibido, como consecuencia de investigaciones cuyos resultados indican que causan problemas de toxicidad y bioconcentración a largo plazo. Los plaguicidas organoclorados podemos clasificarlos por su uso en:

- a). Prohibidos totalmente como es el caso de aldrín, el cual se encontro en 8 de las entidades evaluadas en esté estudio.
  
- b). Restringidos a campañas de salud pública para control de vectores de enfermedades endémicas (dengue y paludismo) como son DDT, HCH- $\gamma$  y heptacloro. Los que se identificaron en este estudio fueron HCH- $\gamma$  y *p,p'*-DDT en 14 entidades y en 11 el heptacloro.
  
- c). Permitidos para uso agrícola como es HCB que se encontro en 6 entidades.

El Distrito Federal fué la única entidad en que se encontraron 5 plaguicidas o sus productos de degradación como son Aldrín, *p,p'*-DDT (*p,p'*-DDE), HCH $\gamma$  (HCH- $\alpha$  y HCH- $\beta$ ), Heptacloro (epóxido de heptacloro) y HCB; la causa principal de estos resultados es que en esta entidad se consumen alimentos procedentes de varias zonas de la república que han sido transportados al Distrito Federal y vendidos directamente al consumidor, sin que se haya controlado la presencia de residuos químicos persistentes.

**Tabla VIII.** Residuos de Plaguicidas Organoclorados encontrados en la República Mexicana.

PLAGUICIDA ORGANOCOLORADO	NOMBRE	ENTIDADES DONDE SE ENCONTRO	
<b>PROHIBIDOS</b>	ALDRIN	Distrito Federal Nuevo Leon San Luis Potosi Tamaulipas	Edo de Méx Queretaro Sinaloa
<b>RESTRINGIDOS A CAMPAÑAS DE SALUD PUBLICA.</b>	<i>p,p'</i> -DDT	Chihuahua Edo de México Quintana Roo San Luis Potosí Sinaloa, Tlaxcala	Distrito Federal Hidalgo
<b>PERMITIDOS PARA USO AGRICOLA</b>	HCH $\gamma$	Aguascalientes Chihuahua Edo de México Hidalgo Queretaro Veracruz	Baja California Sur Distrito Federal Guanajuato Jalisco Tamaulipas
	HEPTACLORO	Distrito Federal Hidalgo México Queretaro Sinaloa Tamaulipas	Jalisco Nuevo León San Luis Potosí Tabasco
	HCB	Chihuahua Edo de México San Luis Potosí	Distrito Federal Hidalgo Veracruz

## 4.2. Análisis Cuantitativo.

En general podemos observar que la mayoría de las muestras de las entidades analizadas, presentan en promedio niveles inferiores a los límites prácticos máximos de tolerancia para residuos de plaguicidas organoclorados en leche y productos lácteos establecidos por la FAO, FDA y EEC valores que se presentan en la tabla IX.

**Tabla IX.** Comparación de los límites prácticos máximos para residuos de plaguicidas organoclorados en leche y productos lácteos. (EEC 1986, FAO/WHO 1986, FDA 1991) y los resultados obtenidos en este estudio.

PLAGUICIDA ORGANOCOLORADO	LIMITE PRACTICO*			
	F D A	FAO/OMS	EEC	Este estudio
HCH $\beta$	---	---	0.2	0.088
HCH $\gamma$	0.3	0.2	0.2	0.113
$\Sigma$ -HCH**	0.3	---	---	0.353
ALDRIN / DIELDRIN	0.3	0.15	0.15	0.057
ENDRIN	0.3	0.20	---	---
$\Sigma$ -DDT***	1.5	1.25	1.00	1.861
HEPT + EPOX DE HEPT	0.3	0.15	---	0.040
EPOX DE HEPT	---	---	0.10	---
HCB	---	0.3	0.25	0.065

\*ug/g base grasa    \*\* suma de HCH- $\alpha$ , HCH- $\beta$  y HCH- $\gamma$

\*\*\* suma de *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD y *p,p'*-DDT

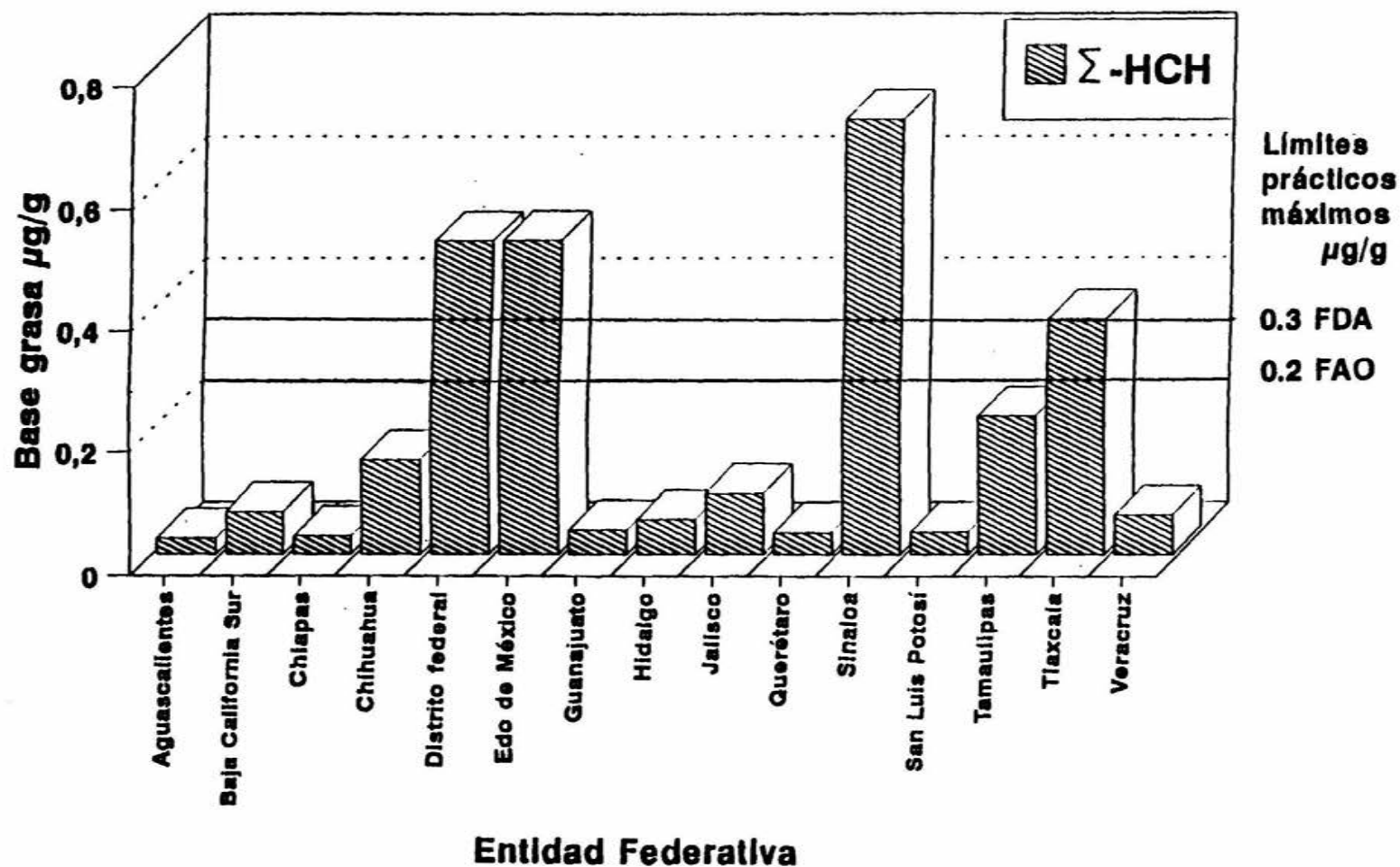
#### 4.2.1 Plaguicidas Organoclorados Alicíclicos.

En la gráfica IX podemos observar que algunas entidades sobrepasan los límites establecidos por una o varias organizaciones internacionales para la sumatoria de HCH (HCH- $\alpha$ , HCH- $\beta$  y HCH- $\gamma$ ). Si comparamos los resultados obtenidos del total de muestras analizadas en las entidades evaluadas con los límites prácticos máximos permitidos por la FDA podemos observar que cinco entidades de las evaluadas sobrepasan los límites establecidos ellas fueron Sinaloa (0.712 $\mu\text{g/g}$ ), Edo de México (0.514 $\mu\text{g/g}$ ), Distrito Federal (0.513 $\mu\text{g/g}$ ), Tamaulipas (0.412 $\mu\text{g/g}$ ) y Tlaxcala (0.384 $\mu\text{g/g}$ ). En Sinaloa, Tamaulipas y Tlaxcala el valor encontrado al efectuar la sumatoria se debe a que el HCH- $\gamma$  se encuentra en una concentración mayor con respecto a HCH- $\alpha$  y HCH- $\beta$ , como podemos observar en la gráfica X, Sinaloa (0.712 $\mu\text{g/g}$ ) sobrepasa aproximadamente dos y media veces los límites prácticos máximos establecidos por la FDA, la FAO/OMS y la EEC al igual que Tamaulipas (0.384 $\mu\text{g/g}$ ) pero solo en una y media veces. Sólo una entidad (Tlaxcala) con un valor de 0.202 $\mu\text{g/g}$  sobrepasa una vez el límite establecido por la FAO/OMS y EEC.

Dentro de los isómeros del Hexaclorociclohexano el isómero HCH- $\gamma$  es el único con propiedades insecticidas; por lo tanto la presencia de este compuesto en las leches es debido a que es utilizado en estas zonas para el control de plagas de los cultivos más importantes en estas zonas como son: cártamo, soya, trigo, sorgo, caña de azúcar, arroz, maíz, algodón y hortalizas como jitomate, pepino, papa, chile y calabacita también melón y sandía, además de su uso en entidades como Veracruz, Tabasco y Chiapas para el control de enfermedades endémicas como dengue y paludismo. (SAHR 1994).

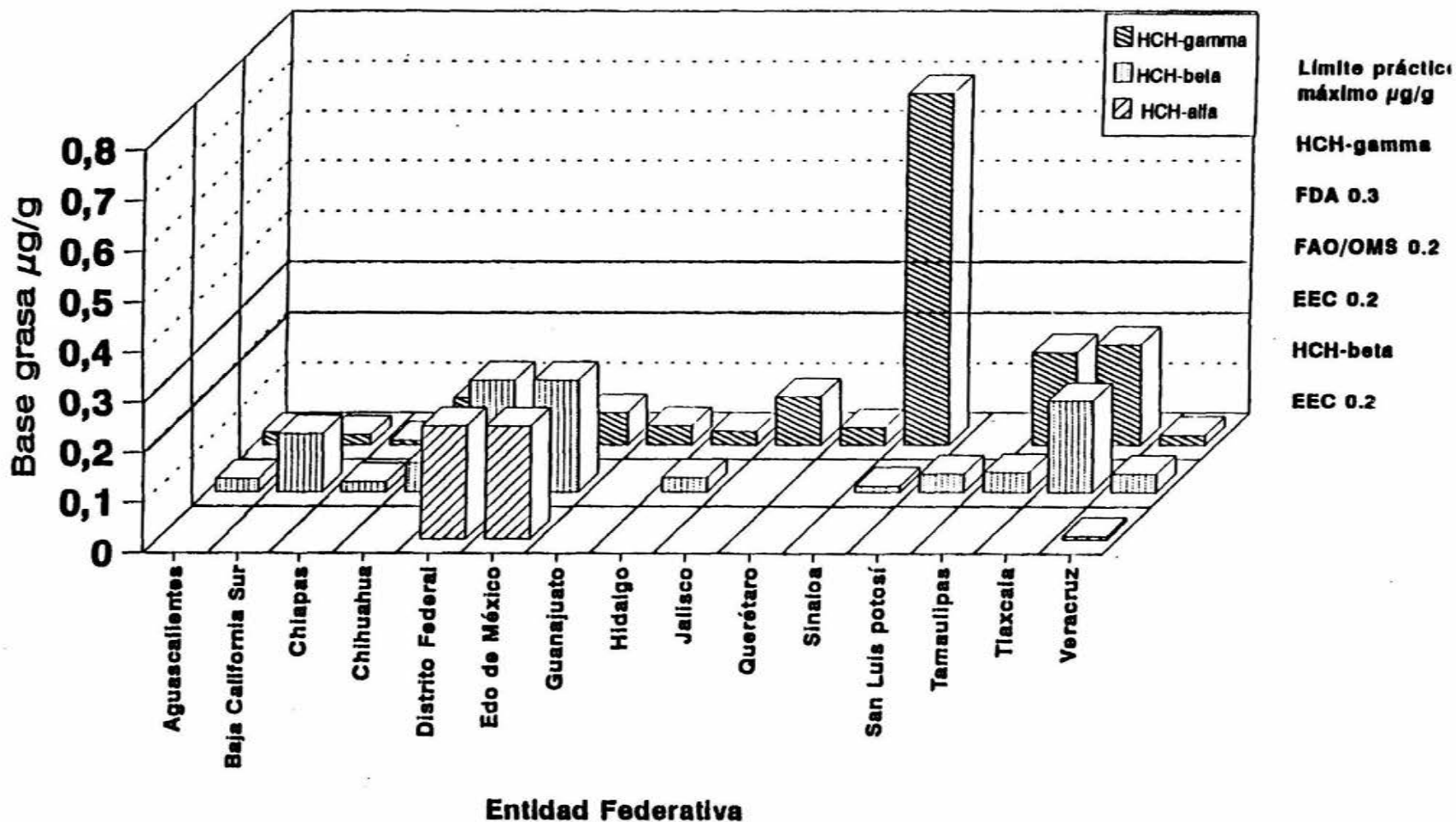
Por lo que respecta a HCH  $\beta$  se observa en la gráfica X, que las dos entidades que sobrepasan entre 1.25 veces el límite establecido por la EEC son el Distrito Federal con 0.225 $\mu\text{g/g}$  y Edo de México con 0.224 $\mu\text{g/g}$ .

**Gráfica IX. Concentración de la  $\Sigma$ -HCH (HCH-alfa, HCH-beta y HCH-gamma) en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana 1993/1994.**





**Gráfica X. Distribución de HCH-alfa, HCH-beta y HCH-gamma en leche de vaca en la República Mexicana 1993 - 1994.**



#### **4.2.2. Plaguicidas Organoclorados Ciclodiénicos.**

En cuanto a los plaguicidas ciclodiénicos como es el caso de aldrín, heptacloro y su producto de degradación epóxido de heptacloro, podemos observar en la gráfica XI, que haciendo la sumatoria para estos plaguicidas heptacloro más epóxido de heptacloro o de forma individual ninguno sobrepasa los límites prácticos máximos establecidos por la FDA, FAO/OMS y EEC. Para aldrín el único estado que se encuentra cercano al límite establecido por la FAO/OMS y EEC es Nuevo León (0.149 ug/g.)

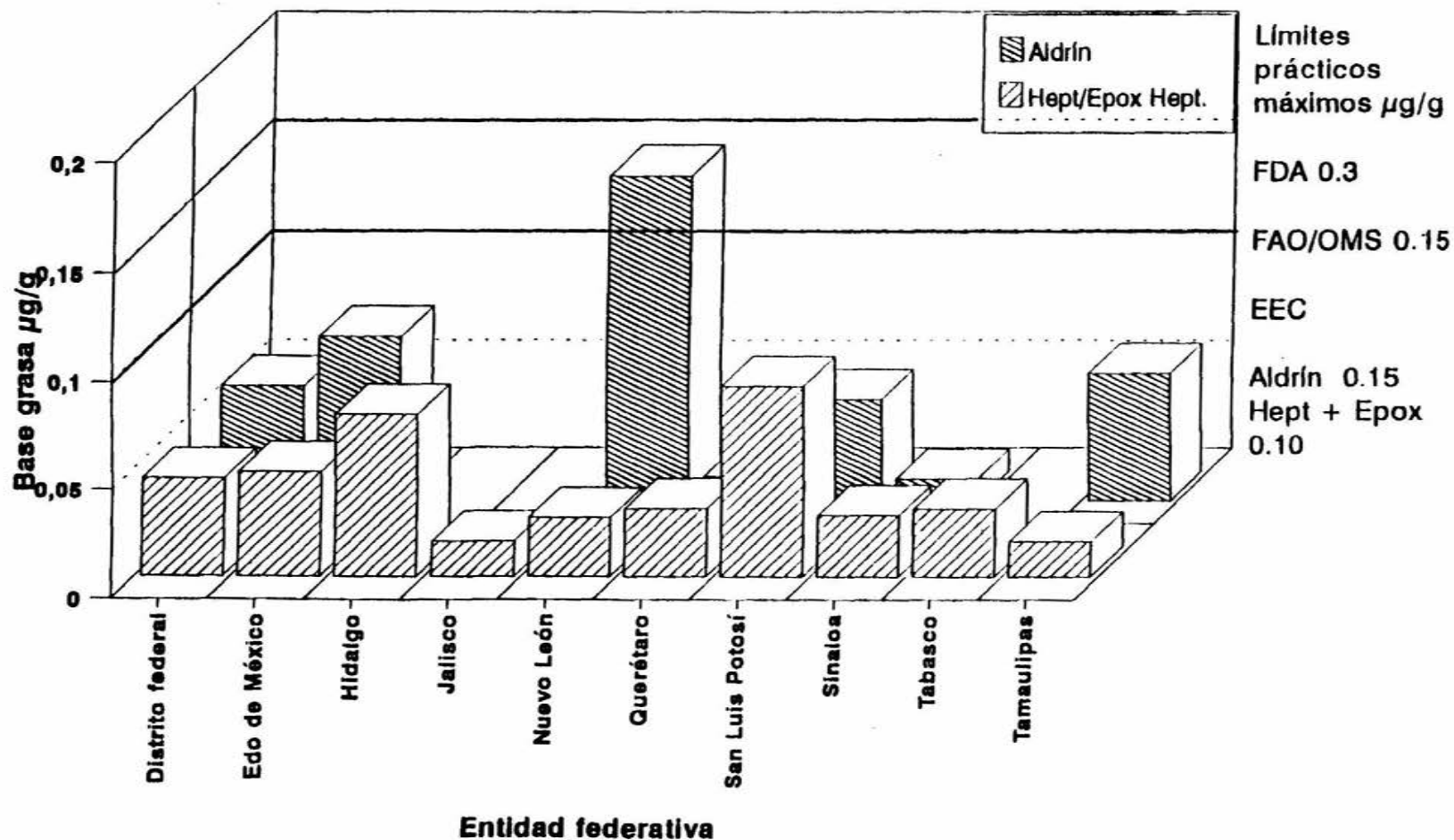
#### **4.2.1. Plaguicidas Organoclorados Aromáticos**

Con respecto a HCB podemos observar en la gráfica XII que ninguna de las entidades en donde se encontró rebasan los límites máximos establecidos por la FAO/OMS y EEC.

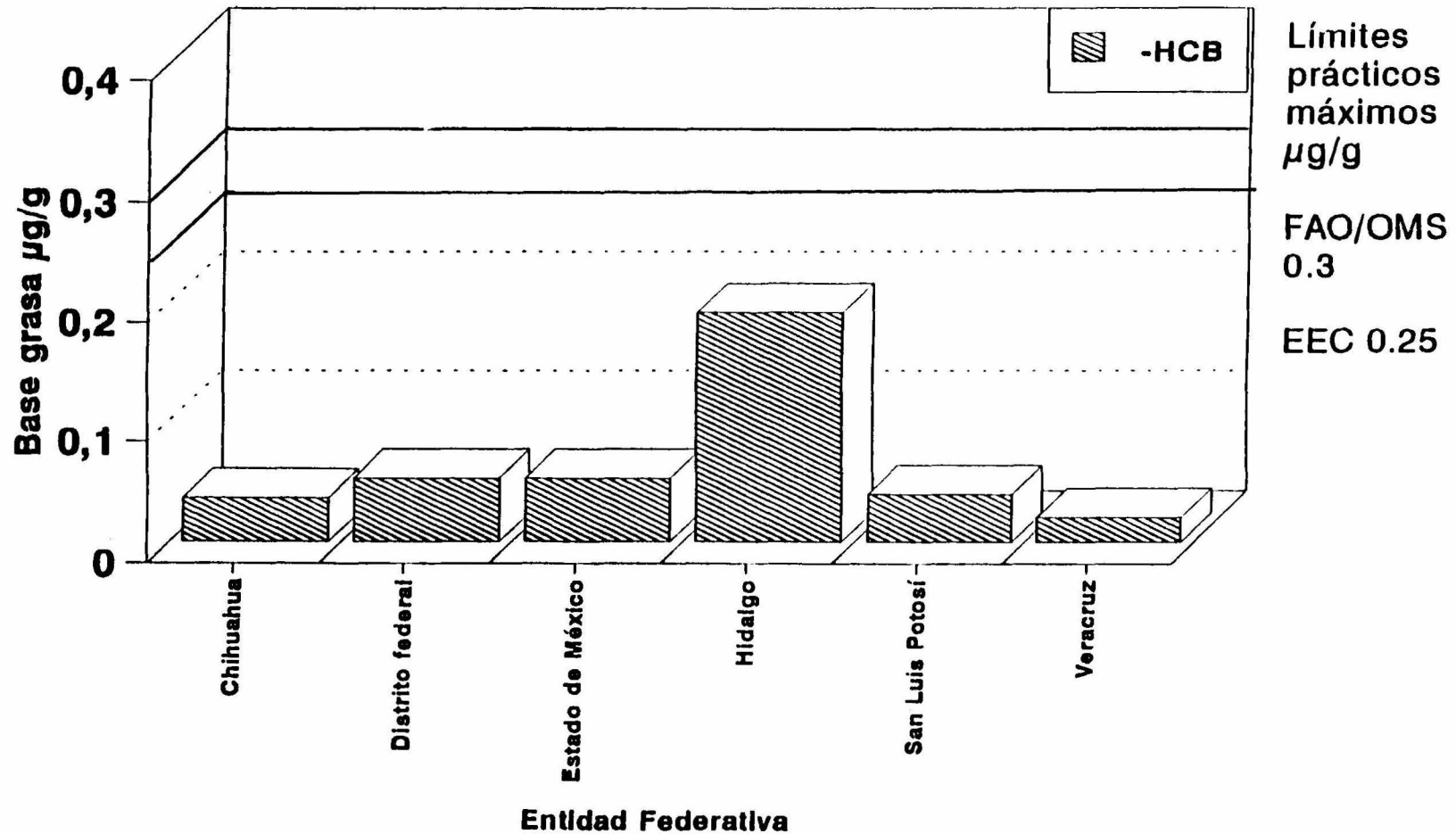
En las gráficas XIII, XIV y XV, se observa la sumatoria de DDT (p,p'-DDE + p,p'-DDD + p,p'-DDT) en las entidades evaluadas podemos observar que algunas sobrepasan los límites establecidos ya sea por una o varias de las asociaciones ( FDA, FAO/OMS y EEC). En la gráfica XVI podemos observar que solo cuatro entidades rebasan los límites prácticos establecidos por la EEC, FDA y FAO/OMS estas fueron: Chihuahua (4.76 ug/g) cuatro veces; Durango (1.615 ug/g), Coahuila (1.615 ug/g) y Veracruz (1.434 ug/g) una vez. Zacatecas (1.009 ug/g) se encuentra en el límite práctico establecido por la EEC. Algunas de las causas a las que se les puede atribuir tales resultados es que en estos estados el cultivo intensivo del algodón y sorgo (SARH 1994) han sido una de las principales cosechas agrícolas durante muchos años, para evitar las pérdidas económicas debidas a diferentes plagas que atacan a estas, se han usado plaguicidas organoclorados en cantidades masivas desde hace cerca de treinta años. (Restrepo, Y. 1992). Por otra parte Hidalgo (1.153 ug/g), Oaxaca (1.137 ug/g), San Luis Potosí (1.150 ug/g) y Veracruz (1.434 ug/g) sobrepasan una vez el límite práctico para la FAO/OMS y la EEC una de las causas de estos resultados es que en estas zonas el DDT se usa para el control de vectores de enfermedades endémicas como paludismo y dengue.

Por lo tanto, encontrar plaguicidas organoclorados tanto alicíclicos como ciclodiénicos y aromáticos es debido a que actualmente se encuentran distribuidos en todo el medio ambiente de las entidades evaluadas y la alta contaminación de las leches procedentes de estas regiones, observada en el presente estudio es causada principalmente por la tendencia de los plaguicidas a la biocumulación a través de los eslabones de la cadena alimenticia y su movilidad en el medio ambiente.

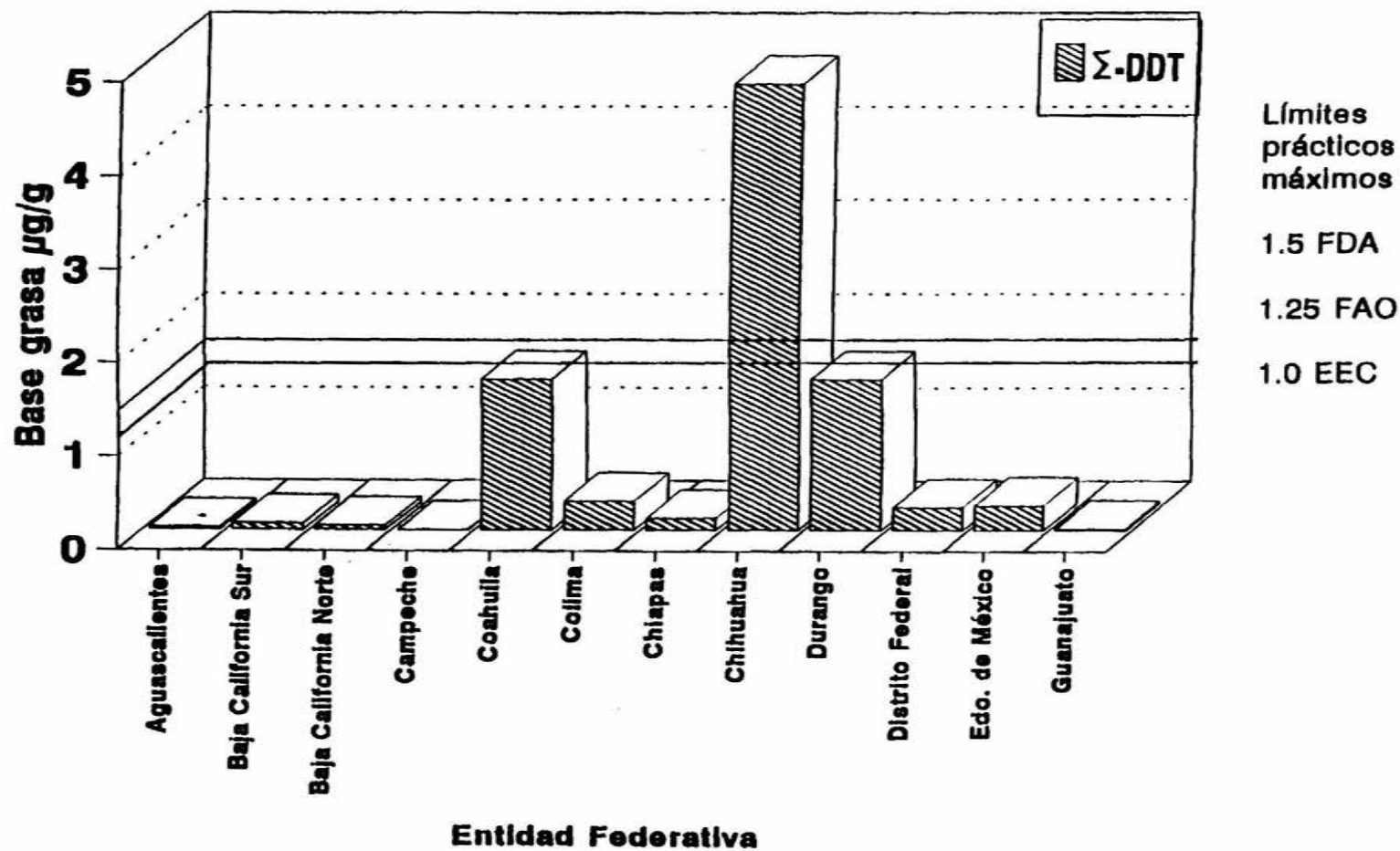
**Gráfica XI .Concentración de Heptacloro/Epóxido de Heptacloro y Aldrin en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana 1993/1994**



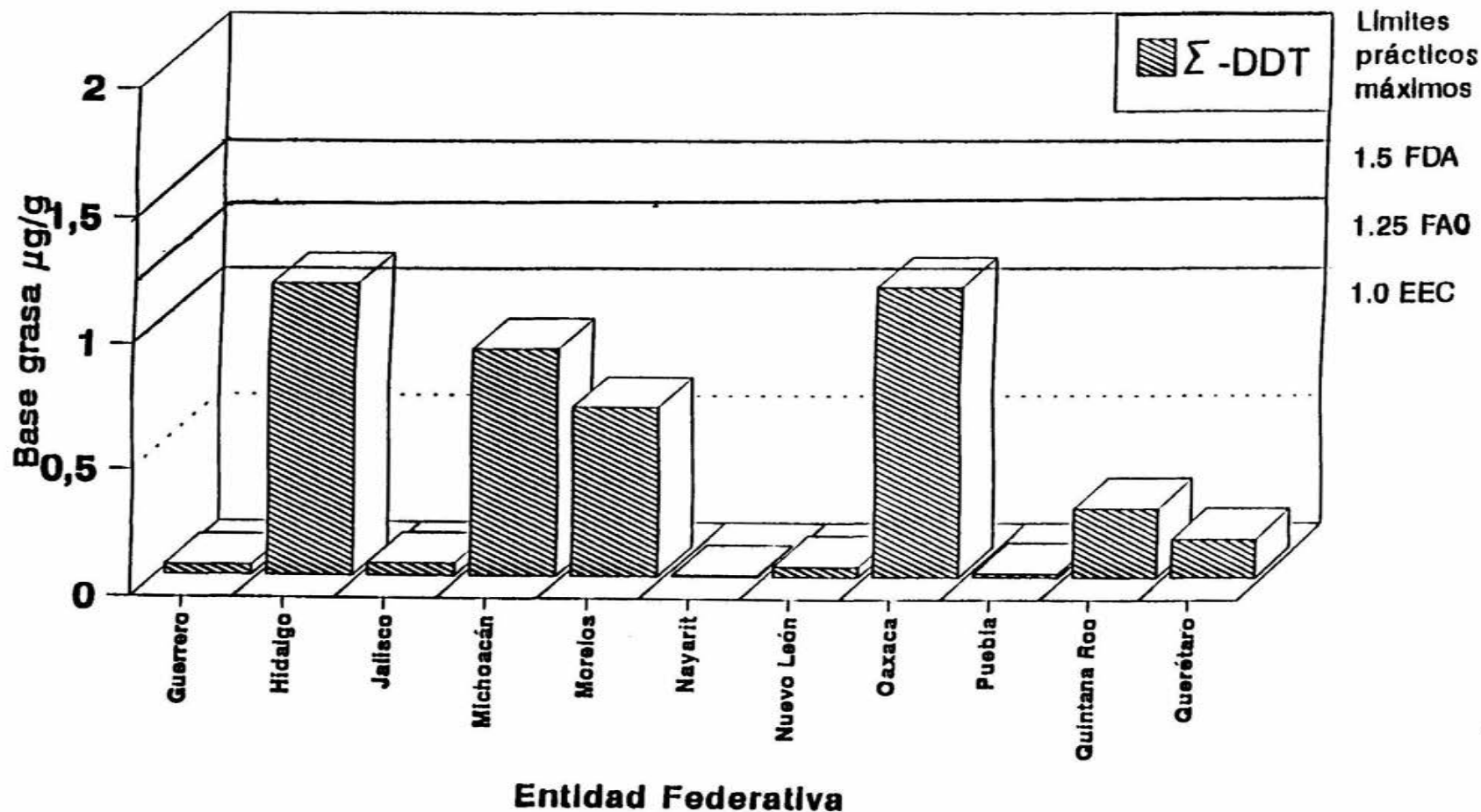
**Gráfica XII. Concentración de HCB en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana 1993-1994.**



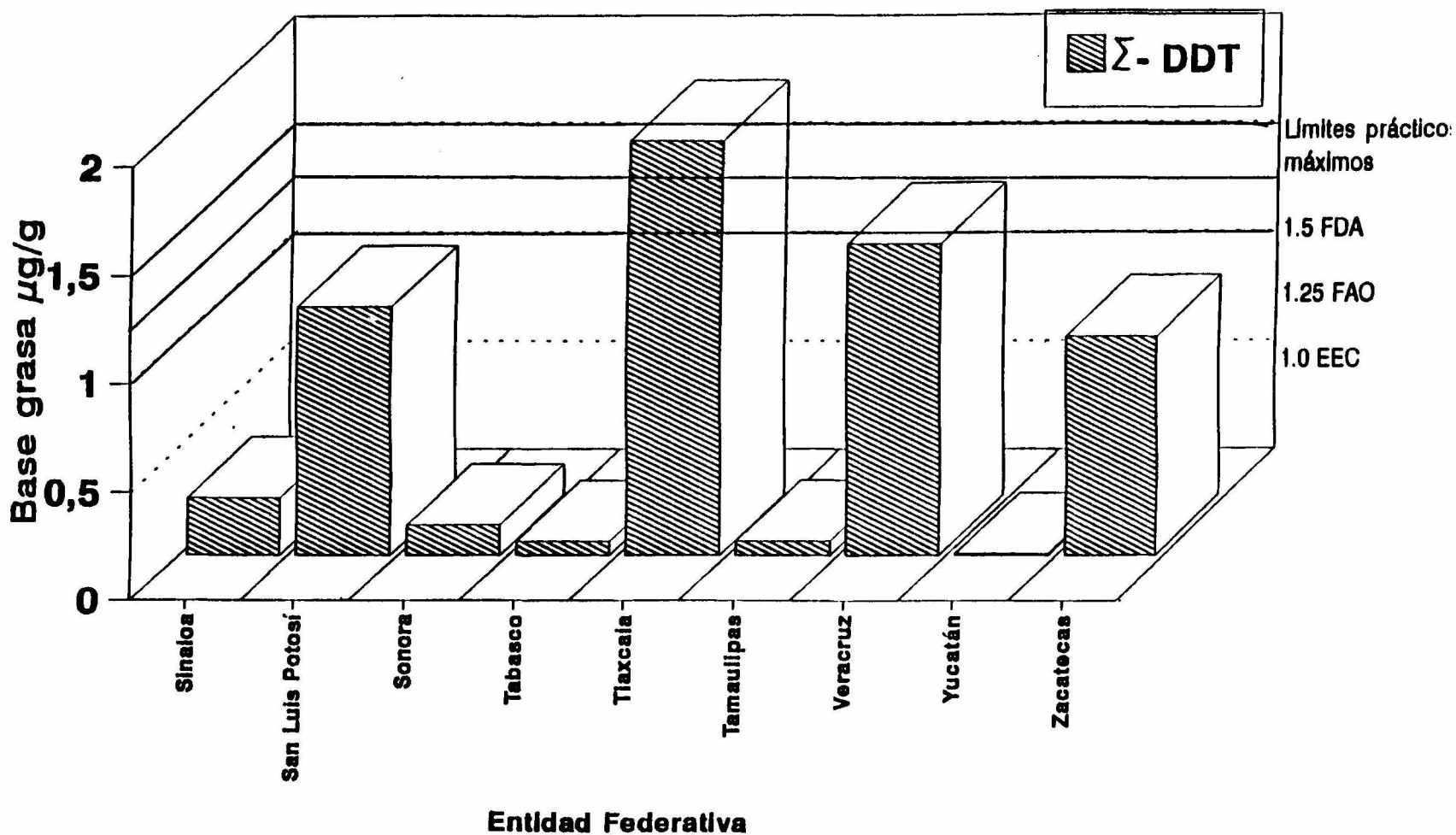
**Gráfica XIII. Comparación de la concentración de la  $\Sigma$ DDT(p,p'DDE + p,p'DDD + p,p'DDT) y los límites prácticos máximos en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana 1993/1994**



**Gráfica XIV. Comparación de la concentración de la  $\Sigma$ -DDT(p,p'DDE + p,p'DDD + p,p'DDT) y los límites prácticos máximos en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana 1993/1994**

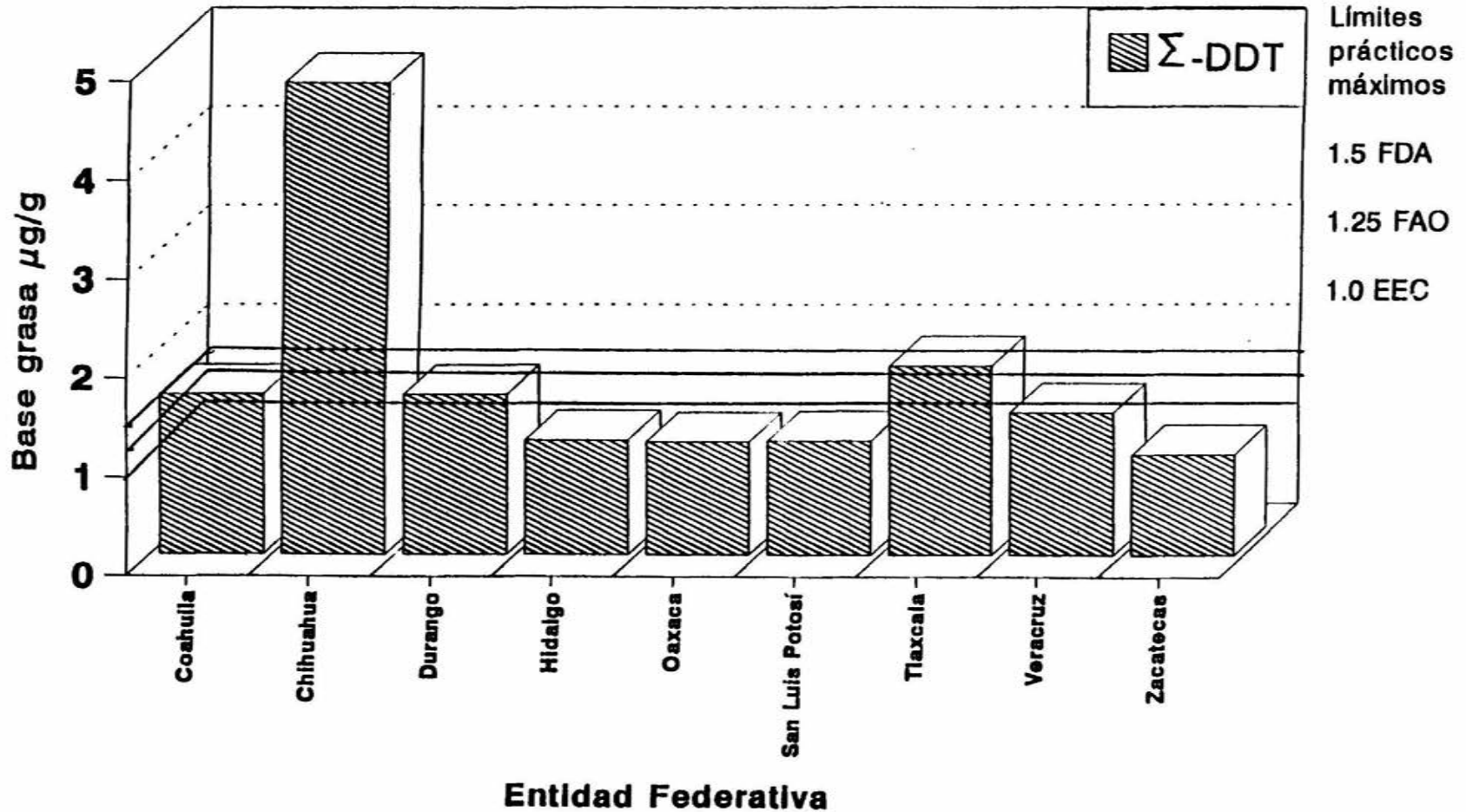


**Gráfica XV. Concentración de la  $\Sigma$ -DDT ( p,p' DDE + p,p' DDD + p,p' DDT) y los límites prácticos máximos en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana 1993/1994**





**Gráfica XVI. Comparación de la concentración de la  $\Sigma$ -DDT (p,p'DDE + p,p'DDD + p,p'DDT) y los límites prácticos máximos en leche pasteurizada de vaca en la República Mexicana 1993/1994**



#### 4.3. Comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los efectuados en México 1975, 1982 y 1988.

En la tabla X y la gráfica XVII, se establece una comparación entre los resultados obtenidos en estudios llevados a cabo en México en 1975, 1982 y 1988 con los resultados obtenidos en este estudio (México 1994), podemos observar un aumento de 4 veces en la concentración de la  $\Sigma$ -HCH de 1975 a 1994 (0.076  $\mu\text{g/g}$ ) a 0.353  $\mu\text{g/g}$ ), para el caso de la  $\Sigma$ -DDT observamos un aumento de 8 veces (0.232 a 1.861 $\mu\text{g/g}$ ), en este último estudio (1994) fueron detectados y cuantificados otros plaguicidas como HCB, aldrín, heptacloro y epóxido de heptacloro, plaguicidas que no fueron detectados en los estudios llevados a cabo en México 1975, 1982 y 1988.

Podemos observar en la tabla X y la gráfica XVII que al hacer una comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los registrados en otros, para la  $\Sigma$ -HCH, se observa que la tendencia que han seguido estos compuestos a lo largo de 9 años de 1975 a 1994 ha sido incrementar su concentración, encontrándose para 1994 un valor 4 veces superior al registrado en 1975. En la gráfica XVIII se presenta la concentración de los isómeros de manera individual podemos observar que de 1975 a 1982 se presentó un aumento en HCH- $\gamma$  y a partir de 1982 a 1994 se presenta una disminución de este isómero y un aumento en los isómeros HCH- $\alpha$  y HCH- $\beta$ , lo que indica que de 1982 a 1994 ha habido una disminución en el uso de HCH- $\gamma$ , el aumento de 1982 a 1994 de los otros dos isómeros nos indica que el HCH- $\gamma$  que esta presente en el medio se encuentra en proceso de degradación.

En la gráfica XVII podemos observar para la  $\Sigma$ -DDT un aumento significativo de 1975 a 1988 y una disminución de 1988 a 1994, lo que nos indicaría que la aplicación de estos plaguicidas a los campos de cultivo a disminuido pero en realidad si comparamos esto con la gráfica XIX, en donde se observan los resultados obtenidos de manera individual para los metabolitos de DDT podemos observar que el aumento de 1975 a 1988 es debido solo a la degradación del DDT en su metabolito principal el *p,p'*-DDE y la concentración del *p,p'*-DDD y *p,p'*-DDT es menor, no así de 1988 a 1994 en donde la concentración encontrada

para *p,p'*-DDE fue menor en comparación con *p,p'*-DDD y *p,p'*-DDT para este último se registró la concentración más alta, esto nos indica que de 1975 a 1988 se venía presentando un proceso de metabolización normal en mamíferos y de 1988 a 1994 se ha seguido aplicando el DDT a los campos de cultivo a pesar de estar restringido su uso solo a campañas de salud pública.

**Tabla X.** Comparación de los resultados obtenidos en el análisis de leche de vaca en México 1975, 1982, 1988 y 1994. ug/g base grasa.

<b>AÑO</b>	<b>HCH-β</b>	<b>HCH-α</b>	<b>HCH-γ</b>	<b>Σ-HCH</b>	<b>p,p'-DDE</b>	<b>p,p'-DDD</b>	<b>p,p'-DDT</b>	<b>Σ DDT</b>
<b>1975a</b>	0.032	0.040	0.040	0.076	0.082	0.060	0.090	0.232
<b>1982b</b>	0.050	0.020	0.200	0.252	0.370	0.050	0.050	0.470
<b>1988c</b>	0.200	0.060	-----	0.260	2.560	0.050	0.100	2.710
<b>1994d</b>	0.088	0.152	0.113	0.353	0.324	0.461	1.076	1.861

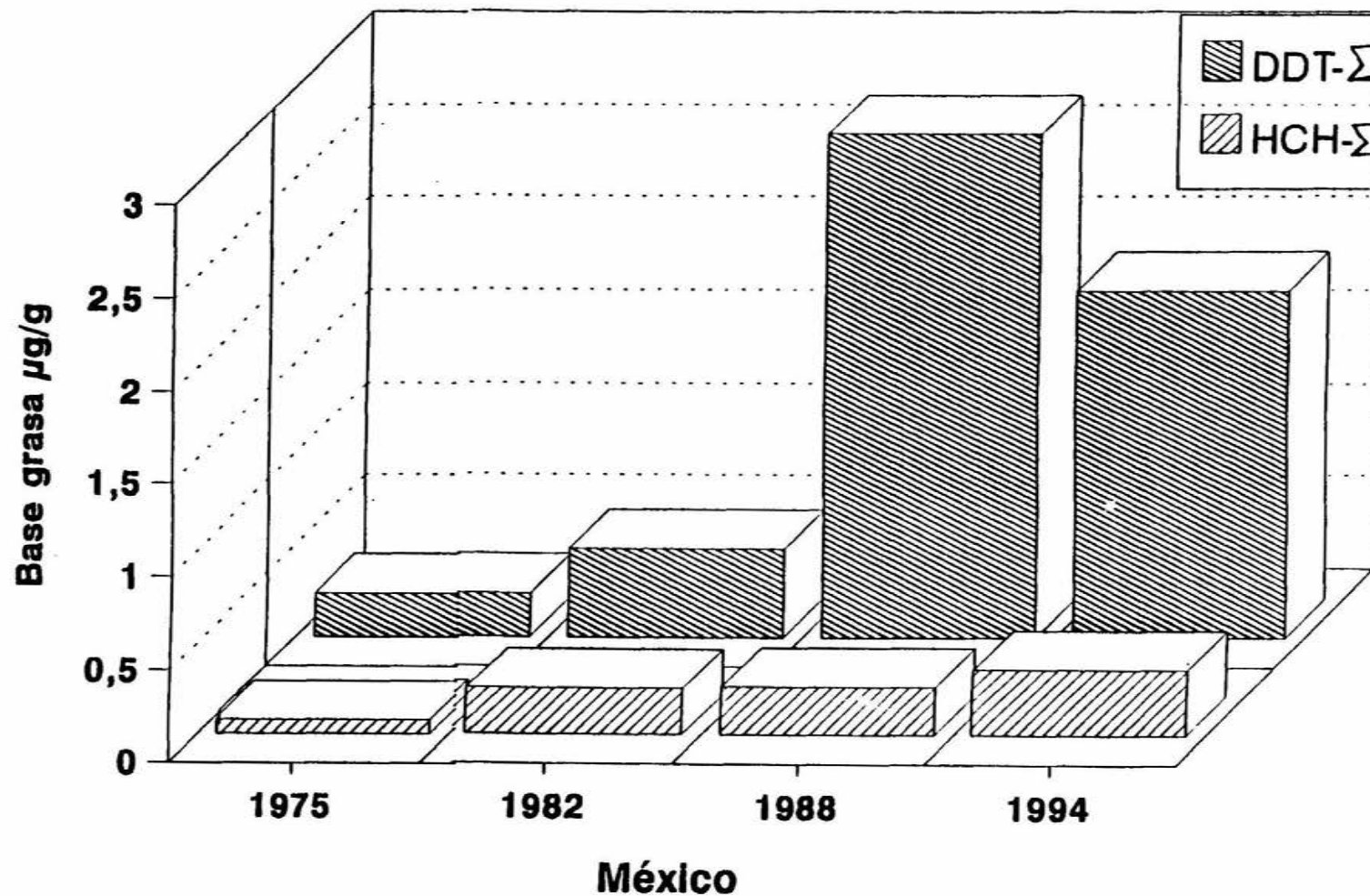
a Albert L y Reyes R, 1975

b Albert L, Vega P, y Nava E. 1982

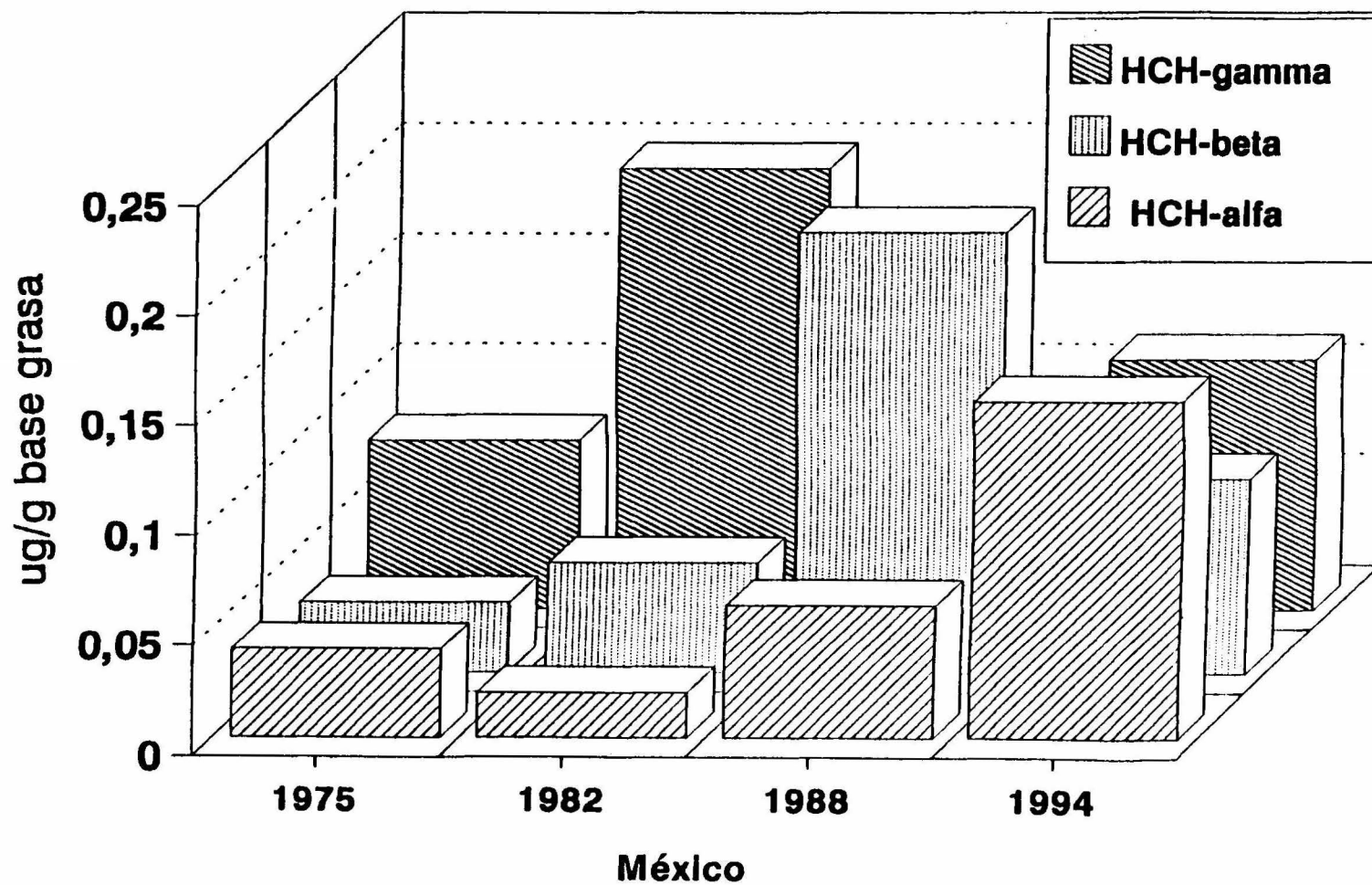
c Albert et al., 1988b

d Resultados de este estudio México 1994

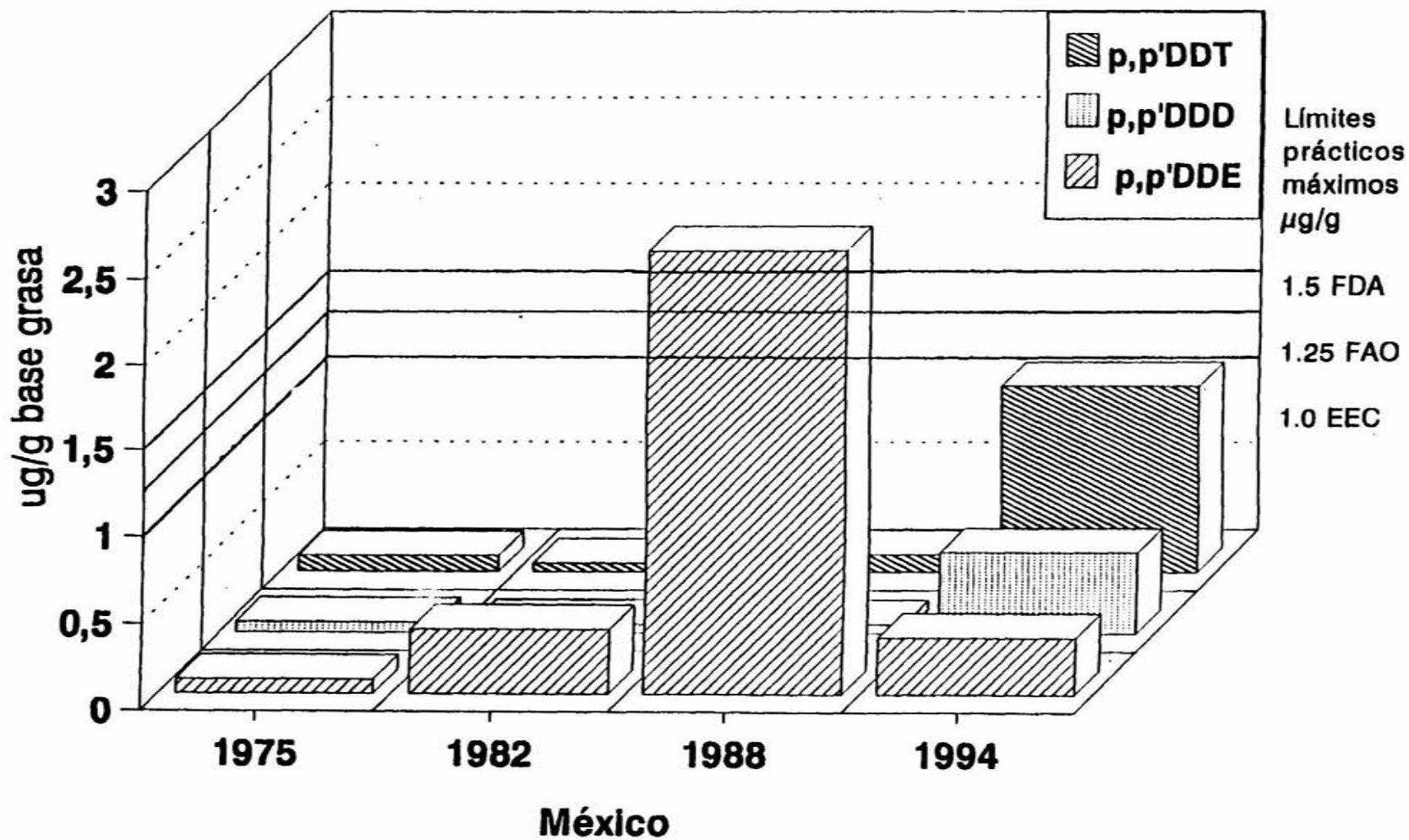
**Gráfica XVII. Comparación de la concentración de la  $\Sigma$ -HCH y  $\Sigma$ -DDT en leche de vaca varlos estudios llevados a cabo en México 1975, 1982 y 1988 con México 1994.**



**Gráfica XVIII. Comparación de la concentración de la  $\Sigma$ -HCH en leche de vaca varios estudios llevados a cabo en Mexico 1975, 1982 y 1988 con Mexico 1994.**



**Gráfica XIX. Comparación de la concentración de p,p'DDE, p,p'DDD y p,p'DDT en leche de vaca varios estudios llevados a cabo en México 1975, 1982 y 1988 con México 1994.**



#### 4.4. Comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los efectuados en países subdesarrollados.

En la tabla XI y en la gráfica XX se comparan los resultados de este estudio para la  $\Sigma$ -HCH con los registrados en distintos países subdesarrollados podemos observar que nuestros resultados se encuentran 13 veces por arriba de los resultados obtenidos en estudios llevados a cabo en Israel 1983 y Grecia 1983 y una vez por arriba de los registrados en Israel 1976 y la India 1980.

Para la  $\Sigma$ -DDT, los resultados se encuentran 2 veces por arriba de los registrados en Israel 1976 y más de 30 veces por arriba de los registrados en Israel 1986 y Uganda 1996 y 17 veces superiores a los registrados en Israel 1983.

**Tabla XI.** Comparación de los resultados obtenidos en el análisis de leche de vaca en diversos países subdesarrollados y México 1994.

PAIS	AÑO	HCH- $\alpha$	HCH- $\beta$	HCH- $\gamma$	$\Sigma$ HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	$\Sigma$ -DDT
Israel a	1976	N.A.	N.A.	0.265	0.265	0.420	0.346	0.215	0.981
India b	1980	0.016	0.009	0.200	0.225	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Israel c	1983	N.A.	N.A.	0.027	0.027	0.056	0.033	0.015	0.104
Grecia d	1983	0.010	0.006	0.010	0.026	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Israel e	1986	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.055	0.032	0.000	0.065
México f	1994	0.152	0.088	0.113	0.353	0.324	0.461	1.076	1.861

a Pines y Cucos 1988

b Wedberg 1978

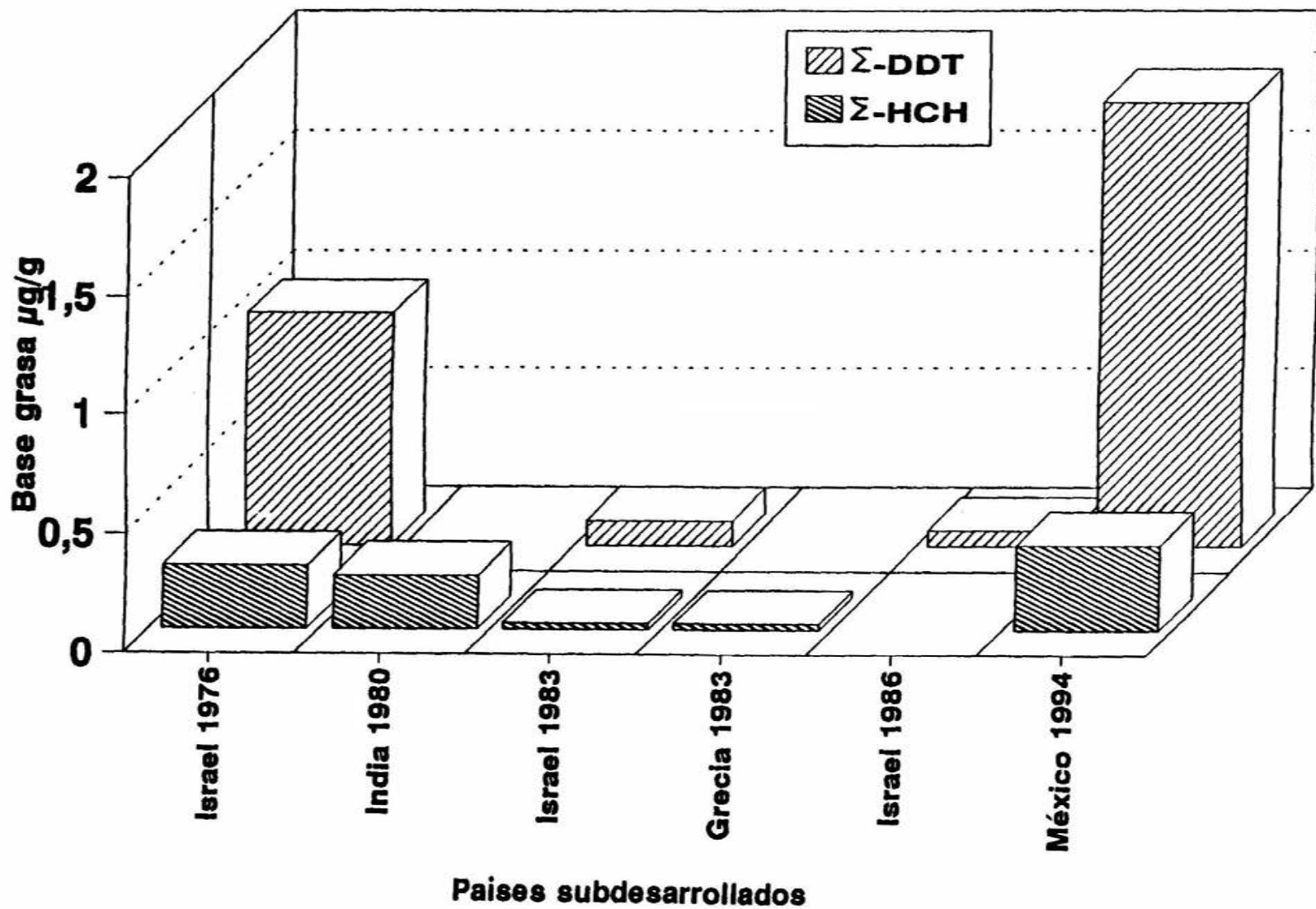
c Pines y Cucos 1988

d Fytianos et al 1985

e Pines y Cucos 1988

f Resultados de este estudio México

**Gráfica XX. Comparación de la concentración de la  $\Sigma$ -HCH y  $\Sigma$ -DDT en leche de vaca varlos estudios llevados a cabo en países subdesarrollados y México 1994.**





#### 4.5. Comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los efectuados en países desarrollados

En cuanto a los países desarrollados podemos observar en la tabla XII y la gráfica XXI, que los resultados obtenidos en este estudio para la  $\Sigma$ -HCH son 35 veces superiores a los registrados en países desarrollados como USA 1976, y Japón 1987, una vez por arriba de los encontrados en España 1972, 1977 y 1987, y 4 veces superiores a los identificados en España 1990.

Por otra parte los resultados obtenidos para la  $\Sigma$ -DDT en los distintos estudios efectuados en países desarrollados son entre 7 y 232 veces menores a los registrados en este estudio.

**Tabla XII.** Comparación de los resultados obtenidos en el análisis de leche de vaca en diversos países desarrollados y México 1994

PAIS	AÑO	HCH- $\alpha$	HCH- $\beta$	HCH- $\gamma$	$\Sigma$ -HCH	p,p' DDE	p,p' DDD	p,p' -DDT	$\Sigma$ -DDT
España a	1972	0.125	N.A.	0.100	0.225	0.150	N.A.	0.100	0.250
USA b	1976	N.A.	N.A.	0.010	0.010	N.R.R.	N.R.R.	N.R.R.	0.010
España c	1977	0.200	N.A.	0.071	0.271	0.068	0.031	0.033	0.132
Canada d	1986	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.008	N.A.	N.A.	0.008
Japón e	1987	N.R.R.	N.R.R.	N.R.R.	0.009	0.010	0.000	0.010	0.020
España f	1987	0.018	0.009	0.024	0.051	N.R.R.	N.R.R.	N.R.R.	0.021
España g	1990	0.025	0.026	0.034	0.085	0.014	0.000	0.000	0.014
México h	1994	0.152	0.088	0.113	0.353	0.324	0.461	1.076	1.861

a. Carrasco et al 1976

b. Wedberg et al 1978

c. Pozo et al 1977

d. Frank y Braun 1989

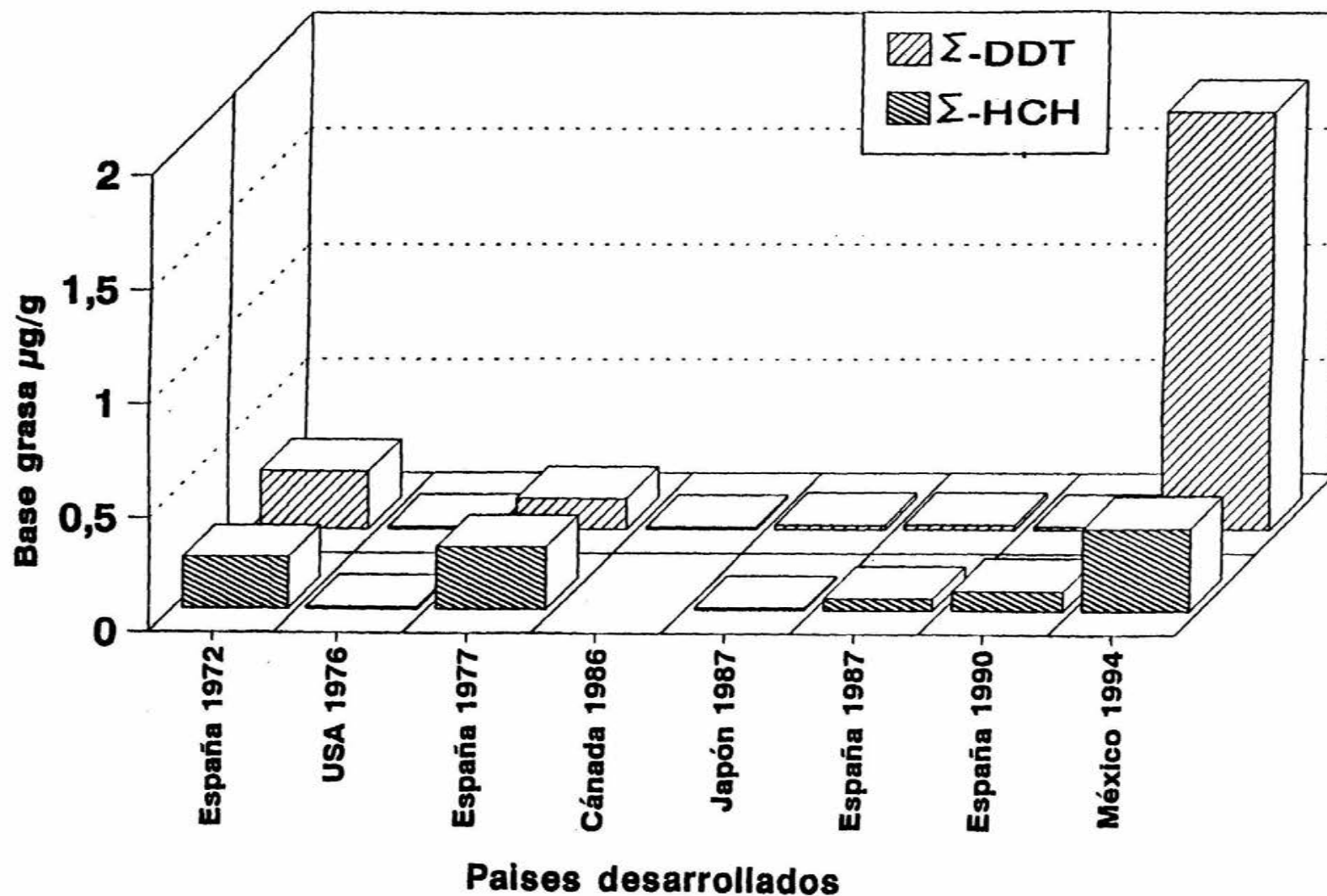
e. Man Hing Ip 1990

f. De la Riva y Anadon 1991

g. Hernández L.M. et al 1994

h. Resultados de este estudio México 1994

**Gráfica XXI. Comparación de la concentración de la  $\Sigma$ -HCH y  $\Sigma$ -DDT en leche de vaca varios estudios llevados a cabo en países desarrollados y México 1994.**



#### **4.6 Comparación entre las ingestas diarias aceptables y las ingestas diarias calculadas para niños (10 Kg) y adulto (70 Kg) obtenidas de las 32 entidades analizadas en la República Mexicana.**

Se llevó a cabo el calculo de las ingestas diarias por entidad por niño (10 Kg) y adulto (70Kg), las ingestas diarias calculadas son menores a las ingestas diarias aceptables establecidas por la OMS, tanto para niños como para adultos en todas las entidades analizadas, aunque en algunos estados se rebase los límites prácticos máximos

Cabe aclarar que el calculo de las Ingestas diarias Aceptables propuestas por la OMS son en base a individuos de edad adulto y no existen ingesta diarias aceptables propuesta tomando como base niños que en realidad es la población que se encuentra expuesta más directamente a estos contaminantes que son neurotóxicos, ya que el consumo de leche por día es mayor en niños que en adultos.

## V. CONCLUSIONES.

- \* Todas las entidades analizadas presentan al menos un residuo de plaguicidas organoclorados.
  
- \* Las entidades que presentaron mayor número de residuos de plaguicidas fueron el Distrito Federal y el Estado de México.
  
- \* HCH- $\gamma$  y p,p'DDT, a pesar de estar restringidos solo a campañas de salud pública se siguen utilizando en grandes cantidades en entidades como Chihuahua, Sinaloa, Hidalgo y Tlaxcala.
  
- \* De 1988 a la fecha ha habido una disminución en los metabolitos del DDT, pero nuevamente se encuentra el compuesto original p,p'DDT lo que nos indica que en los últimos años ha habido un reapunte en el uso de DDT en Mexico siendo este junto con China y la India los únicos productores de DDT a nivel mundial. (RAPAM, 1996).
  
- \* Los resultados de este estudio se encuentran entre 10 a 200 veces por arriba de los resultados de estudios llevados a cabo tanto en países subdesarrollados como desarrollados.
  
- \* La ingesta diaria sólo fue calculada para la ingestión de leche, sin contar el aporte de residuos de plaguicidas por parte de productos como carne, verduras y frutas.
  
- \* A pesar de que algunas entidades sobrepasan los límites prácticos máximos establecidos por la FAO/WHO, ellas no sobrepasan la ingesta diaria aceptable (IDA) debido a que esta fue establecida para adultos cuyo consumo de leche es menor que para niños que es la población que se encuentra en mayor riesgo de daño neurológico por la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1 Albert, L. y Reyes, R. 1975. Organochlorine pesticide residues in milk and milk products in Mexico. *Rev. Soc. Quim. Mex.* 19(5):215
- 2 Albert, L. y Reyes, R. 1978. Plaguicidas Organoclorados II. Contaminación de algunos quesos por plaguicidas organoclorados. *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 22(2) 65-72.
- 3 Albert, L. Loera R y Saval S. 1981. Plaguicidas Organoclorados IV. Residuos de Plaguicidas Organoclorados en huevo de gallina. Estudio preliminar en dos ciudades mexicanas. *Biótica* 6(3) 325- 338.
- 4 Albert, L. Vega, P y Nava, E. 1982 Plaguicidas organoclorados IV. Residuos de plaguicidas organoclorados en leches evaporadas mexicanas. *Biótica* 7:3 - 473-482.
- 5 Albert, L., Flores, J y Reyes R. 1986. Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados en cremas y mantequillas mexicanas. *Revista de Toxicología* 3:51-63.
- 6 Albert, L y Alpuche, L. 1987. Determinación de plaguicidas organoclorados en quesos de la Comarca Lagunera, Mexico. *Toxicología (Uruguay)* 2(1):61-85.
- 7 Albert, L. 1990. Los plaguicidas y sus efectos en el ambiente y la salud. CECODES, Mexico D.F.
- 8 Bercovici, B ; Wassermann M ; Cucos S ; Ron M ; Wassermann D y Pines A. 1983. Serum levels of polychlorinated biphenyls and some organochlorine insecticides in women with recent and former missed abortions. *Environ Res* 30:169-174.
- 9 Brown L. M., Blair A; Gibson R. Everett G.D., Cantor K. P; Schuman L. M; Burmesiter L. F; Van Lier S. F y Dick F. 1990. Pesticides exposures and other agricultural risk factors for leukemia among men in low and Minnesota. *Cancer Res* 50:6585-6589.
- 10 Carrasco J. M; Cuñat, P; Martinez M ;Primo E. 1976. Pesticide residues in total diet samples. 1971-1972. *Pestic Monit J.* 10:18-23.
- 11 Diario Oficial de la Federación. Agosto 1991. Organos del gobierno constitucional de los Estados Unidos Mexicanos. Catalogo Oficial de plaguicidas, tomo CDLV No.13, Mexico, D.F. 1ra y 2da. Sección 128.
- 12 Dogheim, S.M; El-Shafeey Mohamed; Abal M.H. Afifi y Fatma E. Abdel-Aleem. 1991. Levels of pesticide residues in Egyptian human milk samples and infant dietary intake. *J. Assoc. Off Anal. Chem.* 71(1)

- 13 Dogheim, S. M; Almaz M. M., Kostandi S.N., Hegazy M, E 1988. Pesticide residues in milk and fish samples colleted from Upper Egypt. *J.Assoc. Off Anal. Chem* 71(5).
- 14 Downey W.K; Flynn P.N y Aherne S.A. 1975. Organochlorine content of milk's, dairy products and animal feed ingredients: Ireland 1971-1972. *Journal of Dairy Research* 42,21-29.
- 15 Duggan R.E.1967.Chlorinated Pesticide residues in fluid milk and other dairy products in United States. *Pesticides Monitoring Journal*, 1 (3):2-8.
- 16 Edward C.C.,1975. *Persistent Pesticides in the Environmental*, pp 6 y 7 CRc Press, Inc., Clevelanland, Ohio,
- 17 EEC. 1986. Council Directive 86/363/EEC of 24 July 1986 on Maximum limits for pesticide residues in animal food products. *Oficial Journal of the European Communities*,no. L 221/43 of 07 August 1986.
- 18 EPA. 1980. *Manual of Analytical Methods for the Analysis of Pesticides in Humans and Environmental Samples*,sección 5A,10 y 11 United States,Environmental Protection Agency.
- 19 EPA. 1986. Exposure assessment for hexachlorobenzene. U. S. A. Environmental Protection Agency, Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, D. C. (authors: Carpenter, et al) EPA 560/5-86-019.
- 20 Eto, M.,1976. *Organophosphorous Pesticides; Organic and Biological Chemistry*, p.3,CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio.
- 21 FAO/WHO Codex Alimentarius Commission. 1986. *Codex maximum limits pesticide residues*, 2nd edition.
- 22 Faustini, A; Forastiere F. D. Beta L ; Maglicla E, M; Perucci, C.A. 1993. Cohort study of mortality among farmers and agricultural workers. *Med Lar* 84:31-41.
- 23 FDA. 1991. Food and Drug Administration pesticide program Residues in Food, 1990. *J. Assoc. Offic Anal Chem* 74:121A-141A.
- 24 Frank R; Braun H., Holdrinet M; Sirons G.L. Smith E; y Dixon D.W. 1977. Organochlorine insecticides and Industrial pollutants in the milk supply of southern Ontario, Canada. *J. Food Protection* 42:31-37.
- 25 Frank R. y Braun H.E. 1989. PCB and DDE Residues in milk supplies of Ontario, Canada, 1985-1986. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 42:666-669.

- 26 Fries G.F. and Marrow G.S. 1976. Hexachlorobenzene retention and excretion by dairy cows. *J. Dairy Sci* 59: 475-480
- 27 Fytianos K; Vasilifkiotis G; Weil L; Lavendis E; y Laskaridis N. 1985. Preliminary study of organochlorine compounds in milk products human milk, and vegetables. *Bull Environ Contam Toxicol* 34: 504-508
- 28 Garabrant D; H, Held J ;Langholz B, Peters J, M, Mack T, M. 1992. DDT and related compounds and risk of pancreatic cancer. *J. Natl Cancer Inst.* 84:764-771.
- 29 Gladen B, C. y Rogan W, J. 1995. DDE and shortened duration of lactation in a northern mexican town. *Am J. Public Health.* 85:504-508.
- 30 González M J, Fernández M A y Hernández L M. 1991. Levels of Chlorinated insecticides, total PCBs and PCB congeners in spanish gull eggs. *Arch Environ Contam Toxicol* 20:343-348
- 31 Gould F. 1966. *Organic Pesticides in the Environmental*, A.C.S.Publications, 1966, 60 Washington, D.C.
- 32 Hernández, L. M.,Fernández L.M y González M<sup>o</sup>J. 1992. Organochlorine pollutants in water, soils and earthworms in the Guadalquivir River, Spain.*Bull. Environ Contam Toxicol.* 49:192-198.
- 33 Hernández, L M., Fernandez M. A; Jimenez B; Gonzalez M.J,Garcia J.f. 1994. Organochlorine Pollutants in Meats and Cow's milk from Madrid (Spain). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 52 : 246-253.
- 34 IARC/International Agency For research of cancer. 1979. Hexachlorocyclohexane (Technical HCH and Lindane) IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum 20:195-239.
- 35 Kay K. 1973. Toxicology of Pesticides. Recent advances. *Environ. Res.*, 6,202-243.
- 36 Kenaga E.E. 1972. Factors related to bioconcentration of pesticides, in environmental toxicology of pesticides. Ed, for Matsumura, F, Maalory Boush G. Misato, T. p.p. 193-228, Academic Press. Nueva York.
- 37 Knipling, E.I y Westlake, W.1966. Insecticide use in livestock production. *Res. Revs.*, 13, 19.
- 39 Lloyd Henderson, J. 1965. Insecticide residues in milk and dairy products. *Res. Revs.*, 8. 74-115.

- 40 Man Hing Ip H. 1990. Chlorinated pesticides in foodstuffs in Hong-Kong. Arch Environ Contam Toxicol 19:291-296.
- 41 Matsumura, F., 1975. Environmental Toxicology of Pesticides. Academic Press, Nueva York.
- 40 Melnikov, N. N; 1971. Chemistry of Pesticides, Res. Rev.,36;42-62
- 41 Mena, J. y Loera, R. 1986. Impacto de las plagas en Agricultura en Mexico, Cuadernos CIDICAP, Calera Zac.
- 42 Menzie, M. 1969. Metabolism of pesticides, U.S. Department of the interior, fish and wildlife Service, Bureau sports, fisheries and wildlife, Washington, D.C.
- 43 Metcalf, R. L. 1971. The Chemistry and Biology of Pesticides, in Pesticides in the Environmental, ed. for R. White-Stevens, vol.1, part 1, seccs. 1.1 y 1.4, Marcel Dekker, Inc., Nueva York,
- 44 Muirhead - Thompson, R.C. 1971. Pesticides and Freshwater Fauna. Cap.I, Academic Press, Nueva York.
- 45 OMS. 1992. Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas en la agricultura. Ginebra, p.p.70-73.
- 46 Pines A y Cucos S. 1984. Organochlorine compound residues in farm and market samples of cow's milk in Israel. In: Hemphill D (ed) Trace substances in environmental health. vol. 13 University of Missouri, Columbia, MO, pp 339-350.
- 47 Pines. A. Cucos S. 1988. Changing patterns of cow's milk contamination with organochlorine compounds in Israel (1976-1986).. Bull. Environ Contam. Toxicol 40:94- 101.
- 48 Pozo R; Herrera A; Polo L M; Lopez R; Jodral M y Iglesias J. 1977. Niveles de plaguicidas organoclorados en leches esterilizadas españolas. Anal Bromatol XXIX:305-360.
- 49 SARH. 1994. Subsecretaria de planeacion. "Compendio Estadístico de la producción pecuaria". 1989-93. Para 1994, SAGAR. Dirección General de Información Agropecuaria forestal y de Fauna Silvestre.
- 50 Saxena, M. C. and Siddiqui, M. K. J. 1982. Pesticide pollution in India in milk of woman, buffalo, and goat. J. Dairy Sci 65:430-434.



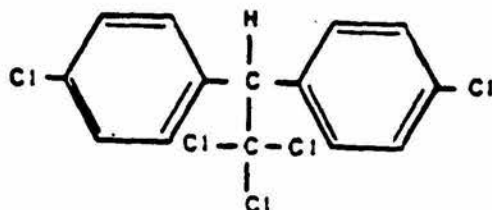
- 52 Sitarska E, Klucinski W, Winnicka A and Ludwicki J. 1991. Residues of organochlorine pesticides in milk gland secretion of cows in perinatal period. Bull Environ. Contam. Toxicol. 47 : 817-821.
- 53 RAPAM. 1996. Boletín de la Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México. DDT y clordano seleccionados por la CCA para elaborar un plan regional de reducción y control. Mayo-Agosto (14) p.p 2-3.
- 54 Restrepo.I. 1992. Los plaguicidas en Mexico. Comision Nacional de derechos humanos.
- 55 Riva de la C. and Anadon A. 1991. Organochlorine pesticides in cow's milk from Agricultural region in northwestern Spain. 1991. Bull Environ. Contam. Toxicol. 46:527-533.
- 56 Rogan W, J., Gladen B, C, Mckinney J, D. Carreras N, Hard P, Thullen J, Tingelstad J, Tully M. 1986. Polychlorinated byphenyls (PCBs) and dichlorodiphenyl dichloroethene (DDE) in human milk: effects of maternal factors and previous lactation. Am J. Public Health 76 (2):172-177.
- 57 Rudomski, J.L. 1973. Pesticides and carcinogenesis, en Pesticides Highlights, Symposia Specialists, Florida. 1973.
- 58 Wassermann, M. Ron M. Bercovicic B., Wassermann D. 1982. Premature delivery and organochlorine compounds: Polichlorinated biphenyls and some organochlorine insecticides. Environ Res 28:106-112.
- 59 Wedberg J.L, Moore S. III, Amare F.J. Mc Avoy H. 1978. Organochlorine insecticide residues in bovine milk and manufactured milk products in Illinois, 1971-1976. 1978. Pestic. Monit. J. 11:161-164.
- 60 Zweig G. 1973. Pesticide residues in food, Qual. Plant. Pl. Fds., Hum. Nutr. XXIII, 1/3, 1973, 77-113.

## Apéndice I. ESTRUCTURA DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS

### AROMATICOS

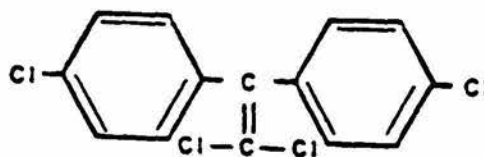
#### p,p'- DDT

1,1,1- TRICLORO  
2,2-BIS (p-CLORO-FENIL)  
ETANO.



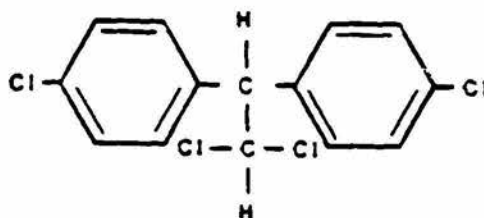
#### p,p'- DDE

1,1,- DICLORO  
2,2-BIS (p-CLORO-FENIL)  
ETENO.

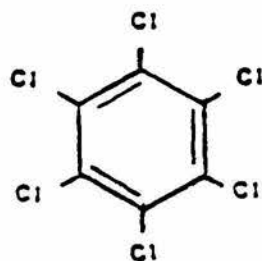


#### p,p'- DDD

1,1,- DICLORO  
2,2-BIS (p-CLORO-FENIL)  
ETANO.



#### HEXAFLOROBENCENO.

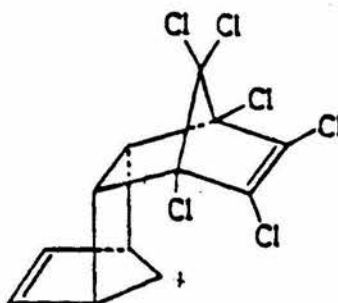


# Apéndice I. ESTRUCTURA DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOCORANOS

## CICLODIENICOS.

### ALDRIN

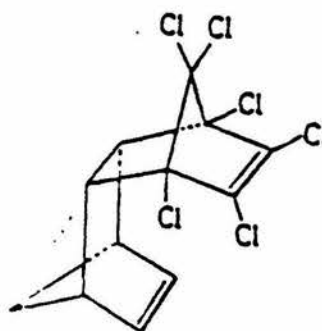
1,2,3,4,10,10, HEXACLORO-  
1,4,4a,5,8,8a- HEXAHIDRO -  
EXO - 1,4- ENDO- 5,8-  
DIMETANO- NAFTALENO.



### ISODRIN

#### ISOMERO ENDO-ENDO DE ALDRIN

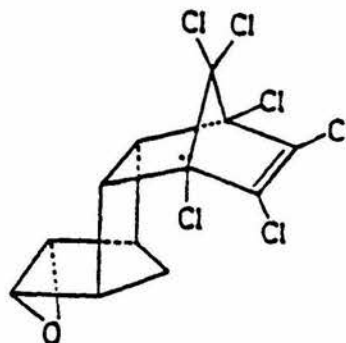
1,2,3,4,10,10, HEXACLORO-  
1,4,4a,5,8,8a- HEXAHIDRO -  
ENDO - 1,4- ENDO- 5,8-  
DIMETANO- NAFTALENO.



### DIELDRIN

#### EPOXIDO DE ALDRIN

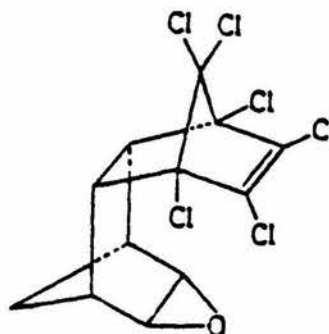
1,2,3,4,10,10, HEXACLORO-  
6,7-EPOXI,  
1,4,4a,5,6,7,8,8a- OCTAHIDRO -  
ENDO - 1,4- EXO- 5,8-  
DIMETANO- NAFTALENO.



### ENDRIN

#### ISOMERO ENDO-ENDO DE DIELDRIN

1,2,3,4,10,10, HEXACLORO-  
6,7-EPOXI,  
1,4,4a,5,6,7,8,8a- OCTAHIDRO -  
ENDO - 1,4- ENDO- 5,8-  
DIMETANO- NAFTALENO.

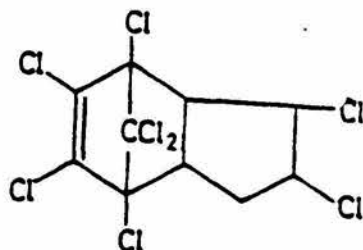


Apéndice I. ESTRUCTURA DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS

CICLODIENICOS.

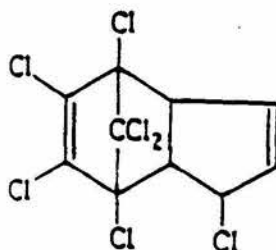
**CLORDANO**

1,2,4,5,6,7,8,8- OCTACLORO  
3a,4,7,7a- TETRAHIDRO  
4,7, METANO INDENO.



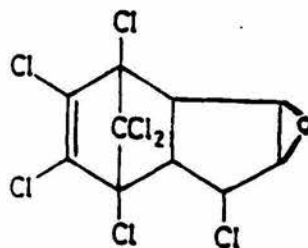
**HEPTACLORO**

1,4,5,6,7,8,8- HEPTACLORO  
3a,4,7,7a- TETRAHIDRO  
4,7- METANO INDENO



**EPOXIDO DE HEPTACLORO**

1,4,5,6,7,8,8- HEPTACLORO  
4,7- METANO  
3a,4,7,7a- TETRAHIDRO  
2,3 EPOXI  
4,7- METANO INDENO



Apéndice I. ESTRUCTURA DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS

ALICÍCLICOS.

HEXAFLOROCICLOHEXANO

MEZCLA DE SEIS ISOMEROS.

ISOMERO  $\gamma$

\* (aaaece)

\* Isómero con propiedades insecticidas.

