

Evaluación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en leche orgánica de Tuxpan, Veracruz, México



<https://cu-id.com/2248/v45e13>

Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in organic milk from Tuxpan, Veracruz, Mexico

Rey Gutiérrez Tolentino¹, Beatriz Schettino Bermúdez¹, Arturo Escobar Medina²,
Claudia Cecilia Radilla Vazquez³, Viviana Avizai Pérez Velázquez⁴,
Carlos Arriaga⁵, José Jesús Pérez González^{1*}

¹Departamento de Producción Agrícola y Animal. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad, Xochimilco. Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, C. P. 04960. Coyoacán, México, D. F.

²Unidad de Química Analítica, Centro Nacional de Sanidad Agropecuaria (CENSA). Apartado 10 San José de las Lajas, Mayabeque, Cuba.

³Departamento de Atención a la Salud. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad, Xochimilco. Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, C. P. 04960. Coyoacán, México, D.F.

⁴Licenciatura en Nutrición Humana Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco. Calzada del Hueso 1100, col. Villa Quietud, C.P 04960. Coyoacán, México D.F.

⁵Instituto de Ciencias Agropecuarias y Rurales de la Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca - Atlacomulco Km. 14.5, CP 50000 Toluca. México.

RESUMEN: La región de Tuxpan se caracteriza por una fuerte actividad petrolífera y la producción de alimentos ecológicos. Las actividades petroleras son fuente emisora de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) a la atmósfera y estos contaminan los suelos y los pastos de las granjas por deposición atmosférica. El objetivo de este estudio fue determinar el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en leche cruda procedente de dos unidades de producción ecológica. Los análisis se realizaron mediante cromatografía de gases con detección por ionización de flama, de acuerdo con la metodología de la US EPA. Se detectó la presencia de HAPs en leche, donde la mediana de los mismos osciló entre 0.08-0.86 µg/kg de leche fresca (lf). Los compuestos fluoranteno (FLT), benzo(a)antraceno (BaA), benzo(k)fluoranteno (BkF) y benzo(a)pireno (BaP) presentaron una frecuencia de aparición por encima del 90%, existiendo un predominio de los HAPs de 4-6 anillos. No existió diferencia significativa ($p < 0.05$) en el valor de la mediana del BaP y la suma de los 4HAPs (BaA, BaP, benzo(b)fluoranteno (BbF) y criseno (CHR)) en la leche de las dos granjas cercanas a la termoeléctrica y planta bombadora de petróleo. El valor de la mediana del BaP se encontró por debajo de la normativa de la Unión Europea (1 µg/kg). Sin embargo, la suma de la mediana de los 4 HAPs presentaron valores de 1.58 µg/kg leche fresca (lf) (granja A) y 1.99 µg/kg lf (granja B) por encima del valor permitido. Los resultados corroboraron que las producciones ecológicas también son susceptibles a la contaminación de HAPs. Este hallazgo alerta a los organismos reguladores la necesidad de establecer programas de monitoreos de estos contaminantes en leche orgánica con destino al consumo humano.

Palabras clave: Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), leche orgánica, inocuidad, cromatografía de gases.

ABSTRACT: Tuxpan region is characterized by strong oil activity and organic food production. Oil activities are a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emitted into the atmosphere, contaminating soils and farm pastures through atmospheric deposition. This study was aimed at determining the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in raw milk from two organic production units. Analyses were carried out by gas chromatography with flame ionization detection, according to US EPA methodology. The presence of PAHs was detected in fresh milk, where mean concentrations of PAH ranged from 0.08-0.86 µg/kg of fresh milk (fm). Fluoranthene (FLT), benzo(a)anthracene (BaA), benzo(k)fluoranthene (BkF) and benzo(a)pyrene (BaP) compounds presented a frequency of occurrence above 90 %, prevailing 4-6 ring PAHs. There was no significant difference ($p < 0.05$) in the mean concentration of BaP and the sum of the 4 PAHs (BaA, BaP, benzo(b)fluoranthene (BbF) and chrysene (CHR)) in the milk from the two farms near the thermoelectric plant and the oil drilling plant. The mean concentration of BaP was below the EU regulation (1 µg/kg). However, the sum of the mean concentrations of the 4 PAHs presented values of 1.58 µg/kg fresh milk (fm) (farm A) and 1.99 µg/kg fm (farm B) above the permitted value. The results corroborated that organic productions are also susceptible to PAH contamination. This finding alerts regulatory agencies the need to establish monitoring programs for these contaminants in organic milk intended for human consumption.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organic milk, food safety, gas chromatography.

*Correspondencia a: J. Jesús Pérez. E-mail: jjperez@correo.xoc.uam.mx

Recibido: 18/07/2022

Aceptado: 05/10/2023

INTRODUCCIÓN

En México la producción de leche de vaca fue de 12 mil 842 millones de litros en el año 2021, con un consumo per cápita de 103.1 litros (1), que aún se encuentra por debajo de los niveles recomendados por organismos internacionales que plantean 180 litros por año (2). La dependencia federal señaló que se debe fortalecer la cadena de valor desde la producción primaria hasta el diseño de nuevos productos que satisfagan la demanda de los consumidores, así como desarrollar sistemas de producción más eficientes y de menor huella ecológica.

La producción de alimentos bajo un sistema orgánico o ecológico contribuye al alcance de la sostenibilidad en los mismos ya que, al ser sistemas holísticos no requieren uso de insumos externos y por otra parte, se observa como la producción y demanda de alimentos con este valor, va en aumento a nivel mundial (3). El mayor productor de leche orgánica a nivel global es Estados Unidos con 1.17 miles de millones de litros, seguido de China y Alemania con 0.88 y 0.83 miles de millones de litros respectivamente (4, 5). México presentó una producción de 22 millones de litros en el 2019, la cual se destinó en su mayoría al mercado nacional. Existen cinco marcas comerciales procedentes de los estados de Guanajuato, Querétaro, Veracruz y Chiapas (4).

En la actualidad hay una mayor preferencia por el consumo de productos orgánicos porque consideran que es más saludable en comparación a los productos convencionales, ya que poseen una mejor calidad organoléptica, un mayor valor nutricional y son inocuos. Sin embargo, las evidencias clínicas muestran que no hay diferencia en las poblaciones respecto al tipo de alimento que consumen (6, 7) y los estudios no han considerado todas las interacciones entre los múltiples factores (8). En el caso específico de la leche orgánica algunos estudios han informado la presencia de micotoxinas (9), plaguicidas (10, 11) y bifenilos policlorados (11), lo que afecta la inocuidad del producto. Sin embargo, es cada vez más importante el análisis de otros compuestos orgánicos persistentes (COPs) e inorgánicos en la cadena alimentaria (12).

Entre los COPs se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), que son incluidos en el reglamento de la Unión Europea. Esta organización establece el contenido máximo de los mismos en los productos alimenticios, definiendo al benzo(a)pireno (BaP) y la suma de 4 HAPs (BaP, benzo(a)antraceno (BaA), benzo(b)fluoranteno (BbF) y criseno (CHR)) como indicadores más adecuados para evaluar su presencia en los alimentos (13). Se ha informado la presencia de HAPs en leche convencional en diferentes países como Japón, Italia, España, Francia, Nigeria, Corea, Irlanda, Brasil, Argentina y Cuba en concentraciones de 0.435 hasta 26.6 µg/kg (14-19). En México solo dos estudios han informado la presencia

de HAPs en leche, uno en una granja cercana a un parque integral de Tizayuca, Hidalgo con valores medios que osciló entre de 0.01-2.06 µg/g en el periodo 2008-2010 (20) y otro en leche comercializada en la Ciudad de México donde la mediana de la suma de los 4 HAPs osciló entre 0.23-4.04 µg/kg (14).

En el estado Veracruz existe una alta potencialidad de contaminación de los ecosistemas agropecuarios por la presencia de una fuerte actividad petrolífera acompañada de una industria generadora de electricidad que son fuentes emisoras de HAPs y otros contaminantes ambientales (21). Estudios en Tuxpan han informado de la presencia de HAPs en suelo y forrajes en un intervalo entre 175 y 2662 µg/kg y 3.53-2298 mg/kg respectivamente (22), por lo que la inocuidad de la leche podría verse afectada debido a que animales pastan en dichos suelos y por ende se manifiesta la contaminación en la cadena alimentaria. Según la información revisada, la presencia de HAPs en leche producida bajo sistemas ecológicos no se ha informado con anterioridad en Tuxpan, Veracruz, México ni en la región. El objetivo del presente estudio fue evaluar la presencia de HAPs en leche orgánica procedente del municipio de Tuxpan, Veracruz, México.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación de la zona de estudio

El municipio de Tuxpan, Veracruz, se localiza a 20° 57' 18" de latitud norte y 97° 23' 58" de longitud oeste con una altitud de 14 m, colindando con los municipios de Álamo-Temapache, Tamiagua, Tihualtlán, Poza Rica y el Golfo de México al este. Tiene clima tropical y se caracteriza por una temperatura media de 24,9°C y una alta pluviometría (1241 mm anuales). Se estudiaron dos sistemas de producción de leche orgánica: pastoreo extensivo (granja A latitud 20° 48' 04" norte y longitud 97° 24' 02" oeste) y semi-intensivo (granja B latitud 20° 48' 07" norte y longitud 97° 18' 05" oeste) con rendimientos de leche promedio de 142,350 y 1,095,000 litros por año respectivamente durante el periodo 2010-2014. Ambas granjas están enmarcadas en una región con alta actividad industrial donde hay una planta bombeadora de petróleo (Latitud 20° 58' 5431" norte y Longitud 97° 18' 52" oeste) y una termoeléctrica Adolfo López Mateos (latitud 21° 0' 54" norte y longitud - 97° 20' 4" oeste). Las granjas A esta ubicada a 60 y 75 km de la termoeléctrica y de la planta bombeadora de petróleo respectivamente, mientras la granja B se ubica a 25 y 15 km de ambas plantas.

Muestreo de leche

Para el muestreo se siguieron los criterios de exigencia de la Ley Mexicana [20], la Federación Inter-

nacional de Lechería (23) y las Directrices Generales de muestreo establecidas por el *CODEX Alimentarius* (24). El muestreo se realizó durante el 2012-2013 a continuación se describe brevemente: se tomó una muestra de leche de 500 mL del tanque de recolección de cada granja (A y B) durante los dos períodos del año, la época de lluvia (mayo-octubre) y la época de seca (noviembre-abril). Todas las muestras se trasladaron en condiciones refrigeradas (4-10°C) y se conservaron a 4°C durante 24 h para la extracción de la grasa.

Extracción y purificación

Se colocó una muestra de leche de 250 mL en un matraz aforado de 500 mL y se añadieron 250 mL de solución detergente (50 g de hexametáfosfato de sodio y 24 mL de Triton X-100 disueltos en un litro de agua). El matraz se agitó enérgicamente y se colocó en un baño de agua a 90°C, invirtiendo el matraz cada 10 minutos hasta obtener una fase de separación de la materia grasa clara. La grasa anhidra se obtuvo al pasar la misma por un filtro con sulfato de sodio anhidro (500 mg) previamente calentado en una estufa a 50°C (25). La muestra de grasa se guardó en un tubo de vidrio y se almacenó a -20 °C hasta su análisis.

Análisis de HAPs

Se pesó 50 mg \pm 1mg de grasa y se disolvió en 5 mL de n-hexano en un vortex durante 1 min, seguidamente se traspasó a una columna cromatográfica (300 x 20 mm id) previamente empacada con 10 y 5 g de sílice y óxido de aluminio respectivamente (ambos adsorbentes fueron previamente desactivados con 5% de agua desionizada) de acuerdo con la EPA 3600C (26). Inicialmente se eluyeron los hidrocarburos alifáticos con 20 mL de n-hexano (F1) y posteriormente con 30 mL de una mezcla de n-hexano/cloruro de metileno (v/v) se recolectaron los hidrocarburos aromáticos (F2). El eluato F2 se concentró utilizando un evaporador rotatorio y posteriormente se resuspendió en 500 μ L de hexano para su análisis por GC-FID (27).

Identificación y cuantificación

Se utilizó un cromatógrafo de gases digital de alta resolución modelo DANI Master CG con un inyector a 300°C en modo splitless (purga split 40 mL/min y split en 1 min, purga septum 5 mL/min). Se empleó nitrógeno como gas portador a un flujo de 2,3 mL/min; la temperatura del detector FID fue de 300°C, y se utilizó nitrógeno como gas auxiliar a 25 mL/min¹. El programa de temperatura del horno de la columna se dispuso de acuerdo con los siguientes parámetros: la temperatura inicial del horno comenzó a 60°C (mantenida durante 2 min), luego se incremen-

tó a 175°C a una tasa de 30°C/min (mantenida durante 1 min), luego 8°C min⁻¹ para alcanzar 250°C (mantenida durante 1 min), y finalmente a 325°C a una tasa de 5°C/min (mantenida durante 19 min). La columna utilizada fue una TRB-5MS (60 m x 0,25 mm id. x espesor de la película 0,25 μ m). Para el análisis del cromatograma se utilizó el software CLARITY versión 2.6.

Se utilizó una mezcla de solución estándar de 16 HAPs para la identificación por comparación de los tiempos de retención. Los HAPs son: naftaleno -NAP, acenaftileno ACY, acenafteno -ACE, fluoreno -FIU, fenantreno -PHE antraceno -ANT, fluoranteno -FLT, pireno -PYR, benz[a]antraceno -BaA, criseno -CHR, benzo[b]fluoranteno -BbF, benzo[k]fluoranteno -BkF, benzo[a]pireno -BaP, indeno[1,2,3-cd]pireno -IPY, dibenz[a,h]antraceno -DBA, y benzo[ghi]perileno -BPE. La concentración de la solución estándar fue de 100 μ g/mL en metanol (lote 425-39A), adquirido a Chem Service (West Chester, EE.UU.).

El disolvente y los reactivos químicos utilizados eran para análisis de residuos >99.8% (GC) y de grado analítico, respectivamente. Todos los productos químicos estaban disponibles comercialmente en Sigma-Aldrich. El procedimiento de análisis de la muestra se realizó siempre después de analizar un blanco de muestra y un blanco de muestra con estándar; estos últimos se utilizaron para confirmar la ausencia de interferencias en el análisis cromatográfico.

Evaluación de algunos parámetros del desempeño en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en leche

Se procedió según establece la norma NMKL (28) empleando el método de estándar externo. De los 16 HAPs establecidos por la EPA solo se detectaron 15 HAPs con una resolución mayor que 1.2 entre los picos cromatográficos ($R = \frac{2(TR_B - TR_A)}{(W_A + W_B)}$), los hidrocarburos IPY + DBA no se separaron obteniendo un solo pico. La curva de calibración fue lineal mostrando un coeficiente de regresión entre 0.992-0.999 para los HAPs. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LQ) de los HAPs individuales oscilaron entre 0.024 y 0.059 μ g/kg y 0.040 y 0.196 μ g/kg, respectivamente considerando el factor de 3 y 10 del valor de la desviación estándar (SDR \pm DS) del blanco y la concentración más baja. El porcentaje de recobrado osciló entre 66-95% con dos niveles de concentración (0.75 y 3 μ g/kg) considerando una leche con 3% de grasa. La precisión se realizó en un día con la muestra contaminada de 0.75 μ g/kg seis veces y el valor de SDR para los HAPs determinado fue de 14.85 \pm 4.14 %. En la *tabla 1* se muestran los valores de LOD, LOQ, Recobrado y precisión para cada uno de los analitos. (todos los valores son expresados en μ g/kg al considerar una densidad de 1.030 g/mL).

Tabla 1. Parámetros del desempeño para cada analito empleando purificación en columna y detección por cromatografía gaseosa con detector de llama. / *Performance parameters for each analyte using column purification and detection by gas chromatography with flame detector.*

	TR min	Ecuación de mejor ajuste (1-20 µg/mL)	R ²	LOD µg/kg	LOQ µg/kg	%Recobrado ±DS	SDR % (0.75 µg/kg lf)
NAP	9.85	Y=20.36X+13.17	0.9978	0.035	0.074	66±17	19.63
ACY	12.91	Y=32.53X+22.18	0.9979	0.031	0.075	78±20	7.62
ACE	13.31	Y=32.86X+23.69	0.9975	0.035	0.081	90±16	10.14
FLU	14.61	Y=33.93X+34.22	0.9976	0.038	0.092	88±13	18.54
PHE	17.34	Y=34.26X+30.72	0.9973	0.039	0.105	95±17	14.14
ANT	17.49	Y=33.52X+28.71	0.9978	0.04	0.111	75±17	8.90
FLT	21.39	Y=27.94X+36.95	0.9951	0.047	0.133	89±16	17.30
PYR	22.28	Y=27.71X+37.06	0.9939	0.033	0.093	78±20	16.28
BaA	27.18	Y=16.57X+36.32	0.9919	0.063	0.196	89±13	14.85
CHR	27.34	Y=30.93X+6.85	0.9978	0.047	0.142	91±27	17.39
BbF	31.7	Y=20.29X+4.35	0.996	0.009	0.023	75±17	19.95
BkF	31.82	Y=21.37X+3.92	0.992	0.059	0.165	88±17	19.85
BaP	33.03	Y=17.16X+5.09	0.997	0.036	0.11	87±25	14.80
IPY +DBA	37.92	Y=17.45X+3.61	0.997	0.024	0.04	80±22	13.37
BPE	39.29	Y=9.81X+1.90	0.996	0.028	0.082	85±19.5	9.83
Criterio de medida			>0.99	<LMR (1µg/kg		60-130%	<20%

Análisis estadístico

Los resultados se analizaron estadísticamente mediante la prueba de normalidad de Shapiro Wilks (Valor Crítico o VC) frente al valor estadístico W, considerando un nivel de significación del 5%). Posteriormente se realizó un análisis de varianza no paramétrico empleando la prueba de Kruskal Wallis (nivel de significación de 0.05) para el estudio del perfil de los HAPs por granjas. La estadística descriptiva fue realizada con el programa InfoStat versión 2012. Los análisis de regresión lineal de cada analito se realizaron con el uso del Excel Office 2016.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El 73% de los HAPs analizados no presentan una distribución normal al presentar una $p < 0.05$ al realizar la prueba de Shapiro Wilks, Solamente cuatro compuestos presentan una distribución normal (FLU, PHE, BaA; IPY +DBA). Los valores de concentraciones de los HAPs en los gráficos son expresados a través del valor de la mediana.

La presencia de HAPs en leche de vaca ha sido informada por diferentes autores, donde en ocasiones predominan los HAPs de bajo peso molecular de 2-3 anillos (HAP-BPM) o HAPs de alto peso molecular de 4-6 anillos (HAP-APM), aspecto que se ha relacionado con la cercanía de las fuentes contaminantes (16, 19, 29), con el nivel de grasa (30) o con los sistemas de extracción de las técnicas analíticas (14).

En la figura 1 se muestra el comportamiento de la $\Sigma 15$ HAPs detectados en la leche donde la mediana de los mismos osciló entre 0.08-0.86 µg/kg y los

compuestos FLT, BaA, BkF y BaP presentaron una frecuencia de aparición por encima del 90%. Existió un predominio de los HAPs de 4-6 anillos, lo que se evidencia al mostrar una correlación positiva con relación a la suma de los 15 HAPs (figura 2). Resultados similares se informan en un estudio realizado en leche en tres presentaciones (polvo, pasteurizada y esterilizadas) donde se muestran un predominio de los HAPs-APM (4-6 anillos) con el 84.4% de la suma de los 16 HAPs (31).

En leche cruda se ha informado la presencia de HAPs con un predominio de HAPs-BPM en zonas con bajo actividad industrial (19), mientras en regiones con presencia de actividad industrial predomina indistintamente los HAPs de BPM y APM (18, 32). Un estudio reciente en Bangladesh solo se detectó la presencia de BaA y CHR en leche cruda en un rango de 0.55 ± 0.30 y 1.08 ± 0.88 ng/g respectivamente en dos sitios cercano a una industria de producción de cuero (32). Es importante resaltar que los perfiles de los HAPs en leche esta influenciados por la presencia de los HAPs en los ecosistemas (18) o por los procesos de industrialización (31).

La mediana de BaP y de la suma de los 4 HAPs (BaA, CHR BkF y BaP) fue entre 0.45 y 1.49 µg/kg respectivamente, superando el valor límite establecido por la Unión Europea de 1µg/kg en caso de la suma de los 4HAPs (13). El valor de la mediana del BaP se encuentra por debajo la normativa de la Unión Europea, no así la suma de la mediana de los 4HAPs que presentaron valores de 1.58 µg/kg lf (granja A) y 1.99 (granja B) µg/kg lf por encima del valor permitido. No existió diferencia significativa entre las granjas respecto a los valores de concentración de la

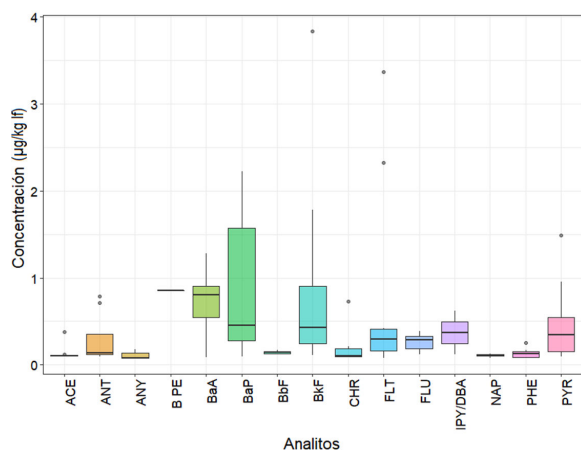


Figura 1. Comportamiento de los diferentes HAPs detectados en leche orgánica procedente de la región en Tuxpan en México. Los recuadros representan los percentiles 25 a 75, los bigotes son los percentiles 10 y 90, la línea negra en el recuadro indica la mediana de las concentraciones. / Behavior of the different PAHs detected in organic milk from the Tuxpan region of Mexico. Behavior of the different PAHs detected in organic milk from the Tuxpan region of Mexico. Boxes represent the 25th to 75th percentiles, whiskers represent the 10th and 90th percentiles and the black line in the box indicates mean concentrations.

mediana del BaP y la Σ4HAPs ($p < 0.05$) (figura 3). Sin embargo, se observa que en el caso del BaP se sobrepasó el valor umbral en el 26 y 33% de las muestras analizadas en las granjas A y B respectivamente, aspecto que no fue generalizado en todas las muestras y pudiera estar influenciado por el nivel de contaminación de HAPs en la atmósfera debido a la actividad antropogénica en la zona.

Los valores encontrados en este estudio son del mismo orden que el reportado en algunas de las marcas de leche comercializadas en la ciudad de México

al encontrar valores de mediana de la suma de 4HAPs entre 0.26 y 4.04 µg/L (14). Un estudio en leche en polvo comercializada en Brasil y Argentina muestran que las concentraciones de BaP no sobrepasó el valor umbral de 1 µg/kg, mientras el 65% de las muestras sobrepasaron el valor permisible para la suma de los 4HAPs (33). Otros estudios en fórmulas para lactantes en Rumania no reportan la presencia de BaP y solo se detectó el CRY de los 4HAPs regulados en un valor que osciló entre 0.16-0.35 µg/kg que no sobrepasó el valor normativo de la Unión Europea (34). Estudios en diferentes tipos de leche en polvo, pasteurizada y esterilizada el valor promedio no sobrepasó el valor regulado para la suma de los 4HAPs. Sin embargo, el mayor valor aparece en leche en polvo (0.87 ± 0.12 µg/kg) en un rango de 0.63- 1.21 µg/kg (31). Un estudio más reciente donde se evaluaron 20HAPs en 82 muestras de leches (43 comerciales y 39 en leche en polvo) solo se detecta el BaP en dos muestras y la media de la suma de los 4HAPs fue de 2.11 ± 0.82 en leche entera disminuyendo su valor en dependencia del nivel de grasa en la leche (semidescremada y descremada) (30). Los resultados de este estudio en leche fresca y los informados por otros autores muestran la diversidad de los HAPs en la misma, aspecto que puede estar influenciado por la actividad antropogénica y por los procesos de industrialización (30, 31).

En este estudio la distancia de las granjas a las fuentes emisoras no presentó una diferencia significativa ($p < 0.05$) en el perfil de los HAPs con un predominio de los HAP-APM, donde el valor de la mediana en la granja A y granja B fueron de 3.27 ± 0.59 y 3.59 ± 0.92 µg/kg respectivamente. La alta presencia de los HAP-APM en la muestra de leche puede estar influenciada por las fuentes petroleras de la zona, donde

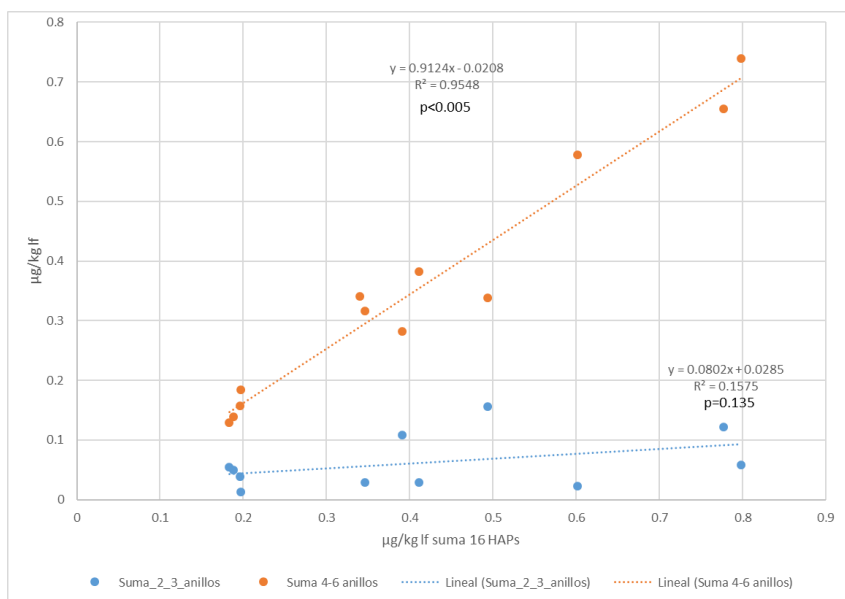


Figura 2. Comportamiento de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (16 HAP) en la leche orgánica frente a la suma de HAP de 2-3; 4-6 anillos. / Behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (16 PAHs) in organic milk vs. the sum of 2-3; 4-6 ring PAHs.

las relaciones HAP-APM vs HAP BPM en las dos granjas fueron >1. La suma de HAP APM en leche osciló entre 1.28-7.39 µg/kg lf y 1.45-4.59 µg/kg lf para la granja A y B respectivamente. Diversos trabajos emplean el uso de índices de diagnóstico entre los HAPs para indicar el origen de la contaminación (35, 36), La relación FLT/(FLT+PYR) se considera más conservativa con relación a ANT/(ANT+PHE) a ser este último más sensible a la fotodegradación (36). En este estudio se corrobora la afirmación anterior cuando los indicadores FLT/(FLT+PYR) y ANT/(ANT+PHE) se pudo determinar en el 73% y 26% respectivamente de las muestras analizadas. La granja A los valores de la relación FLT/(FLT+PYR) fueron <0.4 y 0.4-0.5 lo que indica la contaminación podría atribuirse de origen petrogénico y por combustión de diésel y en la granja B presentó valores >0.5 lo que es indicativo de procesos mixtos.

A diferencia de este estudio un análisis de los HAPs en leche cercanas a diferentes fuentes emisoras predominó el perfil de los HAP-BPM detectando solo 8 compuestos donde no se reportó la presencia de BaP y solo el BaA de los cuatros HAPs regulados, presentó un valor medio entre 1.9 -2.0 µg/kg de grasa no existiendo diferencia entre el factor fuente (29). Mientras en México un estudio en granjas lecheras ubicadas en zonas industriales en el estado de Hidalgo, México reportaron la presencia de 15 HAP de los 16 mencionados por la EPA, con la mayor concentración en HAP-BPM, la suma de los 16 HAPs entre el 2008-2010 osciló entre 1.24-2.06 µg/g (0.037-0.061 µg/L) y la suma de los 4HAP fue inferior al valor regulado por la Unión Europea (20). En un estudio realizado en Bangladesh en solo dos sitios ubicados en zonas industriales con alta actividad antropogénica se informó la presencia de BaA (0.549±0.03 µg/kg) y CHR (1.077±0.87 µg/kg) el resto de los HAPs no fueron detectados (32). En los estudios mencionados por otros autores no se estudia el origen de la contaminación, lo que puede inferir que el tipo de actividad industrial juega un rol importante en la contaminación de los ecosistemas

Los residuos de HAPs detectados en la leche cruda de las granjas, indican directamente el grado de inocuidad de la leche, donde el 73.3% de las muestras analizadas en este estudio sobrepasó el valor permisible de 1 µg/kg para la suma de los 4 HAPs, no así los valores de BaP, lo que corrobora que el BaP por sí solo no indica suficientemente la presencia de HAPs en los alimentos, y que la suma de 4 HAPs es la medida más adecuada para reconocer el comportamiento de los HAP en los alimentos. Además, la presencia de HAP en leche indirectamente evidencia la contaminación ambiental presente en los ecosistemas aspectos que se ha informado con anterioridad en la zona objeto de estudio (22). Los resultados obtenidos en este trabajo alerta el nivel de exposición a que está sometido la población y supone una gran preocupación para la

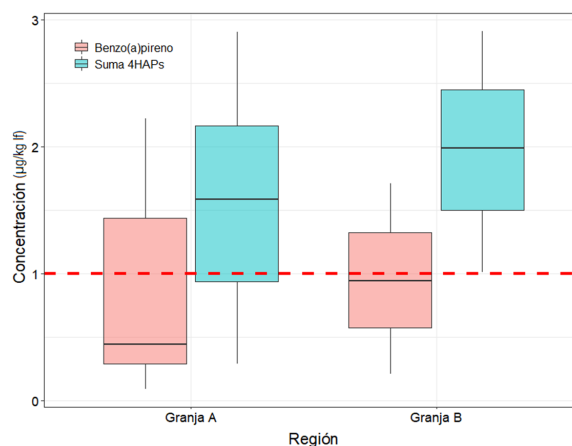


Figura 3. Valores de la mediana de BaP y Suma de 4HAP en leche procedente de las granjas A y B cercana a fuentes emisoras de HAPs. Los recuadros representan los percentiles 25 a 75, los bigotes son los percentiles 10 y 90, la línea negra en el recuadro indica la mediana de las concentraciones. La línea roja discontinuada refleja el límite máximo permisible de la suma de 4HAP y BaP en leche. Al no existir diferencia significativa ($p < 0.05$) entre las granjas no se ponen letras. / *Mean concentrations of BaP and sum of 4HAPs in milk from farms A and B near PAHs emitting sources. Boxes represent the 25th to 75th percentiles, whiskers represent the 10th and 90th percentiles and the black line in the box indicates mean concentrations. Dashed red line shows the maximum permissible limit of the sum of 4HAP and BaP in milk. Since there was no significant difference ($p < 0.05$) between farms, no letters are used.*

salud pública si se supone que la mayor prevalencia es de los HAP-APM que son los de mayor carcinogenicidad (37)

El efecto época solo se refieren a los datos de la granja A. En la figura 4 se muestra el comportamiento del BaP y la suma de los 4HAPs en leche ecológica según la época, donde no existe diferencia significativa ($p = 0.728$). La suma de 4HAPs (µg/kg lf) fue de 1.58±0.39 y 1.43±0.34 para la época de seca y lluvia respectivamente. Un análisis de HAPs en leche (polvo, pasteurizada y esterilizada) procedente del mercado de Teherán en diferentes estaciones del año encontró que en el invierno mostraron los mayores valores de la suma de los 4HAPs en los tres tipos de leche, donde la leche en polvo presentó el mayor valor en la estación de otoño e invierno con 0.91±0.09 y 0.98±0.12 µg/kg respectivamente (31). La presencia de los HAPs en la leche se correlaciona con el sistema de alimentación que están sometido pudiendo influir diferentes factores como son alimentos almacenados, animales estabulados, climatización de locales entre otros (31). En el presente estudio la alimentación de los animales se fundamenta en el pastoreo, donde los pastos y los suelos pueden contaminarse por la deposición de los HAPs a partir de las fuentes emisoras y la deposición en los mismos puede estar afectado por parámetros meteorológicos (precipitación y temperatura ambiente) (38). La época de seca (noviembre a abril) se caracterizó por una precipitación menor del 10% con un

promedio de 9.78 mm y la temperatura promedio en agua fue 26.6±1.6 °C, mientras en la época de lluvia la precipitación promedio fue 99.9 mm y la temperatura promedio de 28.8±1.0 °C. Lo que puede inferir una menor concentración de HAPs en el suelo y en los pastos en la época de lluvia debido al proceso de lixiviación y los animales están menos expuesto a estos contaminantes.

CONCLUSIÓN

La leche obtenida de un sistema de producción ecológica en el municipio de Tuxpan situado cerca de fuentes emisoras de HAPs contenía valores de mediana de BaP inferiores al límite establecido en la Unión Europea, no así para la suma de los 4HAPs (Reglamento n° 835/2011). Este resultado indica que las producciones ecológicas también son susceptibles a la contaminación ambiental. De esta manera, se alerta a los organismos reguladores la importancia de establecer un programa de monitoreo en la evaluación de los HAPs en productos lácteos. Por otra parte, se recomienda la necesidad de evaluar los HAPs en la atmósfera, suelo y pastos en zonas pecuarias que minimicen el impacto de los HAP en la producción lechera.

REFERENCIAS

- SIAP. Escenario mensual de productos agroalimentarios. Leche de Bovino. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. 2022. Disponible en <https://www.gob.mx>.
- OCLA. Observatorio de la cadena Láctea Argentina [Internet]. OCLA.Consumo Mundial per cápita y población; 2021 [consultado el 24 de diciembre de 2022]. Disponible en: <https://www.ocla.org.ar/contents/news/details/10015011-consumo-mundial-per-capita-y-poblacion>
- Aguirre-Villegas HA, Larson RA, Rakobitsch N, Wattiaux MA, Silva E. Farm level environmental assessment of organic dairy systems in the US. J Cleaner Prod. 2022;132390.
- Gutiérrez Tolentino R, Pérez González JJ, Radilla Vázquez CC, Ruíz Rojas JL. Un acercamiento a la producción y calidad de la leche orgánica Entorno Ganadero [Internet]. BM Editores. Octubre 29, 2021. [consultado el 2 de diciembre de 2022]. Disponible en: <https://bmeditores.mx/ganaderia/un-acercamiento-a-la-produccion-y-calidad-de-la-leche-organica/>.
- Shahbandeh M. Major producers of organic milk worldwide in 2017 [consultado el 12 de diciembre de 2022]. Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/1029572/organic-milk-production-share-leading-countries-worldwide/>.
- Ghidini S, Zanardi E, Battaglia A, Varisco G, Ferretti E, Campanini G, et al. Comparison of contaminant and residue levels in organic and conventional milk and meat products from Northern Italy. Food Addit Contam. 2005;22(1):9-14.
- Smith-Spangler C, Brandeau ML, Hunter GE, Bavinger JC, Pearson M, Eschbach PJ, et al. Are organic foods safer or healthier than conventional alternatives? A systematic review. Ann Intern Med. 2012;157(5):348-66.
- Schwendel B, Wester T, Morel P, Tavendale M, Deadman C, Shadbolt N, et al. Invited review: Organic and conventionally produced milk-An evaluation of factors influencing milk composition. J Dairy Sci. 2015;98(2):721-46.
- Armorini S, Altafini A, Zaghini A, Roncada P. Occurrence of aflatoxin M1 in conventional and organic milk offered for sale in Italy. Mycotoxin research. 2016;32(4):237-46.
- Gutiérrez R, Ruíz JL, Ortiz R, Vega S, Schettino B, Yamazaki A, et al. Organochlorine pesticide residues in bovine milk from organic farms in Chiapas, Mexico. Bull Environ Contam Toxicol. 2012;89(4):882-7.
- Luzardo O, Almeida-González M, Henríquez-Hernández L, Zumbado M, Alvarez-Leon E, Boada L. Polychlorobiphenyls and organochlorine pesticides in conventional and organic brands of milk: occurrence and dietary intake in the population of the Canary Islands (Spain). Chemosphere. 2012;88(3):307-15.
- Cuesta O, Sosa C, Iraola C, González Y, Nuñez V, Fonte A, et al. Inventario nacional de

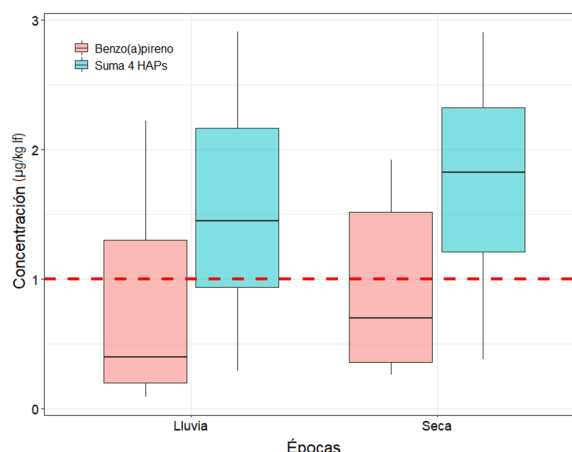


Figura 4. Valores de la mediana de BaP y suma de 4HAP en leche según la época. Los recuadros representan los percentiles 25th a 75th, los bigotes son los percentiles 10th y 90th, la línea negra en el recuadro indica la mediana de las concentraciones. La línea roja discontinuada refleja el límite máximo permisible de la suma de 4HAP y BaP en leche. / Mean concentration of BaP and sum of 4HAP in milk according to time. Boxes represent the 25th to 75th percentiles, whiskers represent the 10th and 90th percentiles and the black line in the box indicates the mean concentrations. Dashed red line shows the maximum permissible limit for the sum of 4HAP and BaP in milk.

- emisiones atmosféricas de las principales fuentes fijas. RCM. 2017;23(2):178-90.
13. Unión Europea. Amending Regulation (EC) No. 1881/2006 about maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. No 835/2011. The European Commission. Official Journal of the European Union. August 19, 2011 [consultado el 15 de octubre del 2022]. Disponible en: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj97v0Kz8AhWfQzABHRBmD3MQFnoECBwQAQ&url=https%3A%2F%2Feur-lex.europa.eu%2FLEXUriServ%2FLEXUriServ.do%3Furi%3DOJ%3AL%3A2011%3A215%3A0004%3A0008%3AEn%3APDF&usq=A0vVaw0sBbJ5wD8fEswPQ_UrxPQt.
 14. Chay Rincón J, Pérez González JJ, Schettino Bermúdez BS, Gutiérrez Tolentino R, Sosa Pacheco D, Escobar Medina A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in four milk brands sold in Mexico City: evaluating three fat extraction methods. Rev Mex Cienc Pecu. 2019;10(4):1064-76.
 15. Cho H-K, Shin H-S. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbon contents and risk assessment for infant formula in Korea. Food Sci Biotechnol. 2012;21(5):1329-34.
 16. García Londono VA, Reynoso CM, Resnik S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in milk powders marketed in Uruguay. Food Addit Contam. Part B. 2017;10(4):284-91.
 17. Girelli AM, Sperati D, Tarola AM. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Italian milk by HPLC with fluorescence detection. Food Addit Contam Part A, 2014;31(4):703-10.
 18. Naccari C, Cristani M, Giofrè F, Ferrante M, Siracusa L, Trombetta D. PAHs concentration in heat-treated milk samples. Food Res Int. 2011;44(3):716-24.
 19. Sosa D, Peña B, Escobar A. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in cattle farms and its relation with the safety in grass and milk. Rev Cuba Cienc Agric. 2018;52(3):283-95.
 20. Gutiérrez R, Vega S, Ortiz R, Pérez JJ, Schettino B. Presence of PAHs in milk of industrial farms from Tizayuca, Hidalgo, Mexico. J Environ Sci Health B. 2015;50(5):317-21.
 21. Hämman M, Desaulles A. Sampling and sample pretreatment for soil pollutant monitoring. En Soil sampling manual OIS. Published in Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape SAEFL Berne, 2003. Disponible en: <http://www.buwalshop.ch>.
 22. Pérez J. Ocurrencia y distribución de hidrocarburos policíclicos aromáticos y bifenilos policlorados en ecosistemas agropecuarios en Tuxpan, Veracruz, México.: Tesis que para obtener el grado de doctor en ciencias biológicas y de la salud Universidad Autónoma Metropolitana de Xochimilco, México.; 2012.
 23. FIL/IDF. Milk and milk products. Guidance sampling: FIL-IDF Standard 50C. Brussels, Belgium. . Int Dairy Federation (FIL). 1995, 19.
 24. CODEX, 2004, General Guidelines on Sampling. Normas Oficiales del CODEX CAC/GL 50-2004., (2004).
 25. Pérez JJ, León SV, Gutiérrez R, López Y, Faure R, Escobar A. Polychlorinated biphenyls (PCBs) residues in milk from an agroindustrial zone of Tuxpan, Veracruz, Mexico. Chemosphere. 2012;89(4):404-8.
 26. EPA. CLEANUP. EPA Method 3330c Soxhlet Extraction. 1996. Disponible en: <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3600C.pdf> or <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3600c.pdf>
 27. Gutiérrez R, Vega Y León S, Ortiz M, Urbán G, Pérez Jj, Schettino B, Et Al. Manual de técnicas de laboratorio: Para el análisis de residuos tóxicos y adulteración en alimentos lera edición : UAM-X, CBS, Producción agrícola y animal; México DF. ISBN: 9786072803374, 2015, Págs. 132.
 28. NMKL. Validation of chemical analytical methods, Procedure. Nordic Committee on Food Analysis (NMKL). 2009. No. 4, 3rd edn. p. 1-47.
 29. Grova N, Feidt C, Crepineau C, Laurent C, Lafargue PE, Hachimi A, et al. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in milk collected near potential contamination sources. J Agric Food Chem. 2002;50(16):4640-2.
 30. Yan K, Wu S, Gong G, Xin L, Ge Y. Simultaneous determination of typical chlorinated, oxygenated, and European Union priority polycyclic aromatic hydrocarbons in milk samples and milk powders. J Agr Food Chem. 2021;69(13):3923-31.
 31. Shariatifar N, Dadgar M, Fakhri Y, Shahsavari S, Moazzen M, Ahmadloo M, et al. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk and milk powder samples and their likely risk assessment in Iranian population. J Food Compos Anal. 2020;85:103331.
 32. Hasan GA, Shaikh MAA, Satter MA, Hossain MS. Detection of indicator polychlorinated biphenyls (I-PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cow milk from selected areas of Dhaka, Bangladesh and potential human health risks assessment. Toxicol Rep. 2022 ;9:1514-22.
 33. García Londoño VA, García LP, Scussel VM, Resnik S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in milk powders marketed in Argentina and Brazil. Food Addit Contam: Part A. 2013;30(9): 1573-80.

34. Dobrinás S, Soceanu A, Popescu V, Coatu V. Polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in milk powder. *J. Dairy Res.* 2016;83(2):261-5.
35. Bucheli, T. D., Blum, F., Desaulés, A., & Gustafsson, O. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 2004;56(11):1061-76.
36. Turaki A, Abugu HO and Okoye COB. Environmental impact and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in raw milk from free-ranging cattles in northwest nigeria. *J Environ Health Sci Engineer.* 2021;19:1523-1534
37. EFSA. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. *EFSA J.* 2008; 724:[1-114. pp.].
38. Hu T, Mao Y, Ke Y, Liu W, Cheng C, Shi M, et al. Spatial and seasonal variations of PAHs in soil, air, and atmospheric bulk deposition along the plain to mountain transect in Hubei province, central China: Air-soil exchange and long-range atmospheric transport. *Environ Pollut.* 2021;291:118139.

Conflicto de intereses. Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Contribución de autores. Rey Gutiérrez: Conceptualización. Análisis formal. Investigación. Adquisición de fondos. Administración del proyecto. Recursos. Software. Beatriz Schettino: Curación de datos. Análisis formal. Investigación. Metodología. Arturo Escobar: Conceptualización. Curación de datos. Análisis formal. Investigación. Metodología. Recursos. Software. Claudia Cecilia Radilla: Curación de datos. Análisis formal. Investigación. Viviana Avizai Pérez: Investigación. Carlos Arriaga: Análisis formal. Investigación. José Jesús Pérez: Conceptualización. Curación de datos. Análisis formal. Investigación. Metodología. Administración del proyecto. Recursos. Software.

Este artículo se encuentra bajo licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional \(CC BY-NC 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)