

**ANÀLISI DE L'ACUMULACIÓ DE RESIDUS ORGANOCOLORATS EN
TEIXIT ADIPÓS HUMÀ EN MOSTRES PROCEDENTS DEL PARTIT
JUDICIAL DE LLEIDA**

Carne Barrot Feixat
Departament de Salut Pública
Universitat de Barcelona

4. OBJECTIUS

4. OBJECTIUS

Dintre de les línies d'investigació establertes a la Unitat de Toxicologia de la Universitat de Barcelona es troba la dedicada a la contaminació humana per causes antropogèniques. Les investigacions es centren en dos camps definits: el dedicat als metalls i el dedicat als organoclorats. En cada un d'ells hi ha diferents branques: l'anàlisi dels compostos com a valor general en la població i com a marcador de la contaminació ambiental; estudi del metabolisme del compost i els efectes en les persones.

El present treball s'emmarca dintre del grup dels organoclorats, en la vessant d'anàlisi com a valor global dintre de la població i com a marcador de la contaminació ambiental de la zona del pla de Lleida.

Els objectius d'aquest treball són:

A. Mesurar els nivells d'hexaclorobenzè (HCB), γ -hexaclorociclohexà (γ -HCH), β -hexaclorociclohexà (β -HCH), diclorodifeniltricloroetà (*p,p'*-DDT), di-(*p*-clorodifenil)-dicloroetà (*p,p'*-DDE) i policlorobifenils (PCBs) en greix humà procedent d'autòpsies realitzades al Partit Judicial de Lleida.

Ens centrarem en aquests compostos per diferents motius:

1. La relació que els PCBs mantenen amb la indústria elèctrica i el tractar-se d'una àrea amb un pas important de línies d'alta tensió per la producció hidroelèctrica dels pantans.
2. La zona motiu d'estudi ha patit durant els últims anys un augment de les indústries establertes a les àrees del voltant de les principals ciutats de les comarques del pla. Cal destacar sobretot els polígons de Cervera i Lleida.
3. Per tractar-se d'una àrea principalment agrícola, on la utilització de plaguicides ha estat i està molt estesa. El grup dels organoclorats fou el més usat durant els anys 40, 50, 60 i principis dels 70, fins la prohibició, i la seva persistència al medi encara als anys 90.
4. En base treballs anteriors els plaguicides escollits per realitzar aquest treball són els que es trobaren en concentracions més elevades: *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, HCB i β -HCH. A més, es determina el γ -HCH per tractar-se de l'únic plaguicida organoclorat el qual està permès l'ús en certes circumstàncies.

B. Comparar els nivells dels diferents organoclorats en front de les característiques de la població motiu d'estudi.

En base al tipus de població comprovar si els paràmetres de sexe i edat afecten als nivells d'organoclorats trobats a la població.

C. Comparació dels resultats obtinguts amb els trobats en determinacions anteriors de la mateixa zona.

Una monitorització dels OC al medi permetrà observar llur evolució i llur persistència a l'ambient. Així com l'eficàcia de les mesures destinades a disminuir les quantitats d'aquests productes al medi.

D. Comparar i relacionar les concentracions dels diferents compostos. Comprovar si existeix alguna interacció entre els diferents organoclorats.

E. Comparació dels nivells amb els d'altres zones tant de l'Estat com d'arreu del món.

5. MATERIAL I MÈTODES

5. MATERIAL I MÈTODES

5.1. POBLACIÓ ESTUDIADA

La zona motiu d'estudi és el Partit Judicial de Lleida i comprèn les comarques del Segrià, les Garrigues, el Pla d'Urgell i algunes poblacions de la Noguera, i l'Urgell, per aquest motiu aquestes dues últimes comarques també han estat incloses en l'estudi; per similituds amb aquestes comarques també s'afegí la Segarra. L'àrea es troba limitada al nord per les comarques del Pallars Jussà i la Baixa Ribagorça, a l'est amb la Llitera i el Baix Cinca; a l'oest amb el Solsonès, el Bages i l'Anoia i al sud amb la Conca de Barberà i la Ribera d'Ebre (figura 5.1.). Presenta una geografia molt plana amb poques elevacions i un riu principal, el Segre, junt amb els seus afluents i canals que ajuden a regar tota la zona.



Figura 5.1. Mapa del pla de Lleida

5.1.1. RECURSOS HUMANS

La densitat de població en aquestes comarques varia, tant entre comarques com a l'interior de la mateixa comarca (taula 5.1.). Ens trobem nuclis urbans amb un nombre elevat de població, Lleida amb 112.000 habitants segons el cens de 1991, en front de pobles amb un nombre d'habitants molt baix, per exemple Alfés amb 337 habitants i una densitat de 10,5 hab/Km².

L'evolució de la població aquest últims anys ha estat molt diversa. Mentre algunes comarques com les Garrigues i la Noguera han vist disminuir llur població altres com el Segrià i l'Urgell l'han vist augmentar (taula 5.2). Però l'evolució de la població dintre d'una comarca tampoc no és homogènia. Algunes zones més allunyades de les grans ciutats han patit un abandó (taula 5.3), mentre les poblacions més grans, amb algunes fluctuacions, han augmentat el nombre d'habitants, sobre tot des de 1986

Taula 5.1. Dades demogràfiques de la població per comarques segons el cens de 1991

Comarca	Superfície Km ²	Població Habitants	Densitat Hab/Km ²
Les Garrigues	799,7	19.429	24,3
La Noguera	1.733,0	34.782	20,1
El Pla d'Urgell	304,5	28.802	94,6
La Segarra	721,2	17.040	23,6
El Segrià	1.393,7	162.904	116,9
L'Urgell	586,2	29.789	50,8

Font: Institut d'Estadística de Catalunya ¹⁷²

Taula 5.2. Evolució de la població de dret a les comarques motiu d'estudi (1975-1994)

Comarca	1975	1981	1986	1991	1994 ⁽¹⁾
Les Garrigues	20.950	20.469	20.214	19.429	19.518
La Noguera	36.542	36.051	35.847	34.782	35.128
El Pla d'Urgell	28.246	28.806	28.675	28.802	29.146
La Segarra	17.674	17.380	17.104	17.040	17.700
El Segrià	151.480	157.200	158.677	162.904	165.946
L'Urgell	29.784	29.893	29.964	29.789	30.113

(1) Rectificacions del padró amb data 1 de gener

Font: Institut d'Estadística de Catalunya ¹⁷²

La distribució de la població d'aquesta àrea segons l'edat i el sexe, basant-se amb les dades del cens realitzat al 1991, és pot veure a les figures 5.2. i 5.3. Segons aquestes dades és pot observar que:

1. La població de les Garrigues té un percentatge elevat de gent que està entre 56 - 76 anys, tant en homes com en dones.

Taula 5.3. Evolució de la població de dret en alguns dels pobles de l'àrea a estudiar (1975-1994)

Poble	1975	1981	1986	1991	1994⁽¹⁾
Lleida	100.872	106.814	107.749	112.093	114.234
Les Borges Blanques	5.026	5.174	5.209	5.089	5.202
Mollerussa	7.508	8.350	8.462	8.966	9.266
Cervera	6.212	6.444	6.545	6.951	7.353
Balaguer	12.196	12.585	13.096	13.037	13.348
Tàrrega	10.589	11.046	11.105	11.233	11.521
Alcarràs	4.205	4.323	4.402	4.507	4.582
Vilanova de la Barca	918	896	871	870	962
Torregrossa	2.377	2.341	2.270	2.200	2.218
Torrefarrera	1.451	1.443	1.481	1.524	1.546
Almenar	3.653	3.636	3.631	3.573	3.619
Granadella	1.028	955	948	844	855

(1) Rectificacions del padró amb data 1 de gener

Font: Institut d'Estadística de Catalunya¹⁷²

2. A la Noguera, el Pla d'Urgell, la Segarra i l'Urgell l'edat de la població està més distribuïda. Es donen dues franges predominants, per una banda la de 55 - 79 anys i per un altra la de 10 - 34 anys. Més evident en homes que en dones.
3. El Segrià, amb Lleida com a capital, presenta una distribució més semblant a la resta de Catalunya, la franja més abundant es troba entre 10 - 34 anys.
4. Entre homes i dones, a la majoria de comarques es nota un major percentatge de dones grans que d'homes. Molt evident a partir dels 70 - 74 anys.

5.1.2. CARACTERÍSTIQUES GEOGRÀFIQUES.

Ens trobem en una zona de relleus planers, amb només algun tossal poc elevat. En aquesta àrea predomina el clima mediterrani continental: estius secs i amb temperatures molt altes; tardors plujoses, amb risc d'inundacions; hiverns poc plujosos però amb moltes boires, sobretot al desembre; i primaveres també força plujoses. Són les terres més seques amb una mitjana d'entre 500 - 800 ml de precipitació per any i amb unes variacions de temperatura molt acusades entre el dia i la nit i entre l'estiu i l'hivern.

Malgrat ser una terra seca consta d'una important xarxa de rius i canals que permeten regar els conreus. Travessa aquesta zona el Segre (el riu amb més cabal a Catalunya després de l'Ebre), els dos Nogueres: Ribagorçana i Pallaresa i un nombre indeterminat de petits rius, molts dels quals estan secs la major part de l'any. És de destacar el canal d'Urgell i el subcanal que permeten regar una bona part de la terra de l'Urgell i el Pla d'Urgell, així com pobles del Segrià i la Noguera.

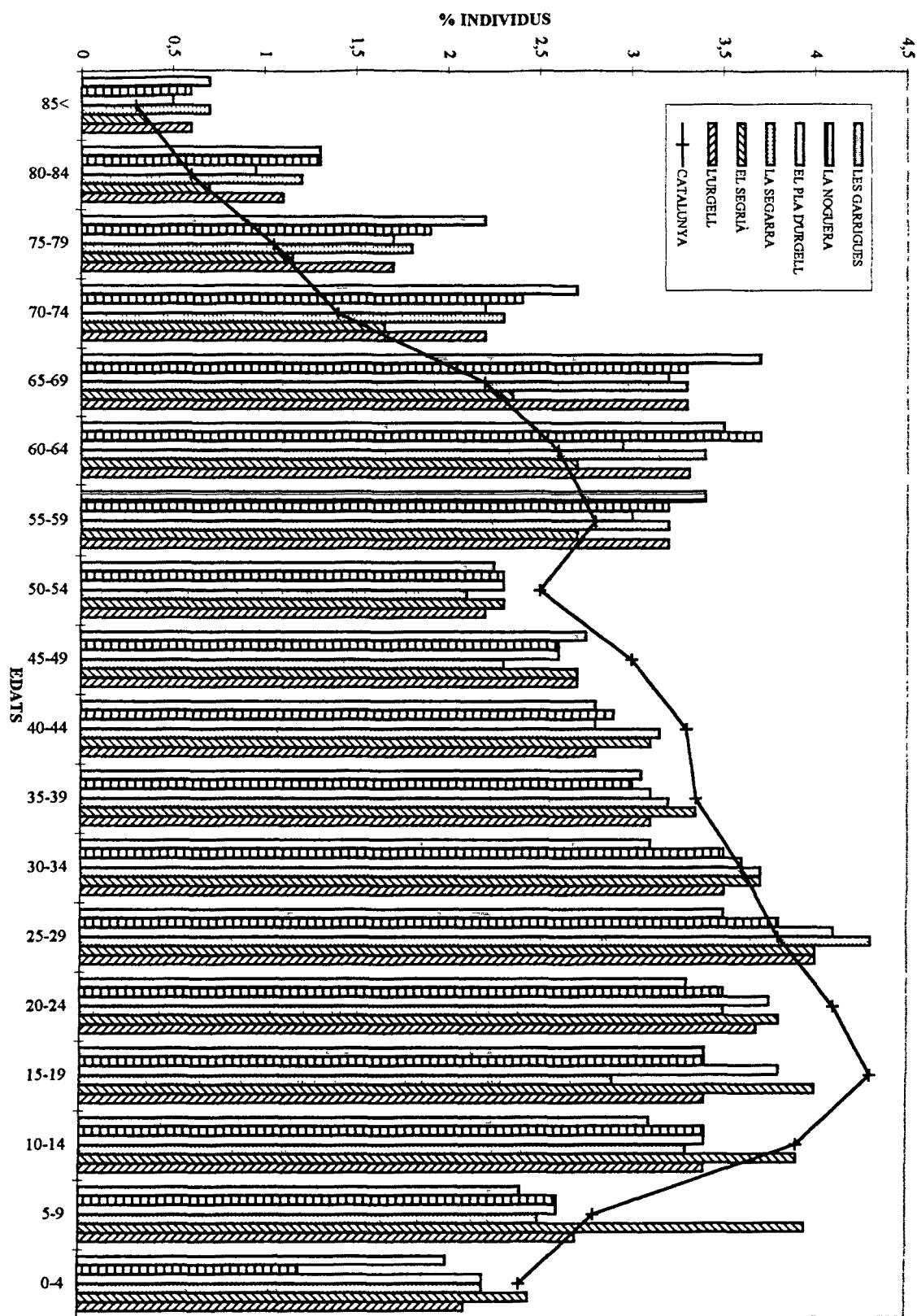


Figura 5.2. Distribució de la població masculina segons l'edat

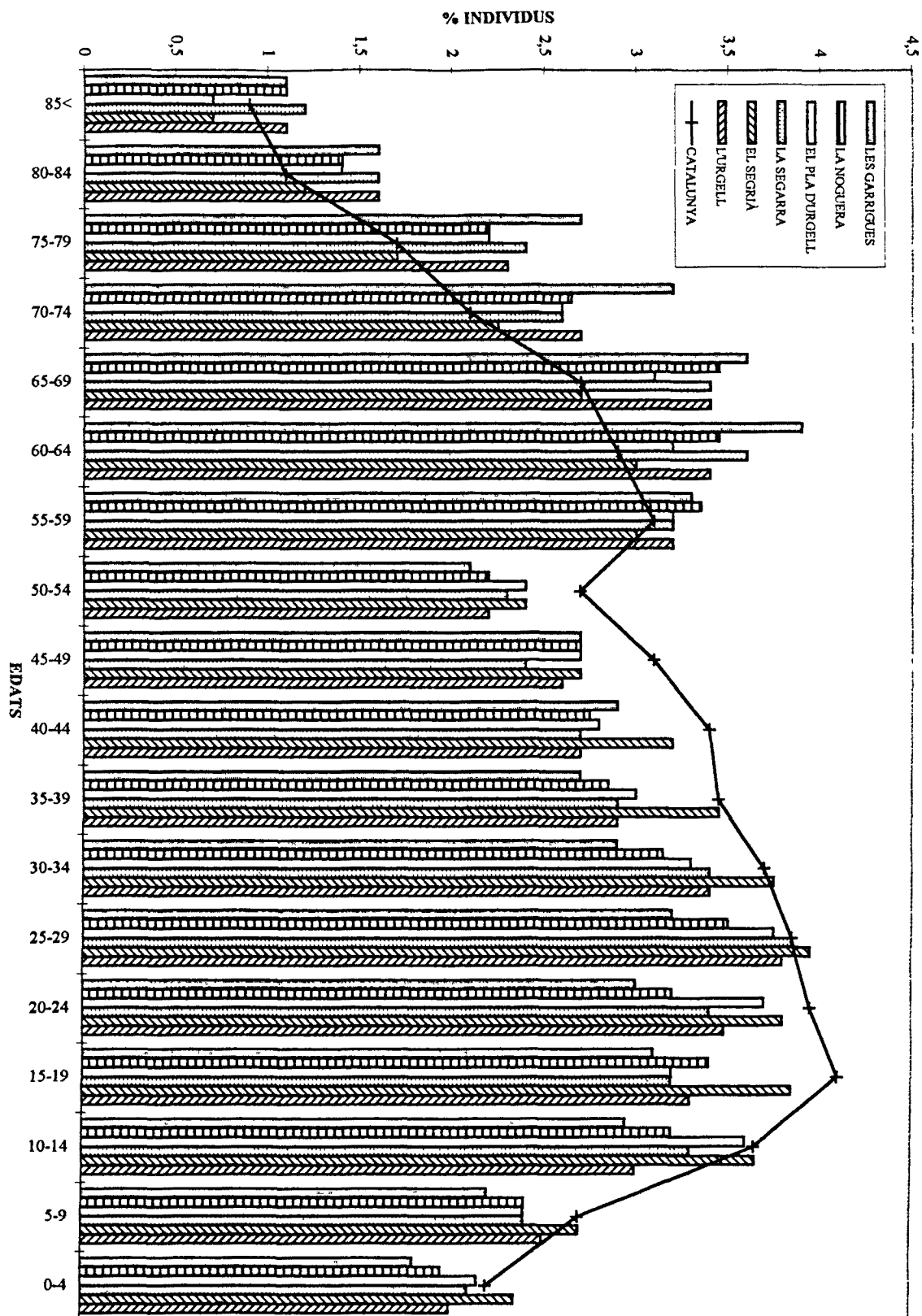


Figura 5.3. Distribució de la població femenina segons l'edat

5.1.3. RECURSOS ECONÒMICS.

Les comarques motiu d'estudi es caracteritzen principalment per una activitat econòmica agrària. Malgrat que en algunes zones concretes, i de forma recent, ha augmentat l'activitat industrial (per exemple al polígon industrial de Lleida i a la ciutat de Cervera) en detriment de l'agricultura.

L'ocupació de la població per sectors econòmics queda descrita a la figura 5.4.¹⁷² Segons aquesta gràfica el principal sector el formen l'agricultura, la ramaderia i la pesca, més centrat en les dues primeres. De totes formes es poden diferenciar les comarques per llur activitat principal:

1. La comarca de les Garrigues és una comarca principalment agrícola, amb poca indústria.
2. Les comarques de la Noguera i el Pla d'Urgell és caracteritzen per un equilibri entre agricultura, indústria i serveis, amb un lleuger predomini d'una de les activitats segons la comarca i els serveis molt centrats a les capitals comarcals.
3. La Segarra i l'Urgell tenen una floeixen activitat industrial en detriment de l'agricultura.
4. El Segrià, al tenir Lleida com a capital, el principal sector és el de serveis. És el punt on es centralitza la major part d'aquesta activitat econòmica a les comarques de ponent.

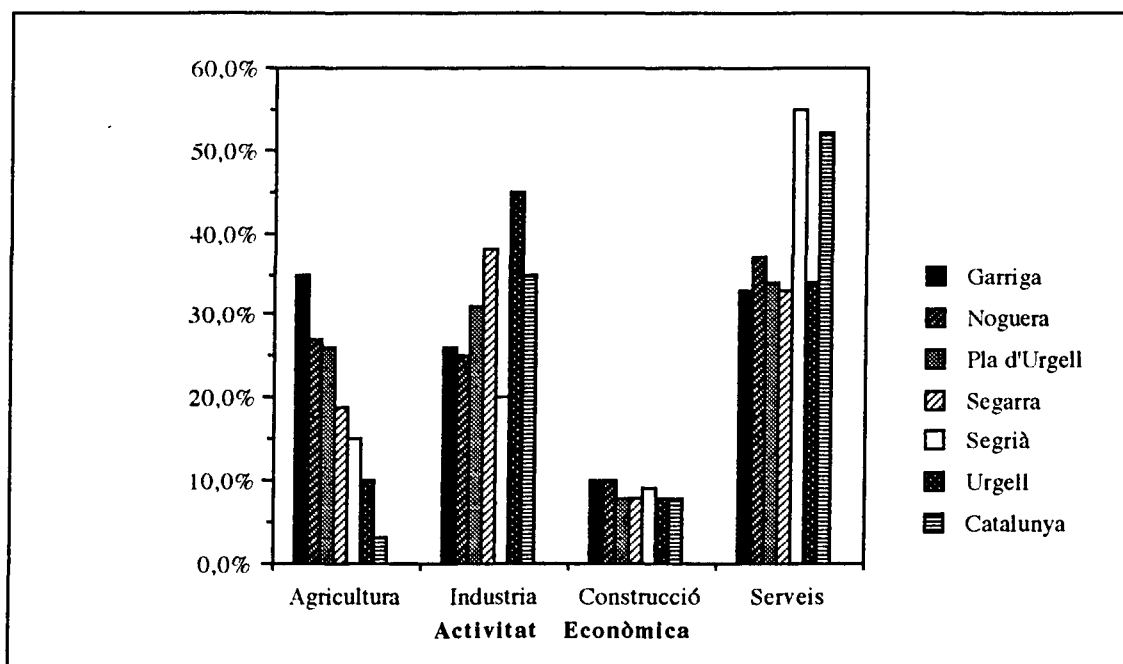


Figura 5.4. Distribució de la població segons l'activitat econòmica. Dades del servei d'Estadística de la Generalitat de Catalunya, basades en el cens de 1991¹⁷²

És també de destacar la producció d'electricitat a la comarca de la Noguera als pantans de Camarasa, Canelles, Santa Anna i els petits embassaments de Sant Llorenç i el Partidor de Gerp. Actualment s'empren més com a reserva d'aigua, però en cas de necessitat poden utilitzar-se com a productors d'electricitat.

5.2. DISSENY DE L'ESTUDI

5.2.1. TIPUS D'ESTUDI

Estudi descriptiu: s'investiga la presència de residus de compostos organoclorats a la població general, sense fonts conegudes d'exposició a aquestes substàncies. Es descriu de quina forma es distribueixen a la població aquestes variables i es relacionen amb característiques concretes de cada individu.

5.2.2. Característiques de la mostra poblacional

S'estudien 100 mostres procedents de necròpsies del Partit Judicial de Lleida durant els anys 1989 - 1994, de residents dintre de la zona del pla de Lleida. S'han exclòs les morts per intoxicació.

5.2.3. OBTENCIÓ DE MOSTRES

S'obtingueren entre 0,5 i 2 grams de greix procedent del teixit adipós subcutani de la zona abdominal. S'identificà la mostra i es diposità en tubs de vidre amb rosca i es congelaren a -20°C fins al moment de l'anàlisi de la mostra.

5.2.4. VARIABLES A ESTUDIAR

S'estudiaren les variables individuals i de laboratori.

5.2.4.1. Dades individuals

- L'edat.
- Residència.
- Lloc d'on era natural.
- Sexe.

5.2.4.2. Dades de laboratori.

S'ha determinat la concentració en teixit adipós dels organoclorats següents:

- *pp'*-DDT o diclorodifeniltricloroetà

- *pp'*-DDE o di-(*p*-clorodifenil)-dicloroetè
- γ -HCH o γ -hexaclorociclohexà
- β -HCH o β -hexaclorociclohexà
- HCB o hexaclorobenzè
- PCBs o policlorobifenils.

Les concentracions s'han expressat com a parts per milió (ppm) respecte el contingut lipídic extret del teixit (μg de residu OC/g de lípid extret del teixit).

5.3. DESCRIPCIÓ DE LA MOSTRA

El nombre de mostres que han format part de l'estudi ha estat de 84. Tots els individus eren residents a la zona motiu d'estudi, però el lloc de naixement era variable, encara que tots eren naturals de l'Estat (taula 5.4.). A part també es processaren 5 mostres de persones residents al Pirineu Occidental i Andorra i 2 mostres de la Franja de Ponent (taula 5.5.).

Taula 5.4. Relació de les mostres de l'estudi pertanyents al pla de Lleida

I M	RESIDENCIA	EDAT	SEXE	AUTÒPSIA
2	Lleida	77	HOME	1991
3	Lleida	58	DONA	1993
4	Llardecans	46	DONA	1993
5	Lleida	62	HOME	1991
6	Lleida	20	HOME	1994
7	Lleida	55	HOME	1993
8	Lleida	38	HOME	1993
9	Artesa Lleida	28	HOME	1993
10	Lleida	62	HOME	1993
11	Lleida	64	HOME	1993
12	Alcarràs	-	HOME	1992
13	Vilanova Barca	75	DONA	1991
14	Ponts	72	HOME	1993
15	Juneda	42	HOME	1992
16	Aitona	43	DONA	1993
17	Lleida	62	HOME	1993
19	Almacelles	82	HOME	1991
20	Lleida	67	DONA	1991
21	Torrebeßes	67	HOME	1991
22	Sudanell	67	HOME	1994
23	Lleida	57	HOME	1991
25	Lleida	25	HOME	1993
26	Lleida	60	HOME	1993
27	Vilasana	80	HOME	1992
28	Lleida	81	HOME	1993
29	Granyena de les Garrigues	79	DONA	1993
30	Arbeca	77	DONA	1992
31	Lleida	22	HOME	1992
32	Lleida	80	DONA	1992

I. M.: Identificació de la mostra

Taula 5.4. Relació de les mostres de l'estudi pertanyents al pla de Lleida (continuació)

I M	RESIDENCIA	EDAT	SEXE	AUTÒPSIA
33	Arbeca	26	HOME	1993
36	Torregrossa	21	HOME	1994
37	Borges Blanques	67	HOME	1989
38	Lleida	77	DONA	1993
39	Soses	51	HOME	1992
40	Agramunt	70	DONA	1993
41	Fondarella	78	HOME	1992
42	Alcarràs	-	HOME	1992
43	Lleida	-	DONA	1990
44	Arbeca	23	HOME	1991
45	Lleida	-	HOME	1991
46	Lleida	22	HOME	1994
47	Lleida	45	HOME	1994
48	Torrebeßes	68	DONA	1994
49	Mollerussa	44	DONA	1991
50	Lleida	-	HOME	1991
52	Pla de la font	52	HOME	1990
53	Lleida	63	DONA	1990
54	Lleida	73	HOME	1990
55	Lleida	71	DONA	1990
57	Lleida	83	DONA	1989
58	Lleida	71	DONA	1989
59	Lleida	67	HOME	1989
60	Lleida	29	DONA	1989
64	Lleida	-	HOME	1990
65	Ponts	79	DONA	1990
66	Torregrossa	48	HOME	1989
67	Aitona	61	HOME	1990
68	Lleida	22	HOME	1990
69	Lleida	-	HOME	1989
71	Palau Anglesola	46	DONA	1990
72	Lleida	78	DONA	1989
73	Torrefarrera	61	HOME	1989
74	Tàrrega	73	DONA	1989
75	Lleida	39	HOME	1990
76	Lleida	-	HOME	1990
78	Lleida	71	HOME	1993
80	Albagés	57	HOME	1990
82	Preixana	58	DONA	1990
83	Lleida	56	HOME	1989
84	Lleida	85	HOME	1989
85	Lleida	17	HOME	1989
86	Almenar	18	HOME	1989
88	Lleida	88	DONA	1989
89	Lleida	80	HOME	1994
90	Tàrrega	25	HOME	1989
91	Torre Margalef	22	DONA	1989
92	Lleida	29	HOME	1989
93	Almenar	31	HOME	1990
94	Mollerussa	19	HOME	1990
95	Mollerussa	20	HOME	1989
96	Lleida	35	HOME	1989
97	Linyola	70	DONA	1989
98	Lleida	62	HOME	1989
99	Lleida	62	HOME	1989

I. M.: Identificació de la mostra

2010

Taula 5.5. Relació de mostres de les àrees limitants amb la zona motiu d'estudi

I M	RESIDENCIA	EDAT	SEXE	AUTÒPSIA
18	Olius	45	HOME	1993
34	Monsó	49	HOME	1991
35	Vielha	31	HOME	1993
56	Andorra	74	HOME	1989
77	Fraga	-	HOME	1991
87	Pobla de Segur	57	DONA	1989
100	Pobellà	68	HOME	1989

I. M.: Identificació de la mostra

La població mostral estudiada ha presentat les següents característiques:

1a) Una mitjana d'edat de 55 anys, amb una desviació estàndard de 21,3 anys. La persona més jove ha estat un home de 17 anys i la més gran una dona de 88.

La població de la zona, segons les dades del cens de 1991¹⁷², té una mitjana d'edat aproximada de 48 anys. El biaix de les edats pot respondre a la procedència de les mostres, autòpsies.

La distribució de les edats a la població mostral es mostra a la figura 5.5.

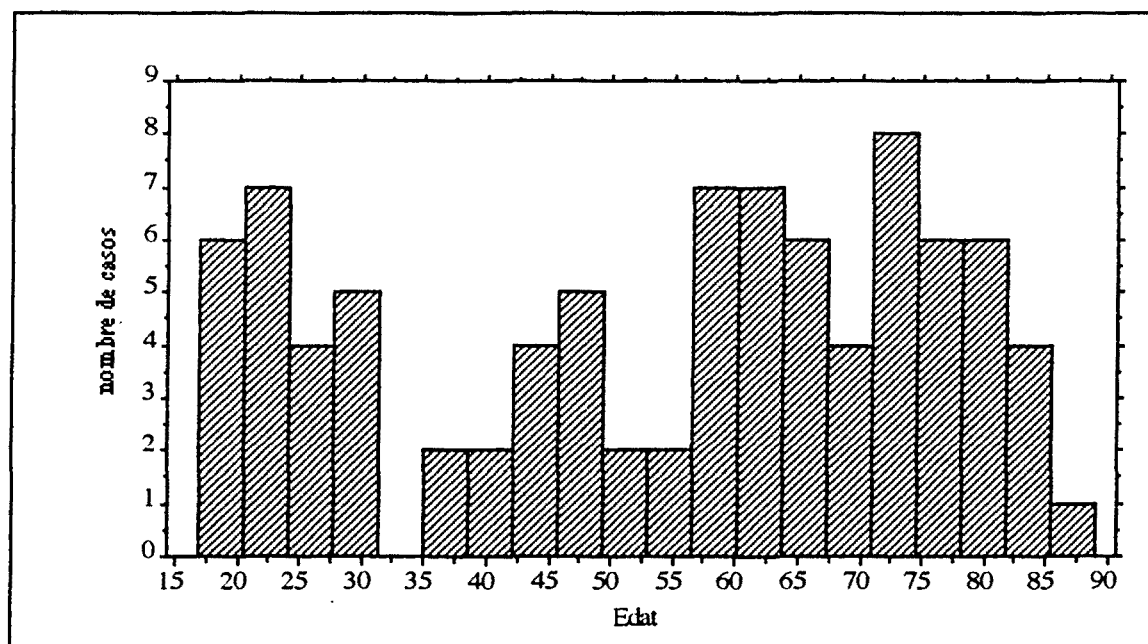


Figura 5.5. Distribució de la variable edat a la població mostral

Aquesta població mostral pertany sobre tot a dos tipus d'edats: les compreses entre 55 i 74 anys i les compreses entre 15 i 34 anys (taula 5.6.). Les causes de mort de les primeres han estat diverses i les de les segones la principal la constitueixen els accidents de trànsit, sobre tot durant els caps de setmana. De totes formes el primer grup és més nombrós que el segon,

facilitant així una edat més alta. Malgrat tot, la mitjana d'edat de la zona de Lleida és ja de per sí lleugerament superior a la de la resta de Catalunya, 44 anys ¹⁷² (figura 5.6.)

Taula 5.6. Distribució de la població mostral per edats.

Categoria	V. Inicial (\leq)	V. Final (\geq)	Nº elements	Percentatge
1	15	34	19	24,359
2	35	54	12	15,385
3	55	74	30	38,462
4	75	94	17	21,795

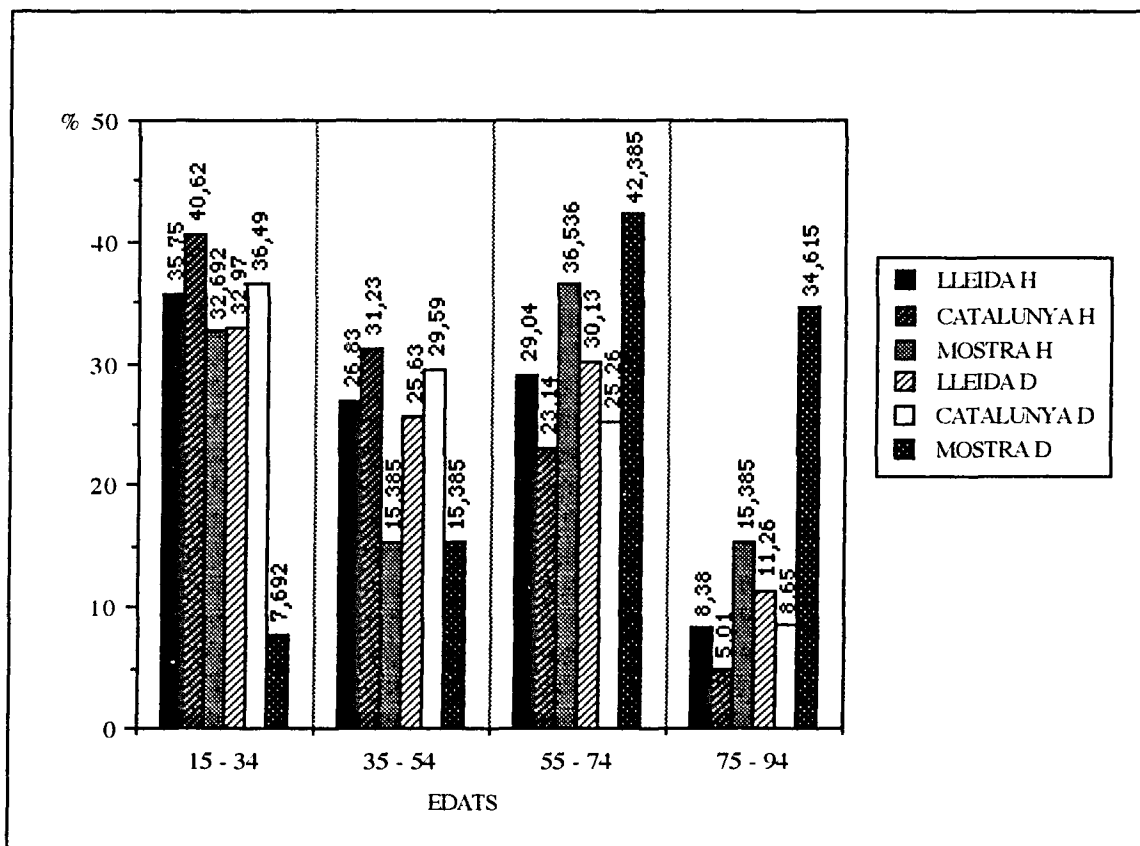


Figura 5.6. Distribució de les edats segons el cens de 1991 i les dades de la població mostral

2a) La mostra ha constatat d'un 68,7% d'homes i un 31,3% de dones (figura 5.7.)

A més la població femenina de la mostra té una mitjana d'edat de 64,6 anys, mentre la masculina la té de 50,4. S'ha de considerar la possibilitat de produir-se una desviació de la mitjana a causa de la major presència d'homes.

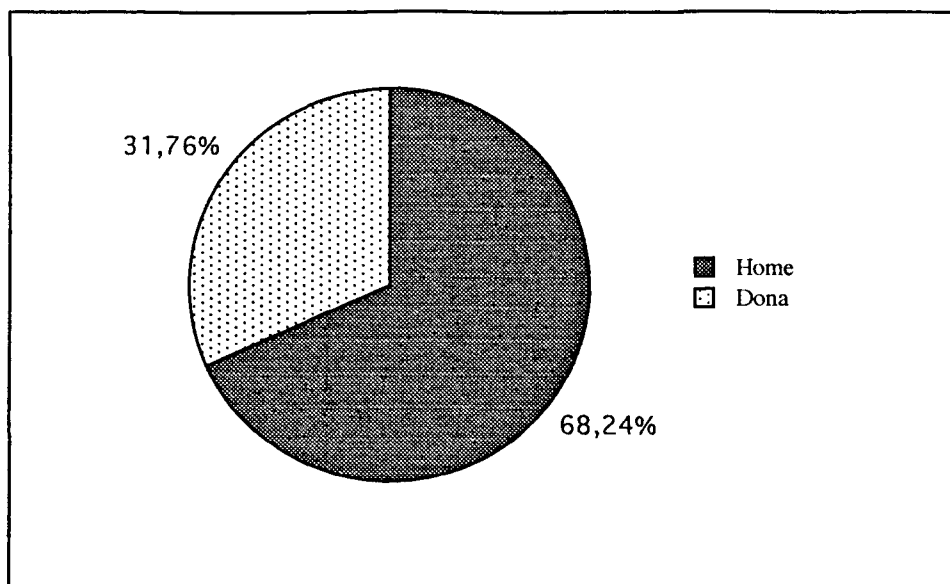


Figura 5.7. Distribució de la mostra poblacional segons el sexe

3a) La població vivia a la zona del pla de Lleida o de l'Urgell .

D'alguns individus ha mancat la informació del temps que portaven vivint en aquestes contrades i el lloc de naixement. També han faltat dades sobre la feina a què es dedicaven, la qual cosa pot influir en les concentracions de l'individu i, per tant, de la mitjana poblacional.

La procedència de zones amb uns nivells diferents d'organoclorats, tant si són més baixos com més alts, interferirien en els resultats desviant-los cap a l'alça o la baixa.

Els possibles efectes sobre els valors de les concentracions d'aquests factors poden emascarar els resultats. Per evitar una desviació s'ha treballat preferentment amb la mitjana geomètrica.

5.4. MATERIAL PER ANÀLISI QUÍMICA

5.4.1. MATERIAL EMPRAT

Material no fungible i aparells per extracció

- Tubs de rosca de Pyrex 20 x 100 mm.
- Tubs d'assaig de cristall borosilicat de 16 x 100 mm.
- Pipetes volumètriques de 10, 5, 2, 1 i 0,1 ml.
- Provetes de 25 i 10 cc. VIDRA FOC.
- Matrassos aforats de 25 cc VIDRA FOC.

- Pinces dentades.
- Mànec de bisturí i fulles.
- Balança de precisió METTER AE 100.
- Agitador de tubs HEIDOLF Reac 2000.
- Agitador basculant Vibromatic 384 SELECTA.
- Centrífuga per 4 tubs 20 x 100 mm SELECTA.
- Centrífuga per 6 tubs 16 x 100 mm SELECTA.

Material no fungible i aparells per determinació

- Cromatògraf de gasos HP 5890 Sèrie II amb un Detector de Captura Electrònica (ECD) ^{63}Ni . HEWLETT PACKARD.
- Integrador HP 3396A HEWLETT PACKARD.
- Detector espectròmetre de masses HP 5971A HEWLETT PACKARD associat a un cromatògraf HP 5890 Sèrie II
- Xeringa d'injecció SGD Austràlia P/N 002000 de 10F (10 μl).
- Columna capil·lar de gel de sílice fos: Supelco SPB TM-5. Longitud 30 m, diàmetre intern 0,25 mm i gruix de la partícula 0,25 μm
- Columna de gel de sílice fos: HP1 longitud 30 m, diàmetre intern de 0,2 mm i gruix de partícula de 0,2 μm

Material fungible per extracció

- Boletes de vidre de 4 mm de diàmetre
- Cartutxos de gel de sílice Millipore

5.4.2. REACTIUS

Reactius per extracció i determinació

- *n*-Hexà per a anàlisi de residus (Merck).
- Àcid sulfúric del 96% per a anàlisi (Carlo Erba).
- Sulfat sòdic anhidre (Merck).
- Toluè per a anàlisi (Merck).
- Aigua destil·lada
- Gas Nitrogen C-50 (Carbuos Metálicos).
- Gas Heli C-50 (Carbuos Metálicos).

Patrons d'organoclorats

- Patrons de PCBs: Aroclor 1260 (Supelco).
- Patró CL6 PCB' 22 CROMLAB.

- Patró de plaguicides Mix 4-8858 (Supelco).
- Patrons sòlids de OCN (octacloronaftaleno), Aldrin i HCB (Supelco).

5.4.3. NETEJA DEL MATERIAL

Donat que els analits que es busquen es troben en quantitats ínfimes als teixits, és necessari que tot el material estigui tractat amb cura per evitar la contaminació que falsejaria el resultat.

Els tubs de rosca i d'assaig s'han tractat amb una solució sulfocròmica durant 48 hores i s'han aclarit amb aigua bidestil·lada. Les boles de vidre s'han tractat amb una solució nítrica i també s'han aclarit amb aigua destil·lada. La resta de material ha seguit un tractament convencional.

5.5. MÈTODE ANALÍTIC

La mostra a analitzar ha estat força complexa. han calgut uns tractaments previs a l'anàlisi. El primer pas ha estat una extracció dels lípids continguts a la mostra; el segon una neteja de l'extracte i finalment l'anàlisi en sí per cromatografia de gasos.

5.5.1. PROCÉS D'EXTRACCIÓ DELS RESIDUS ORGANOCLORATS

La complexitat de la matriu amb què s'ha treballat fa que sigui necessari, per realitzar el procés de determinació, un tractament previ de la mostra. S'ha pretès eliminar la major part de productes presents a la matriu de partida, i deixar només aquells que han estat motiu d'estudi. Per realitzar l'extracció i posterior neteja de la mostra s'ha basat en les característiques físiques de les molècules.

Entre les diferents possibles tècniques de separació i neteja s'han utilitzat i per aquest ordre:

1. Separació per afinitat a una fase orgànica o aquosa: les característiques de les substàncies fan que aquestes tinguin una preferència per quedar-se en l'una o l'altra fase, permetent seleccionar un tipus de substàncies.
2. Neteja amb àcid sulfúric: s'oxiden molècules que podrien interferir en un cromatograma de gasos. Però s'ha de tenir present d'eliminar qualsevol resta tant de sulfúric com de molècules que per acció de l'àcid s'hagin trencat i esdevingut polars. És un mètode senzill, ràpid i net per eliminar greix.
3. Separació per columna cromatogràfica: es poden fer servir diferents fases sòlides com, fluorisil, gel de sílice, alúmina o carboni. Depenent de les interferències que es trobin s'emprarà millor una o altra. Així, per exemple, per eliminar greix es pot emprar una

columna de fluorisil i per separar plaguicides una columna de gel de sílice al 10% amb nitrat de plata.

5.5.1.1. Obtenció de l'extracte gras

Es pesen 0,5 g de greix procedent d'autòpsies. Es trossegueu i es disposen en un tub de vidre "pyrex" amb rosca. S'afegeixen 1,5 g de sulfat sòdic anhidre, entre 13 i 15 boles de vidre de 4 mm de diàmetre i 10 ml d'hexà, s'agita durant 45 min, després es centrifuga a 2.300 r.p.m. durant 1-2 min, es separa la fase orgànica i es dispensa en un matràs aforat de 25 ml. Al precipitat que resta al tub se li afegeixen 8 ml d'hexà per realitzar una segona extracció, aquesta vegada s'agita durant 30 min, es torna a centrifugar amb les mateixes condicions dites anteriorment i recupera l'hexà al mateix matràs. Es repeteix encara una tercera vegada l'extracció amb 7 ml d'hexà i 15 min d'agitació, es recupera la fase orgànica al mateix matràs que les vegades anteriors i s'enrasa a 25 ml (figura 5.8.).

Dels 25 ml, 2 són per determinar el contingut de greix de la mostra pel sistema de doble pesada: es dispensen 2 ml de l'extracte en un tub prèviament tarat, es posa sota corrent de nitrogen i es porta fins a sequedat, després es torna a pesar i es calcula la quantitat de greix per la diferència de pes.

Uns altres 2 ml de l'extracte s'utilitzen per determinar les concentracions d'HCB, β -HCH, γ -HCH, *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT.

El contingut restant del matràs es reparteix en dos tubs de rosca de 20 ml, on es mesura el contingut de PCBs

5.5.1.2. Purificació de l'extracte gras

Per netejar la mostra s'utilitza àcid sulfúric. Però el procediment és diferent segons si és per als PCBs o per als plaguicides en general.

5.5.1.2.1. POLICLOROBIFENILS

A l'extracte on es determinen els PCBs es dispensen 1,5 ml d'àcid sulfúric, es remena lleument, es centrifuga a 2.300 r.p.m. durant 2 min i s'extrau el sulfúric barrejat amb els greixos degradats. Es repeteix aquesta operació 3 cops més, l'últim rentat es manté tota la nit. S'eliminen les restes d'àcid amb 4 rentats amb aigua destil·lada, de 2 ml cada un. Finalment es redueix el volum d'extracte sota corrent de nitrogen, s'uneixen en un sol tub i s'afegeix 1 g de sulfat sòdic anhidric i 0,1 ml d'octacloronaftalè 0,4 ppm (figura 5.8.).

El primer pas de la segona fase és reduir el volum de l'extracte fins a uns 2 o 3 ml aproximadament. Després es condiciona un cartutx de gel de sílice amb 2 ml de toluè i uns 4 ml

d'hexà. Es passa la mostra pel cartutx i es recull, s'acaba d'eluir amb 5 ml d'hexà, es recull tot i es posa a evaporar el màxim possible però sense arribar a sequedat, i s'hi afegiran 0,2 ml de toluè. Ja es pot passar a realitzar la determinació per cromatografia.

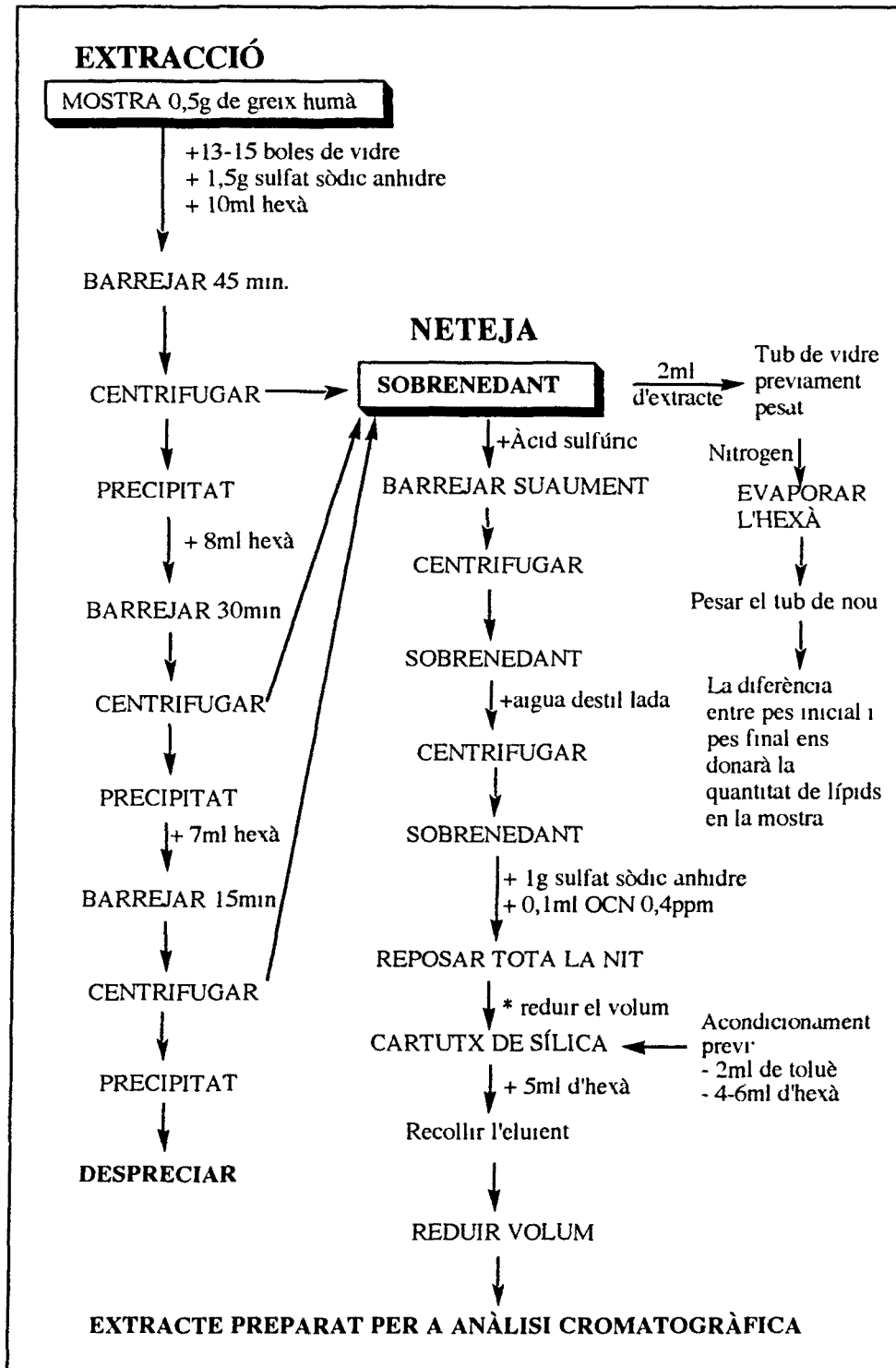


Figura 5.8. Esquema del processament de la mostra

5.5.1.2.2. PLAGUICIDES

El tub on hem separat els 2 ml per mesurar els plaguicides es neteja d'una forma semblant a l'extracte dels PCBs. S'addicionen 0,2 ml d'aldrin 0,1 ppm. Es dispensa 1 ml d'àcid sulfúric repartit en 3 vegades. Es netegen les restes d'àcid amb 4ml d'aigua destil·lada repartits en 4 rentades i finalment s'afegeixen al tub 0,3 g de sulfat sòdic anhidre.

5.5.2. ANÀLISI CROMATOGRÀFICA

El mètode que ens permet identificar i quantificar els organoclorats és la cromatografia de gasos amb un detector de captura electrònica.

Les condicions cromatogràfiques han estat: una temperatura inicial de 100°C mantinguda durant 1minut, s'ha iniciat una rampa de raó 10°C/min fins a arribar a 180°C on s'hi ha mantingut 1min; des d'aquest punt s'ha iniciat una segona rampa d'1,6°C/min fins a 280°C on s'hi ha mantingut durant 43 min. S'ha realitzat el procés sense divisió de flux (figura. 5.9.). El detector s'ha mantingut a 300°C durant tot el procés i l'injector també s'ha mantingut a la mateixa temperatura.

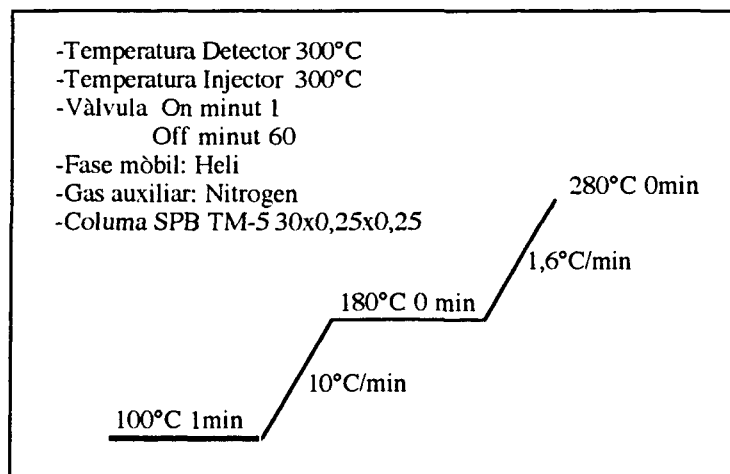


Figura 5.9. Esquema de les condicions cromatogràfiques

Els gasos emprats han estat l'heli com a fase mòbil i el nitrogen com a gas auxiliar.

S'han dut a terme dues anàlisis per cromatografia de gasos, amb les mateixes condicions cromatogràfiques, però diferents temps d'anàlisi, processat de mostra i estàndard intern. En el cas dels plaguicides s'ha utilitzat l'aldrin i pels PCBs l'octacloronaftalè.

Per confirmar els resultats s'ha realitzat una anàlisi en cromatografia de gasos i un detector espectròmetre de masses. Les condicions d'anàlisi: una columna HP-1 de 30 m de longitud i 0,25 mm diàmetre intern; temperatura de l'injector 260°C; temperatura del detector 280°C; injecció sense divisió de flux durant 2 min; temperatura inicial 70°C mantinguda durant 2 min,

una primera rampa a 12°C/min fins a 200°C i immediatament comença una segona rampa a raó d'1,2°C/min fins a 270°C mantinguts durant 5 min.

5.5.3. INTERPRETACIÓ DE LES DADES

L'anàlisi cromatogràfica ens ha proporcionat una sèrie de dades de cada producte relacionades amb la seva concentració a la mostra inicial, però s'han hagut d'interpretar i obtenir els resultats buscats. En definitiva la identificació dels compostos i la quantificació dels mateixos.

5.5.3.1. Identificació dels compostos

El primer pas de la tècnica analítica ha estat la identificació dels compostos presents a la mostra. A les tècniques de cromatografia convencionals la mesura emprada per la identificació són els temps de retenció relatius a un moment inicial determinat i comparats amb els trobats en analitzar patrons individualment. Aconseguir patrons individuals de cada plaguicida es costós i difícil en el cas dels més minoritaris, aquest és un motiu per haver tractat individualment només aquells compostos més majoritaris a la zona estudiada. Segons estudis realitzats anteriorment en aquesta mateixa Unitat de Toxicologia, els plaguicides més majoritaris són: HCB, β -HCH, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT i amb concentracions molt més baixes el lindane o γ -HCH.

En canvi la identificació dels PCBs s'ha realitzat comparant els cromatogrames obtinguts amb uns patrons complexos procedents de la barreja comercial Aroclor 1260 i acceptant les dades publicades per altres autors^{173, 174} que determinaren els índex de retenció de tots els congèneres

El temps de retenció d'una substància depèn de les seves característiques físiques i químiques i de les condicions cromatogràfiques (característiques de la columna i rampa de temperatura). Per exemple, a iguals condicions, els PCBs amb més grau de cloració tenen un temps de retenció més alt. En el cas d'un grup isomèric (mateix grau de cloració) el temps de retenció depèn de l'estructura molecular, en general és més alt en els compostos en què el clor ha substituït un hidrogen allunyat del pont entre els benzens. Els congèneres amb conformació coplanària són més solubles amb la fase líquida i són retinguts més temps en la columna.

Els temps de retenció varien durant la vida de la columna, per la qual cosa es necessari determinar-los periòdicament.

Mullin *et al.* (1984)¹⁷⁵ trobaren els temps de retenció relatius a l'octacloronaftalè amb una columna i unes condicions molt similars a la nostra, però no exactes, el que comporta petites variacions amb el temps relatius trobats pels diferents congèneres identificats.

Schulz *et al.* (1989)¹⁷⁴ determinaren la composició de quatre patrons d'Aroclor: el 1016, el 1242, el 1254 i 1260. Aconseguiren separar tots els compostos gràcies a la utilització de dues columnes de diferent polaritat disposades en sèrie. Congèneres molt semblants que elueixen a un temps de retenció molt igual podien ser separats i identificats individualment.

S'utilitzà Aroclor 1260 en la identificació dels PCBs per ser la barreja comercial coneguda que dona un cromatograma més semblant al trobat en mostres de greix humà.

Per poder identificar els pics dels cromatogrames es considera que:

1. L'ordre d'elució i la resolució obtinguda per aquests autors és la mateixa que la obtinguda per nosaltres.
2. La composició dels patrons d'Aroclor 1260 emprats com a referència és la mateixa que en el nostre cas.

Els cromatogrames dels PCBs tenen unes característiques que comporten unes dificultats:

1. Cada cromatograma consta d'un elevat nombre de pics i alguns dels congèneres elueixen conjuntament o amb temps de retenció molt similars.
2. La realització dels cromatogrames requereix bastant de temps i els temps de retenció varien apreciablement al llarg de les setmanes.

Els pics s'han identificat amb un detector espectròmetre de masses acoblat a un cromatògraf de gasos. No s'ha realitzat identificació de totes les mostres sinó que s'ha confirmat només en unes poques mostres i després s'ha procedit a corregir les dades de la resta.

Per identificar els pics, primer s'han determinat els PCBs del patró de 22 congèneres i els de l'Aroclor 1260. S'han tingut les consideracions següents:

1. L'ordre d'elució és el mateix que l'establert per Schultz *et al.* (1989)¹⁷⁴
2. La massa molecular dels compostos que constitueixen el pic i que informa dels graus de cloració del mateix.
3. "Cluster" isotòpic generat per cada pic en l'espectròmetre de masses.

Per cromatografia de gasos amb espectròmetre de masses s'han confirmat els resultats i pel mètode SIM (Selected-Ion Monitoring) s'ha aconseguit diferenciar el grau de cloració. En afegir el temps de retenció ha permès identificar el congènere. Treballar amb tots els ions hagués provocat una disminució de sensibilitat i no hagués contribuït a la identificació específica. Els ions seleccionats han estat els majoritaris per cada tipus d'isòmer:

triclorobifenils (TrCB): m/e=256
 tetraclorobifenils (TtCB): m/e=292
 pentaclorobifenils (PnCB): m/e=326
 hexaclorobifenils (HxCB): m/e=360
 heptaclorobifenils (HpCB): m/e=394
 octaclorobifenils (OCB): m/e=430
 nonaclorobifenils (NCB): m/e464

5.5.3.2. Quantificació

La finalitat d'aquestes anàlisis és esbrinar la concentració dels residus organoclorats al greix humà de la població del pla de Lleida. Per cromatografia es poden aplicar diferents sistemes: patró extern (es basa en la linealitat de resposta de l'analit respecte el detector) i, la més corrent en cromatografia de gasos, la utilització de patró intern (substància que s'afegeix en quantitat coneguda a la mostra)

$$\frac{\text{àrea analit}}{\text{àrea patró}} \times \frac{\text{massa patró}}{\text{extracte lipídic}} = \text{Concentració analit}$$

Figura 5.10. Equació de patró extern

$$\frac{\text{àrea analit}}{\text{àrea PI}} \times Fr \times \frac{\text{massa PI}}{\text{extracte lipídic}} = \text{Concentració analit}$$

PI: patró intern
 Fr: factor de resposta

Figura. 5.11. Equació de patró intern

El patró intern ha de complir unes característiques:

1. Semblances químiques i físiques amb els productes a analitzar.
2. Eluir en una zona pròxima als analits però sense que interfereixi amb ells.
3. Ser estable.
4. Amb nul·la probabilitat de trobar-lo present a les diferents mostres.

5.5.3.2.1. PLAGUICIDES

En el cas dels residus organoclorats dels plaguicides s'ha emprat la tècnica descrita anteriorment del patró intern. El compost emprat pel cas fou l'aldrin: compost organoclorat de característiques semblants a la dels altres organoclorats i que en la població de l'Estat es troba en concentracions no detectables (figura 5.12.).

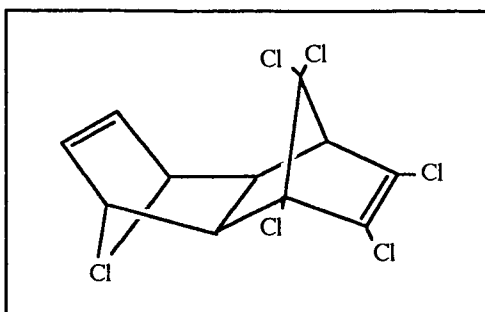


Figura 5.12. Aldrin

5.5.3.2.2. POLICLOROBIFENILS

La quantificació dels PCBs ha resultat una mica més complicada al no donar-se una linealitat entre el senyal del detector i la quantitat d'analit present a la mostra.

Per optimitzar el calibratge s'han realitzat unes correccions:

1. Injectar sempre el mateix volum de dissolvent per garantir la màxima reproductibilitat.
2. Realitzar un calibratge múltiple, diferents concentracions de patrons, ajustant el valor del factor de resposta relatiu en funció dels senyals del pic problema (X) i del pic del patró intern (PI), on els paràmetres A, B i C es determinen per mitjà de l'ajust mínim quadràtic.

$$\text{Fr} = A \cdot X + B \cdot \text{PI} + C$$

En el cas dels PCBs el patró intern emprat ha estat l'octacloronaftalè (OCN, figura 5.13).

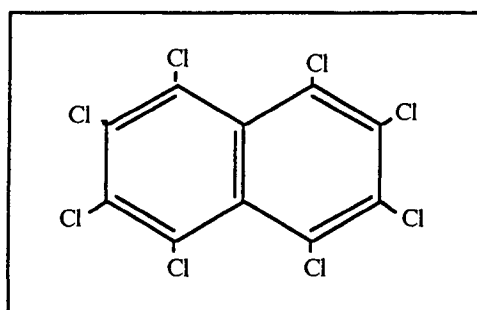


Figura 5.13. Octacloronaftalè

Per la falta de disposició de cada un dels congèneres per poder identificar els factors de resposta (Fr) individuals la quantificació dels PCBs s'ha realitzat per tres mètodes diferents:

1. PCBT: "total": Es sumen les àrees de tots els pics del cromatograma de la mostra i es troba el valor total. Per una altra banda es sumen les àrees de tots els pics del patró

d'Aroclor 1260, es consideren aquests valors com l'àrea deguda als PCBs. Els dos valors totals es comparen i, com la concentració de la barreja d'Aroclor es coneguda, es calcula quina seria la concentració de la mostra.

2. **PCBA:** "mitjana de les àrees": primer s'identifica cada pic individualment i calculada la magnitud del pic, se li atribueix a les àrees de cada congènere al cromatograma de la mostra el valor de concentració de l'Aroclor 1260 necessari per produir un pic de grandària semblant. Després es calcula la mitjana de les àrees atribuïdes
3. **PCBS:** "Factor resposta Schultz": primer es calculen els factors de resposta per cada congènere en relació al patró OCN i d'acord amb la composició d'Aroclor 1260 descrita per Schultz *et al.*¹⁷⁴. El següent pas és comparar la magnitud de cada congènere identificat a la mostra amb el corresponent en el patró i es determina la concentració individualment. Per últim es sumen les concentracions.

5.5.4. SENSIBILITAT I RECUPERACIÓ DEL PROCÉS ANALÍTIC

5.5.4.1. Reproductibilitat del mètode

Per prevenir possibles contaminacions de les mostres en cada sèrie s'ha processat un blanc, amb un resultat prou satisfactori com per poder prosseguir amb les determinacions.

Per garantir la reproductibilitat dels resultats les mostres s'han analitzat per duplicat o triplicat; en els casos de determinació de PCBs s'han injectat extractes als quals s'hi ha addicionat diferents concentracions de patró intern per aconseguir una sèrie de cromatogrames de cada mostra amb diferents relacions entre la concentració de patró intern i els analits presents a la mostra, permetent un ajust més fiable. El valor definitiu de la concentració de cada analit s'ha determinat a partir de la mitjana aritmètica dels resultats obtinguts per a cada mostra i amb una desviació estàndard màxima de 1,04.

5.5.4.2. Sensibilitat del mètode

Els límits de detecció són diferents per cada residu organoclorat, estant en funció de la seva resposta relativa i de l'estabilitat de la línia de base a la seva zona d'elució. Però per la majoria es pot situar a nivell de 5ppb (ng/g de lípids).

5.5.4.3. Recuperació

Per realitzar la recuperació dels analits cal diferenciar entre els plaguicides i els PCBs. Pels primers s'ha realitzat una recuperació amb una sèrie de mostres, de les quals ja s'havien determinat els plaguicides, se'ls va afegir una quantitat del plaguicida en qüestió coneguda. I

posteriorment s'ha determinat la quantitat de plaguicides seguint el protocol descrit per als plaguicides.

En el cas dels PCBs, al tractar-se d'un conjunt de 209 compostos diferents, la recuperació s'ha fet amb oli vegetal i afegint una quantitat d'organoclorats considerablement més alta que la que porta l'oli, d'aquesta forma s'han pogut menysprear els residus de la mostra. S'ha processat 0,5 g d'oli amb el mateix protocol descrit pel greix.

Els assaigs han mostrat una recuperació quantitativa per a tots els residus.

6. RESULTATS

.

6. RESULTATS

6.1. PREVALÈNCIA

A la mostra de la població del pla de Lleida s'ha ratificat la presència dels organoclorats (OC): β -HCH, HCB, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, PCBs i γ -HCH. Aquest últim només s'ha arribat a identificar en algunes de les mostres i en concentracions molt baixes, de l'ordre de nanograms per gram de greix extret (parts per bilió -ppb-), mentre que la resta s'han trobat en concentracions superiors, de l'ordre de parts per milió (ppm -micrograms per gram de greix extret-).

6.2. CONCENTRACIONS DE RESIDUS

La taula 6.1. presenta les dades estadístiques de les mostres per cada un dels organoclorats expressades en ppm (μ g de residu OC/g de greix extret). La representació gràfica es pot veure a les figures 6.1. i 6.2.

Taula 6.1. Concentració dels diferents organoclorats en ppm

	PCBT	PCBA	PCBS	HCB	β -HCH	γ -HCH	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDT
m. aritmètica	2,342	2,474	2,059	1,688	2,880	0,047	5,112	0,561
Desviació Estd	2,365	2,363	2,202	1,699	3,002	0,061	4,439	0,556
Error Estd	0,260	0,259	0,242	0,185	0,328	0,009	0,484	0,063
m. geomètrica	2,014	2,089	1,747	1,189	1,901	0,032	3,574	0,361
mediana	1,974	1,991	1,706	1,185	2,092	0,034	3,940	0,367
mínim	0,759	0,535	0,644	0,216	0,278	0,005	0,499	0,049
màxim	22,451	21,808	20,791	11,686	15,418	0,416	19,968	2,601
N	83	83	83	84	84	48	84	78

N: nombre de mostres a les quals es detecta el compost organoclorat en quantitats per sobre de 0,005ppm

PCBT, PCBA i PCBS són les tres formes diferents de calcular la concentració dels PCBs trobats a la mostra i descrites a l'apartat de material i mètodes.

Els valors trobats presenten una elevada dispersió, sobre tot en el cas del *p,p'*-DDE i del β -HCH, tal com queda reflectit amb la desviació estàndard. La presència d'aquests valors molt extrems, en algunes mostres, li resta representativitat a la mitjana aritmètica com a valor de referència de la població. En aquestes circumstàncies, descriu millor l'estat general de la població, la mitjana geomètrica i la mediana.

Comparant les mitjanes geomètriques s'observa: una concentració important de *p,p'*-DDE, PCBs i β -HCH. L'HCB, ni que important, presenta una concentració lleugerament inferior als organoclorats anteriors. I les més baixes són la de *p,p'*-DDT i sobre tot la del γ -HCH.

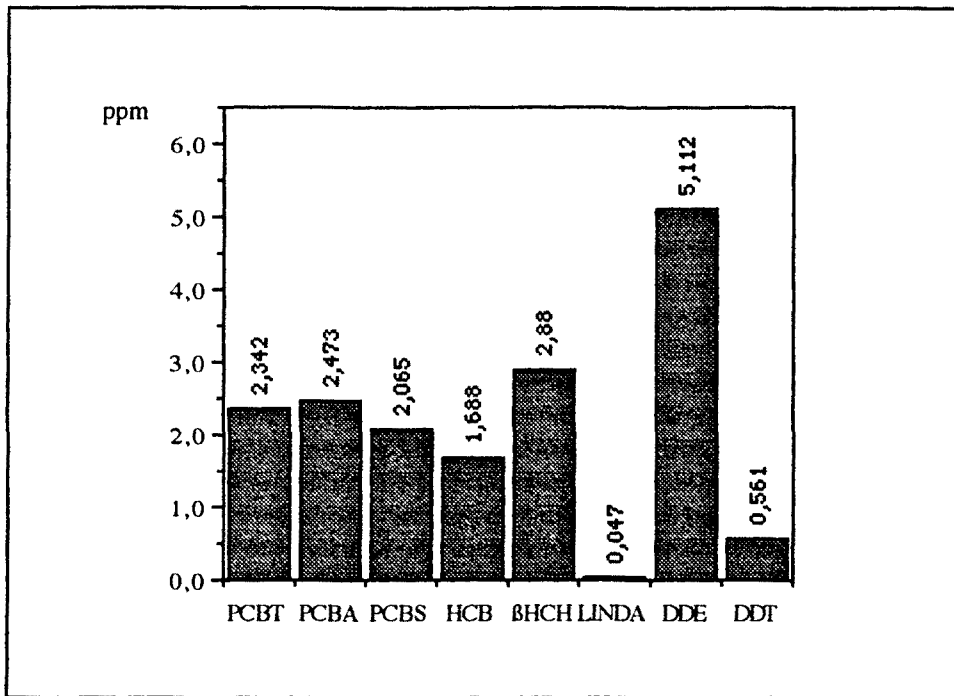


Figura 6.1. Representació gràfica de les mitjanes aritmètiques de les concentracions

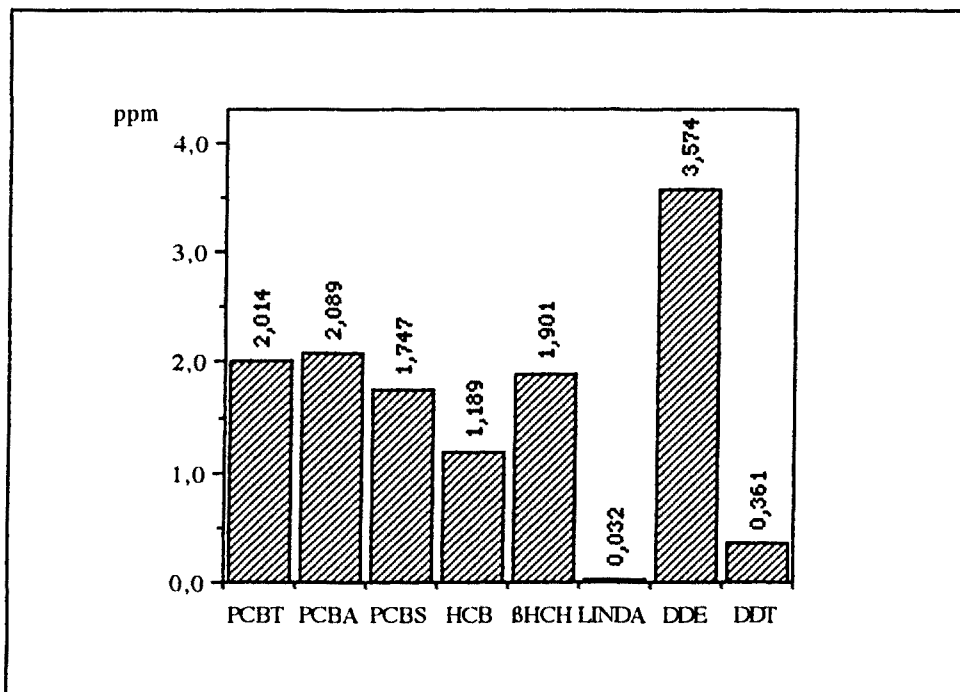


Figura 6.2. Representació gràfica de les mitjanes geomètriques de les concentracions

6.3 DISTRIBUCIÓ DE CADA RESIDU ORGANOCLOMAT

6.3.1 POLICLOROBIFENILS

La variació trobada entre els diferents mètodes de quantificació dels PCBs és deguda, probablement, als pics més petits i als diferents càlculs realitzats. En estudiar la correlació entre les diferents formes de calcular les concentracions, aquestes han resultat molt bones; els valors obtinguts han estat: entre PCBT i PCBA de 0,894, entre PCBT i PCBS de 0,977 i entre PCBA i PCBS de 0,908 segons el test d'aproximació del coeficient de correlació de Spearman.

Les figures 6.3.1., 6.3.2. i 6.3.3. mostren la distribució de les concentracions de PCBs calculada pels tres sistemes diferents. Gràficament no es pot determinar que aquestes dades segueixin una distribució normal. Per aquest motiu es busca una normalitat amb els logaritmes decimals de les concentracions (figures 6.4.4., 6.4.2. i 6.4.3.), confirmada amb el test analític de la normalitat ¹⁷⁶, amb els quals s'ha treballat després en emprar els tests estadístics.

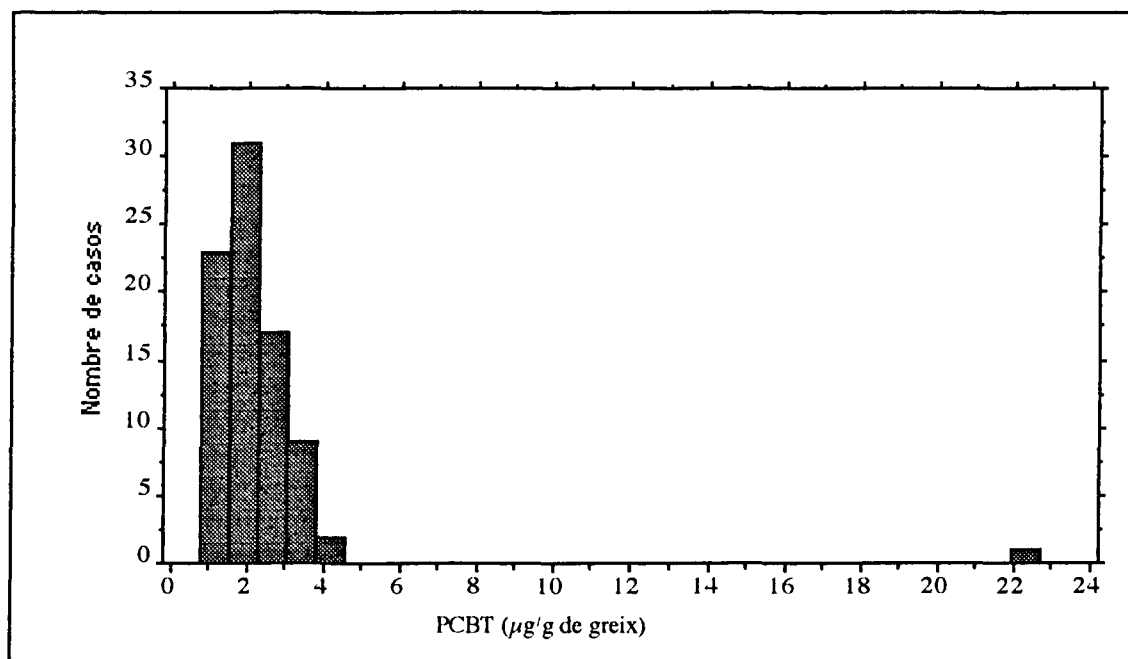


Figura 6.3.1. Distribució de la concentració de PCBT

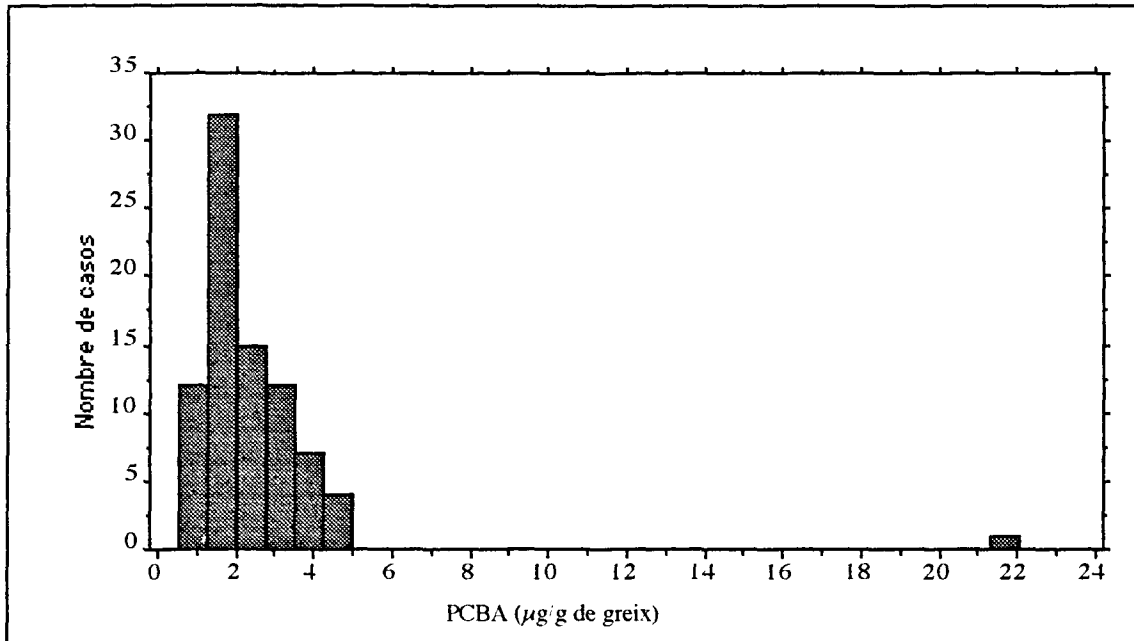


Figura 6.3.2. Distribució de la concentració de PCBA

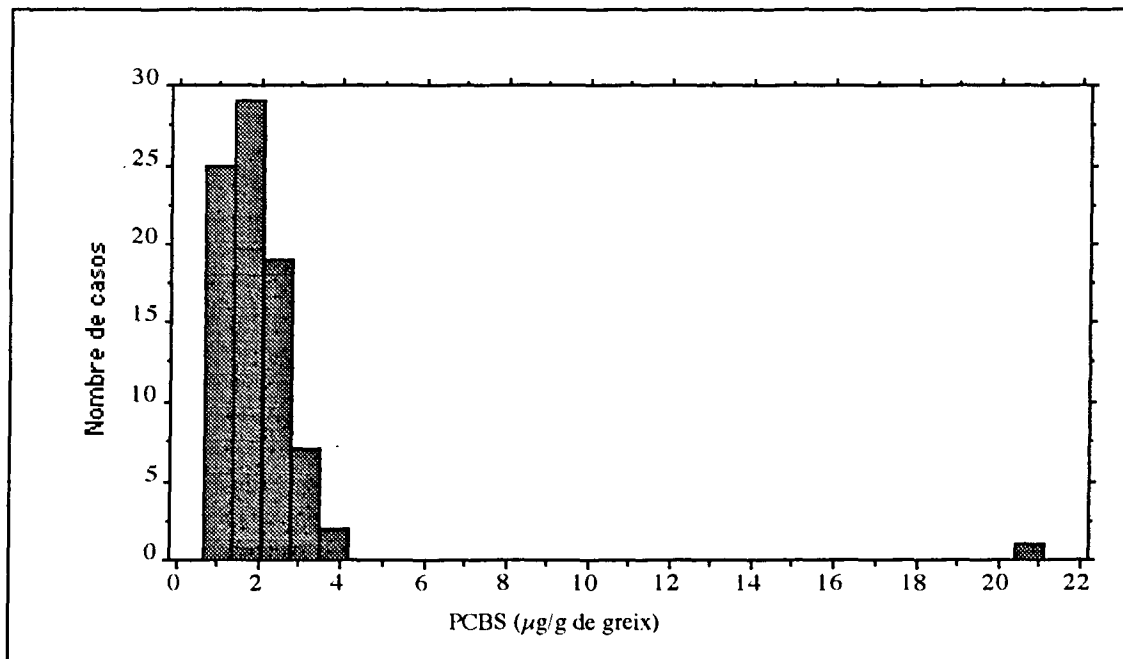


Figura 6.3.3. Distribució de la concentració PCBS

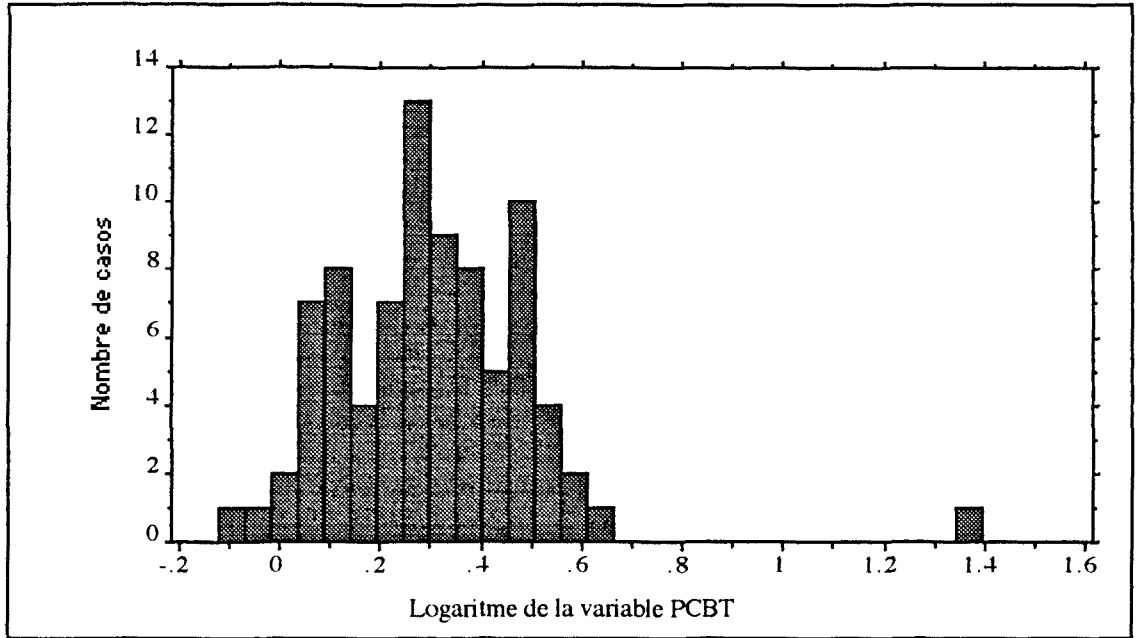


Figura 6.4.1. Distribució del logaritme de la concentració de PCBT

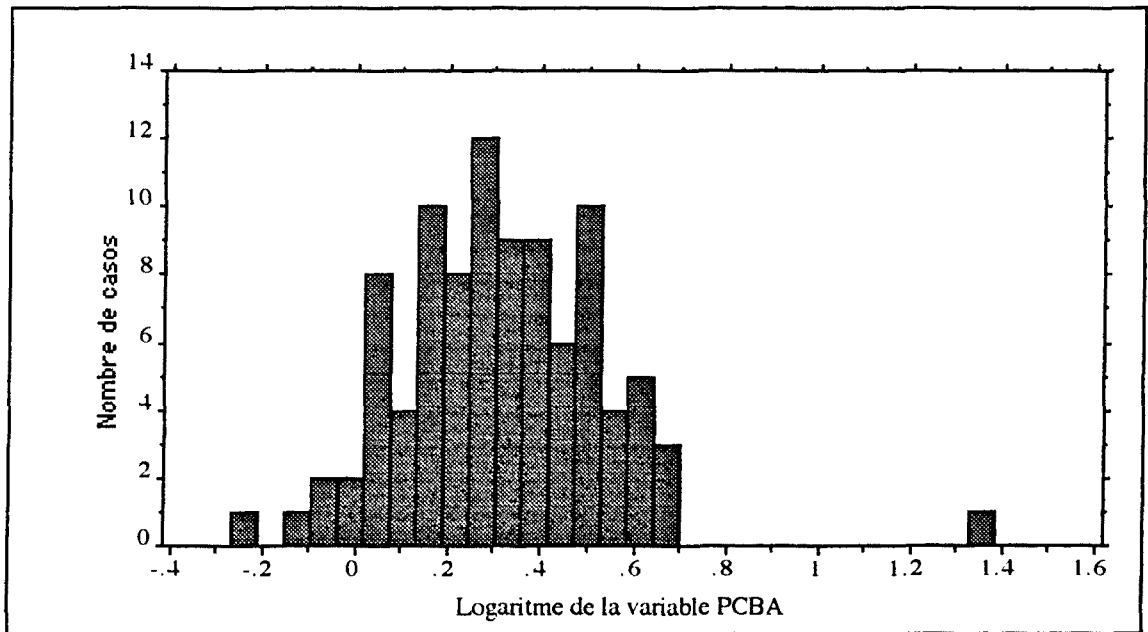


Figura 6.4.2. Distribució del logaritme de la concentració de PCBA

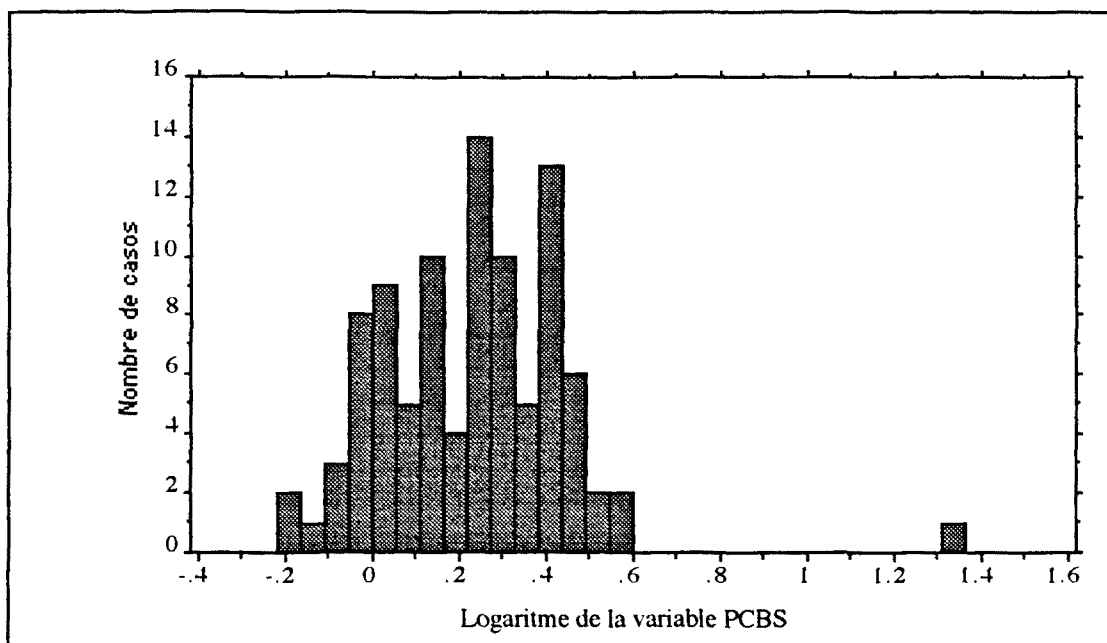


Figura 6.4.3. Distribució del logarítm de la concentració de PCBS

La taula 6.2. mostra les concentracions de PCBs segons cada una de les categories en les quals es van dividir les variables d'edat i sexe. I les figures 6.5.1., 6.5.2. i 6.5.3. mostren, amb un diagrama de barres, les mitjanes geomètriques segons l'edat i el sexe de cada una de les diferents formes de calcular els PCBs.

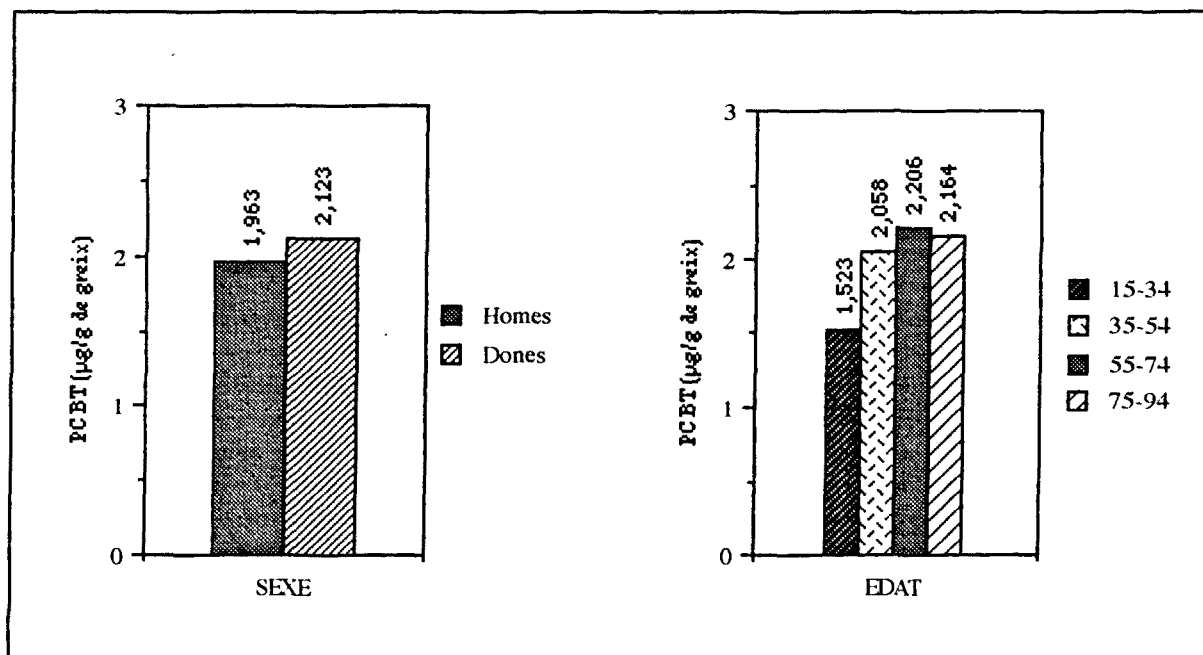


Figura 6.5.1. Mitjanes geomètriques de PCBT segons les variables estudiades.

Taula 6.2. Concentracions de PCBs segons les diferents categories de les variables estudiades expressades en ppm.

	M. Aritmètica	M. Geomètrica	Mediana	Desv. Estd	N
PCBT Sexe					
HOME	2,105	1,963	1,926	0,783	56
DONA	2,860	2,123	2,042	4,073	26
PCBT Edat					
15 - 34	1,594	1,523	1,436	0,534	17
35 - 54	2,155	2,058	2,103	0,667	12
55 - 74	2,332	2,206	2,375	0,752	29
75 - 94	3,264	2,164	1,990	5,031	17
PCBA Sexe					
HOME	2,198	2,002	1,978	0,946	56
DONA	3,090	2,299	2,034	3,970	26
PCBA Edat					
15 - 34	1,682	1,602	1,501	0,574	17
35 - 54	2,403	2,302	2,269	0,743	12
55 - 74	2,670	2,425	2,632	1,138	29
75 - 94	3,151	2,025	1,883	4,911	17
PCBS Sexe					
HOME	1,809	1,675	1,666	0,717	56
DONA	2,604	1,908	1,877	3,783	26
PCBS Edat					
15 - 34	1,361	1,290	1,208	0,500	17
35 - 54	1,843	1,736	1,712	0,655	12
55 - 74	2,076	1,946	2,072	0,742	29
75 - 94	2,918	1,907	1,709	4,671	17

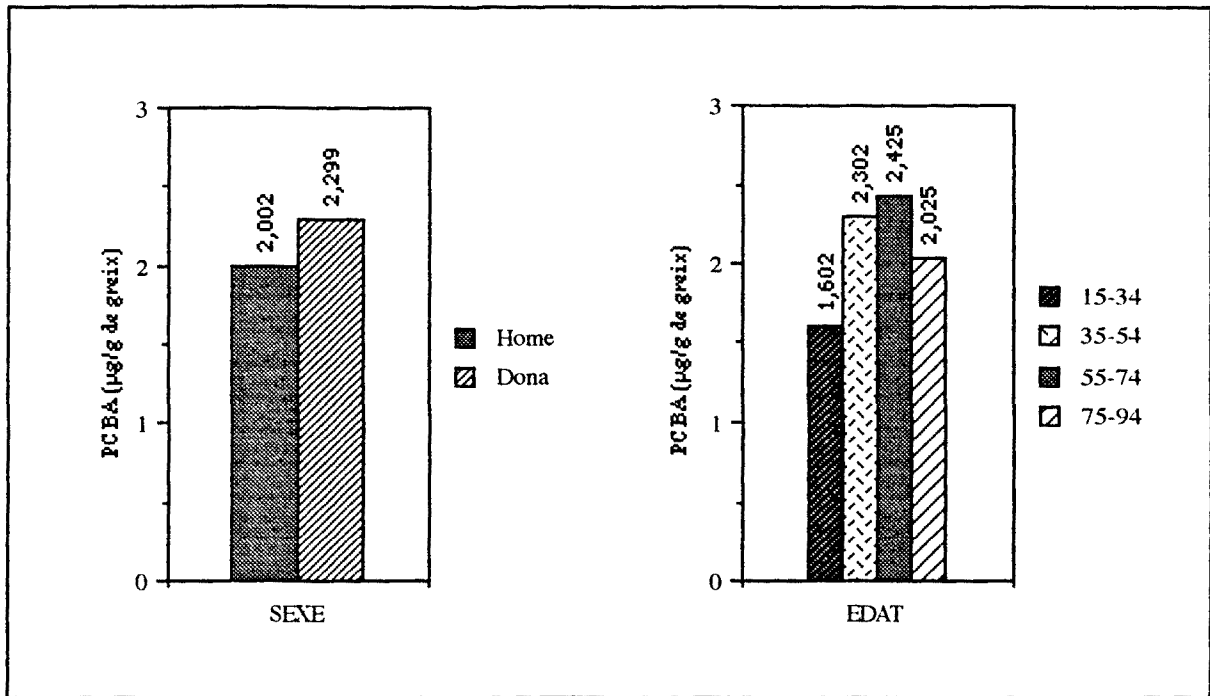


Figura 6.5.2. Mitjanes geomètriques de PCBA segons les variables estudiades.

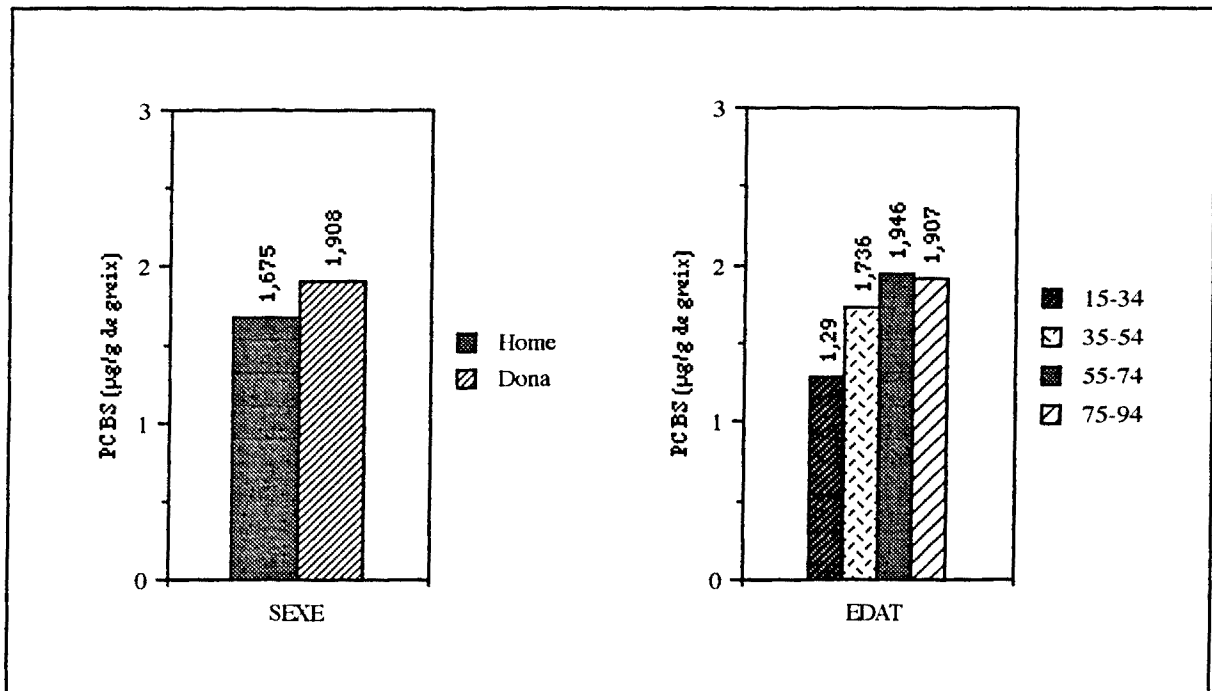


Figura 6.5.3. Mitjanes geomètriques de PCBS segons les variables estudiades.

Per últim s'ha estudiat la relació existent entre les concentracions de PCBs i l'edat per mitjà dels coeficients de correlació. Es confirmen els resultats amb el test de Pearson entre el logaritme de la concentració i l'edat.

L'aproximació als coeficients de correlació segons el test de Pearson:

per log(PCBT) vs edat $r = 0,220$ amb una $p = 0,0579$

per log(PCBA) vs edat $r = 0,143$ amb una $p = 0,2217$

per log(PCBS) vs edat $r = 0,257$ amb una $p = 0,0262$

Amb els valors de correlació obtinguts i el baix nivell de significació no s'ha pogut determinar una dependència de les dos variables. Cal destacar el nivell de significació en el cas de PCBA i edat, on el valor es extremadament alt en comparació amb els altres dos mètodes on la manca de relació amb l'edat no és tan clara. Les gràfiques només ens mostren la dispersió dels punts en front de la recta a la qual s'associen, visualitzant aquesta baixa relació trobada entre edat i concentració de PCBs. A les representacions gràfiques s'ha calculat la recta de regressió i la R^2 corresponent (figures 6.6.1, 6.6.2. i 6.6.3.).

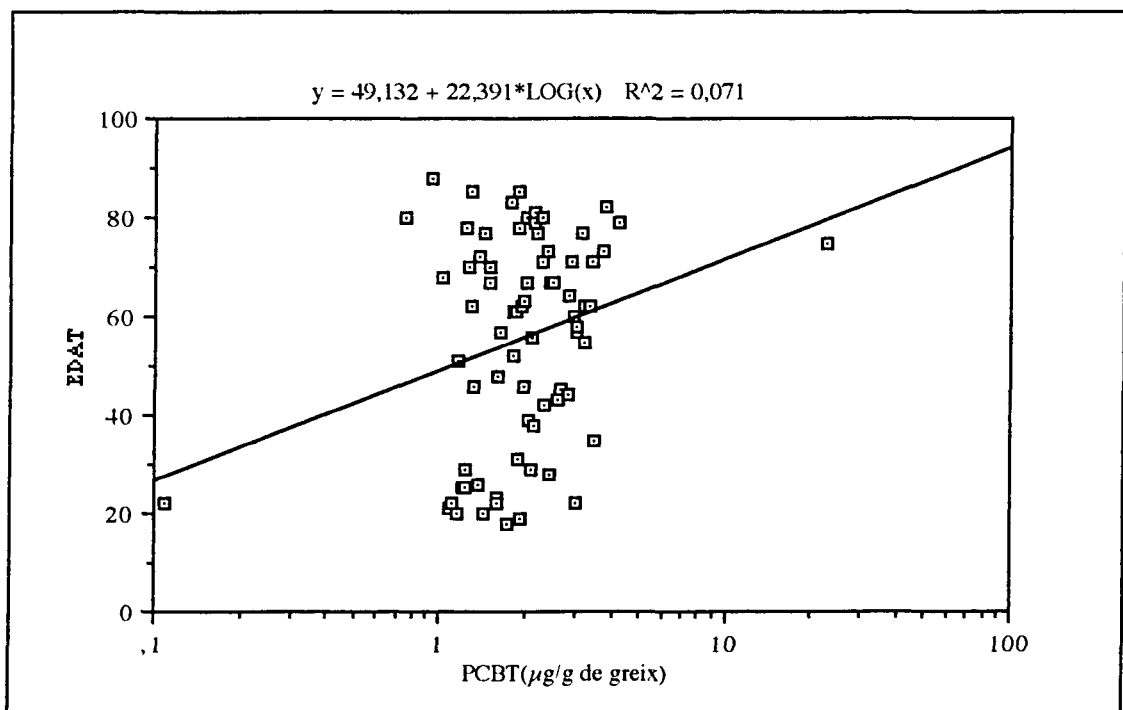


Figura 6.6.1. Regressió entre el logaritme de la concentració de PCBT i l'edat de l'individu

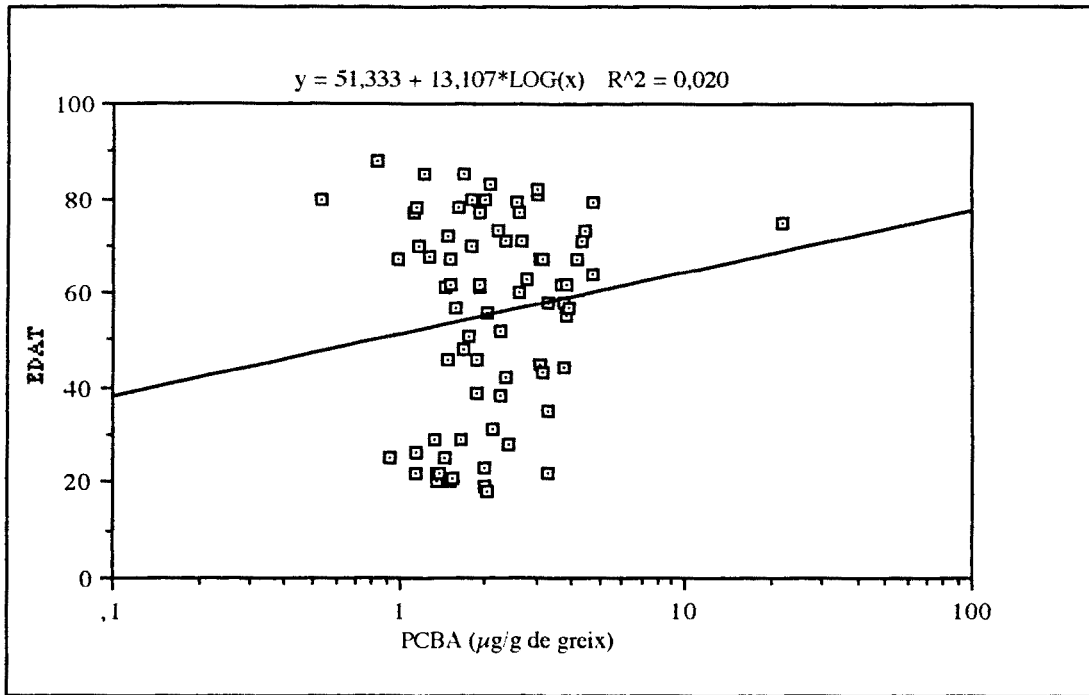


Figura 6.6.2. Regressió entre el logaritme de la concentració de PCBA i l'edat de l'individu

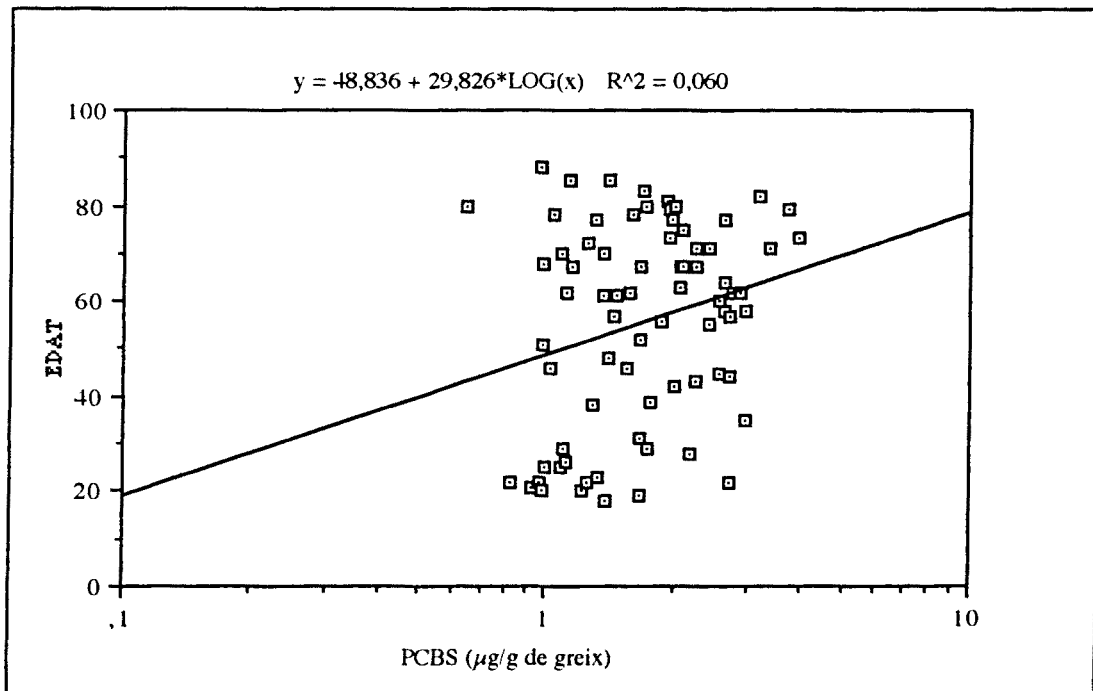


Figura 6.6.3. Regressió entre el logaritme de la concentració de PCBS i l'edat de l'individu.

6.3.1.1. Representació de cada congènere al càlcul de la concentració de PCBs

A cada mostra se li ha calculat: quin tant per cent de cada congènere detectat contribueix a la concentració final de PCBs; amb totes les dades s'ha realitzat la mitjana aritmètica i ha reflectit l'abundància individual de cada PCB (taula 6.3.). La figura 6.7. mostra en un diagrama de barres el percentatge de tots els congèneres detectats comparant-lo amb el tant per cent de cada congènere al patró d'Aroclor 1260.

Un conjunt de 5 PCBs són els responsables del 49,85% de la concentració de PCBs al cos humà, aquests congèneres són per ordre de més percentatge a menys: el 153, el 180, el 138 i la barreja 170-190. Aquests dos últims amb els nostres medis no ha estat possible separar-los per cromatografia de gasos, i el detector d'espectroscopia de masses tampoc no ens ha ajudat a esbrinar la presència d'ambdós compostos o només un d'ells; consultant la bibliografia sembla ser, que el principal responsable del pic sigui el PCB170⁹⁹ 101, però falta confirmar-ho, per aquest cas concret, amb altres mètodes.

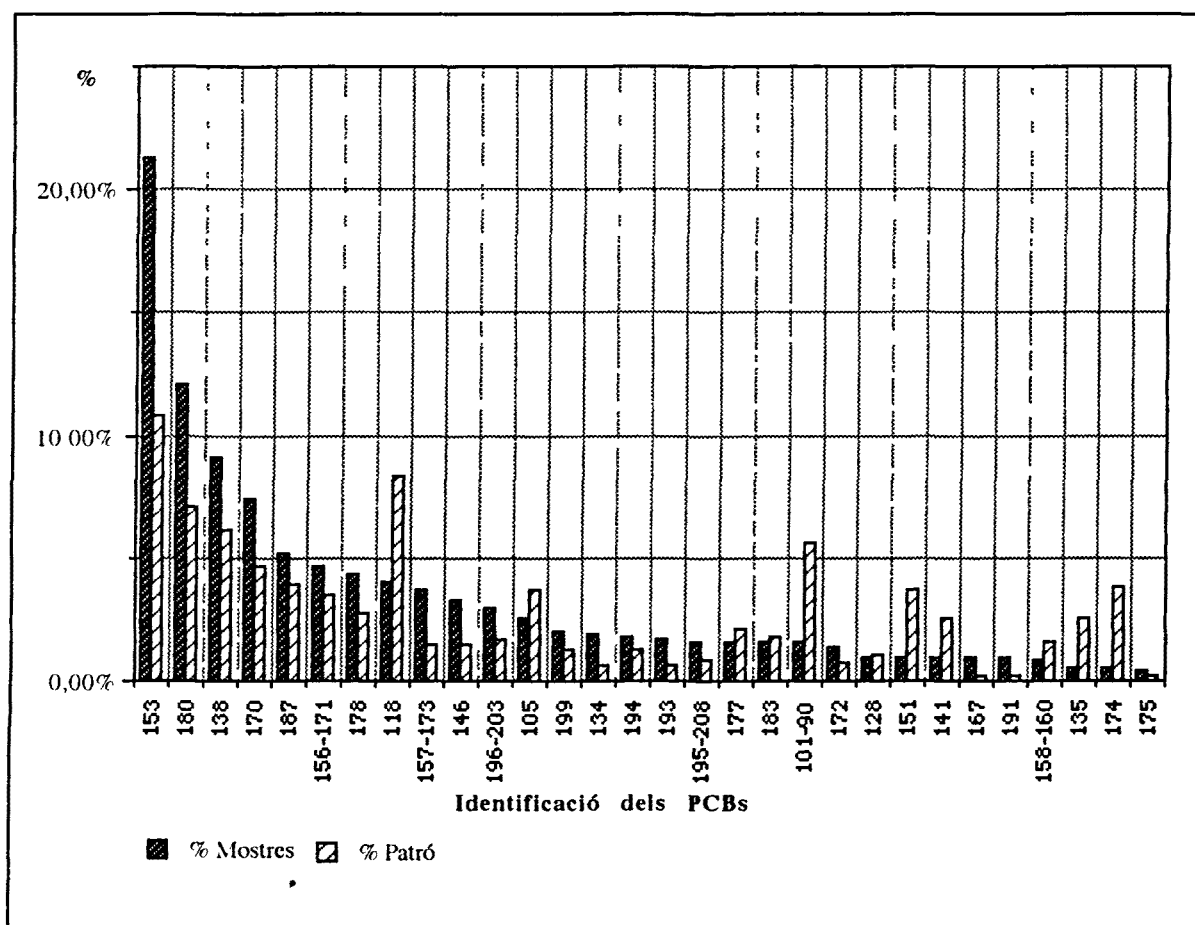


Figura 6.7. Percentatge dels congèneres majoritaris a les mostres humanes expressat en %.

Taula 6.3. Percentatge de cada congènere a la concentració final de PCBs expressada en %

Número PCBs	Estructura	%	Desv. Estd
90	2,2',3,4',5		
+101	2,2',4,5,5'	1,58	0,59
151	2,2',3,5,5',6	0,98	0,51
118	2,3',4,4',5	3,98	1,86
134	2,2',3,3',5,6	1,95	1,22
146	2,2',3,4',5,5'	3,29	0,86
153	2,2',4,4',5,5'	21,31	2,57
105	2,3,3',4,4'	2,55	1,10
141	2,2',3,4,5,5'	0,97	1,16
138	2,2',3,4,4',5'	9,10	1,40
178	2,2',3,3',5,5',6	4,37	1,02
187	2,2',3,4',5,5',6	5,15	0,68
183	2,2',3,4,4',5',6	1,59	0,31
167	2,3',4,4',5,5'	0,96	0,23
177	2,2',3,3',4',5,6	1,62	0,36
156	2,3,3',4,4',5		
+171	2,2',3,3',4,4',6	4,62	0,91
157	2,3,3',4,4',5'		
+173	2,2',3,3',4,5,6	3,69	1,75
172	2,2',3,3',4,5,5'	1,40	0,35
180	2,2',3,4,4',5,5'	12,05	2,10
193	2,3,3',4',5,5',6	1,74	0,59
191	2,3,3',4,4',5',6	0,91	0,43
170	2,2',3,3',4,4',5		
+190	2,3,3',4,4',5,6	7,39	1,77
199	2,2',3,3',4,5,6,6'	1,97	0,62
196	2,2',3,3',4,4',5',6		
+203	2,2',3,4,4',5,5',6	2,93	0,88
195	2,2',3,3',4,4',5,6		
+208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'	1,63	1,05
194	2,2',3,3',4,4',5,5'	1,80	0,53

% tant per cent que representa cada congènere, o grup, a la concentració total de PCBs

Els congèneres identificats a les mostres es caracteritzen per:

1. Tenir tots entre 5 i 9 àtoms de clor. La gran majoria en tenen entre 6 i 7, alguns en tenen 5 o 8 i un en té 9.

2. Tots presenten àtoms de clor en posició *orto* i *meta*. I la gran majoria també els tenen en posició *para*, només cal exceptuar els compostos 178, 134, 135 i 151, els quals no tenen cap clor en la posició *para*.

Es podria considerar que els congèneres amb aquestes característiques són els que tenen un metabolisme més lent o més dificultós⁹⁰ que es traduiria en una abundància superior en front de la resta de PCBs.

D'entre els congèneres considerats més tòxics, els de conformació coplanària, no s'han identificat en cap de les mostres. Amb una toxicitat inferior a la dels coplanaris hi ha els congèneres mono-*orto*, segons Safe¹²⁵ tenen un TEF (Toxic Equivalence Factor) aproximat de 0,001, i a les mostres se n'han detectat els següents: el 118 que representa un 3,29%; el 105 amb un 2,55% i el 167 amb un 0,96%. També es troben traces dels congèneres 156 i 157, però representen el 4,62 i el 3,69% respectivament i surten barrejats amb altres congèneres, com són el 171 i el 173 respectivament.

Al comparar els percentatges de cada congènere a la concentració final de PCBs amb els valors que representen al patró d'Aroclor 1260 es veu:

1. El percentatge de cada congènere a la concentració total de PCBs de les mostres és correspon força amb la del patró d'Aroclor 1260.
2. La major part de PCBs no detectats es troben entre els minoritaris al patró.
3. Els congèneres 101-90, 151, 135 i 174 representen a la concentració de PCBs de les mostres un percentatge molt inferior a la que presenten al patró.
4. Al patró, el PCB 118 surt barrejat amb el 149, el qual no ha estat detectat a les mostres. En una situació semblant es troba el conjunt de 156, 171 i 203 que surten junts i que a les mostres el PCB 203 no fou confirmada la seva presència per espectrometria de masses. Al grup dels 157, 173 i 201 aquest últim tampoc no fou identificat per masses.

La manca de nivells dels congèneres més baixos pot contribuir a augmentar aquestes diferències, però algunes són massa àmplies com poder només ser explicades per una manca de sensibilitat del mètode d'anàlisi.

6.3.2. HEXACLOROBENZÈ

L'HCB es troba a concentracions de certa importància. La distribució de les concentracions trobades a les mostres queda reflectida a la figura 6.9. A igual que amb els PCBs la seva distribució no segueix una normal, sinó més aviat una exponencial, per aquest motiu es realitza

un segon histograma amb els logaritmes decimals de les concentracions d'HCB (figura 6.10.), on la distribució normal és més evident i a més fou confirmada pel test de l'anàlisi de la normal amb una significació del 0,01 ¹⁷⁶.

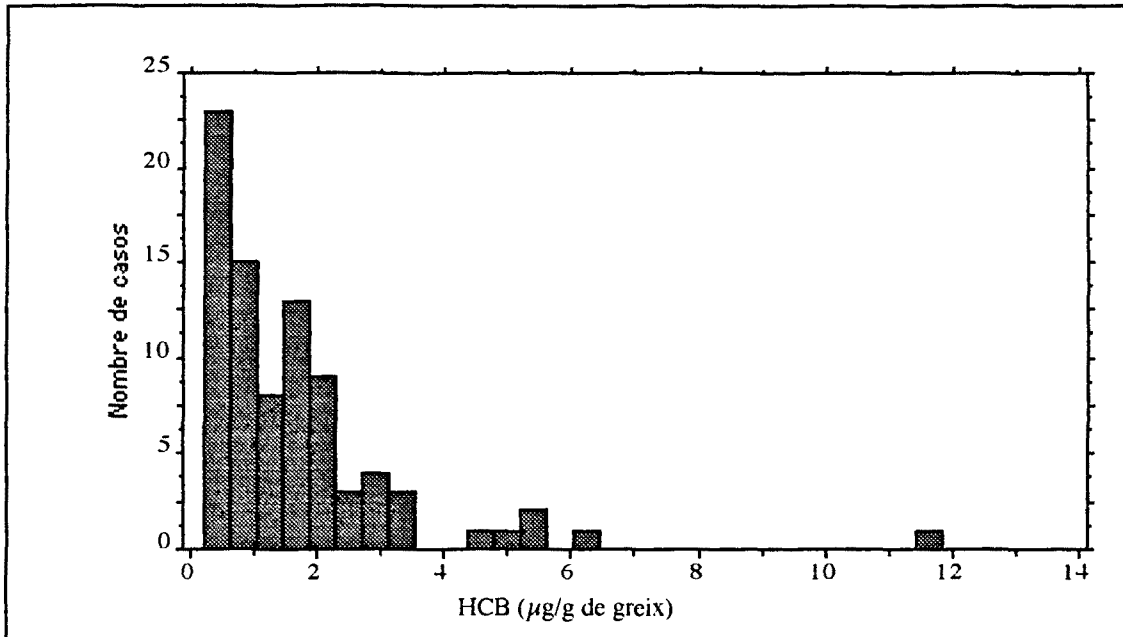


Figura 6.9. Distribució de la concentració d'HCB

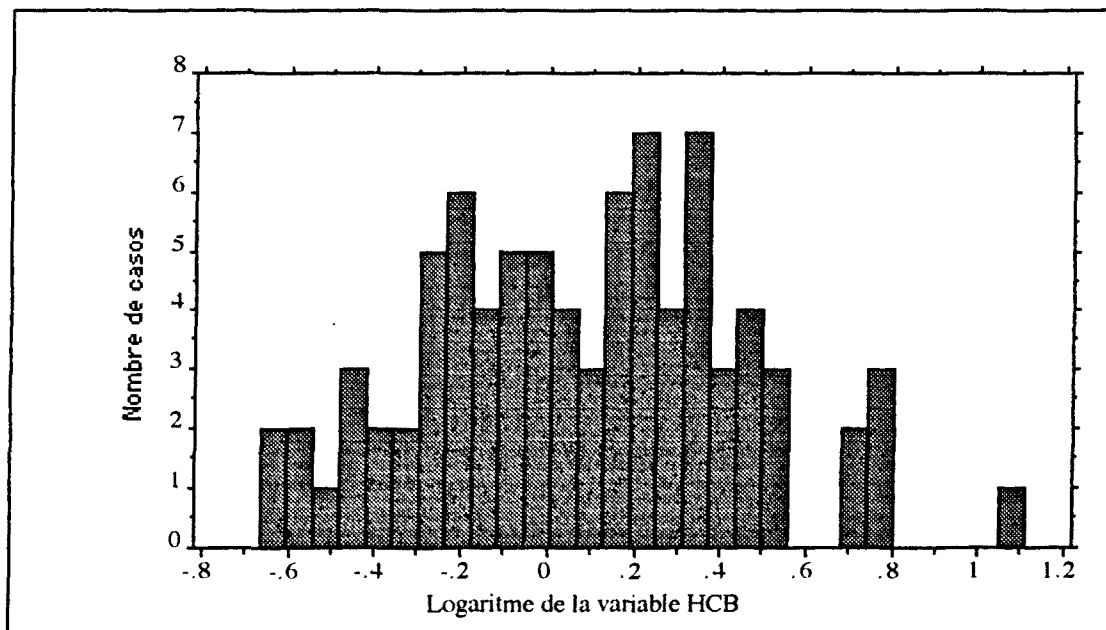


Figura 6.10. Distribució del logaritme de la concentració d'HCB

La taula 6.4. reflecteix les concentracions mitjanes de l'HCB segons les diferents categories de les variables estudiades. I la figura 6.11. mostra la representació gràfica d'aquestes mitjanes geomètriques.

Taula 6.4. Concentracions de l'HCB segons les diferents categories de les variables estudiades expressades en ppm.

	M. Aritmètica	M. Geomètrica	Mediana	Desv. Estd	N
HCB SEXE					
HOME	1,091	0,868	0,845	0,754	57
DONA	3,030	2,406	2,262	2,364	26
HCB EDAT					
15 - 34	0,732	0,625	0,661	0,465	18
35 - 54	1,387	1,078	1,152	1,011	12
55 - 74	1,896	1,326	1,495	2,192	29
75 - 94	2,623	1,946	2,271	1,797	17

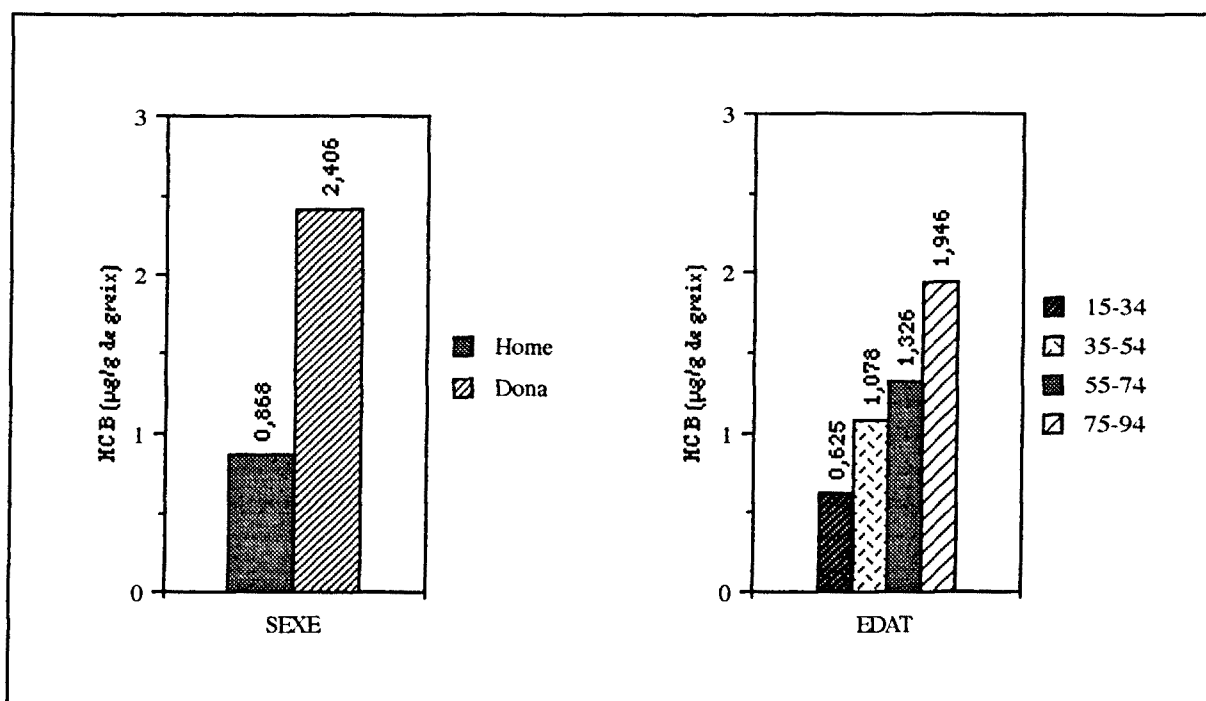


Figura 6.11. Representació gràfica de les mitjanes geomètriques de l'HCB segons les diferents categories de les variables estudiades.

Per comprovar la possible relació de dependència entre l'edat i la concentració d'HCB s'ha buscat una aproximació al coeficient de correlació (r) pel test de Pearson. El valor r segons aquest test entre el logaritme de la concentració d'HCB *versus* l'edat és de 0,481 i amb un nivell de significació inferior a 0,0001 (figura 6.12.).

El valor del coeficient de correlació obtingut indica la presència d'una certa dependència entre les dos variables; d'altra forma aquesta relació era coneguda per anàlisis anteriors, la més recent fou detectada sobre la població de Flix ²⁰ i, amb anterioritat, sobre la de Navarra ⁹⁹.

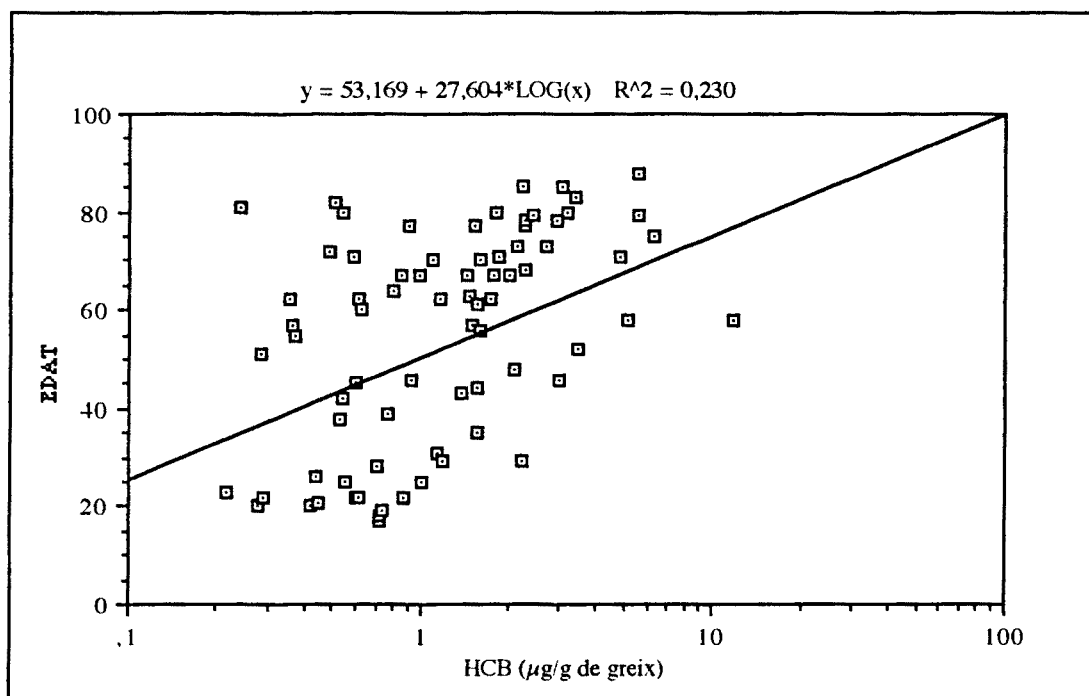


Figura 6.12. Regressió entre el logaritme de la concentració d'HCB i l'edat de l'individu

6.3.3. β -HEXAFLOROCICLOHEXÀ

El β HCH és, en aquesta zona i junt amb els PCBs i el p,p' -DDE, un dels organoclorats més abundants. Els valors obtinguts es distribueixen segons es mostra a la figura 6.13. Com als casos anteriors, no mostren una distribució normal. Per poder realitzar els càlculs estadístics, s'han transformat les dades al logaritme decimal de la concentració de β -HCH (figura 6.14.) i s'ha confirmat amb el test de l'anàlisi de la normal ¹⁷⁶.

La taula 6.5. mostra les mitjanes respecte les diferents categories de les variables estudiades. La figura 6.15. ensenya en un diagrama de barres les mitjanes geomètriques de la variable β -HCH.

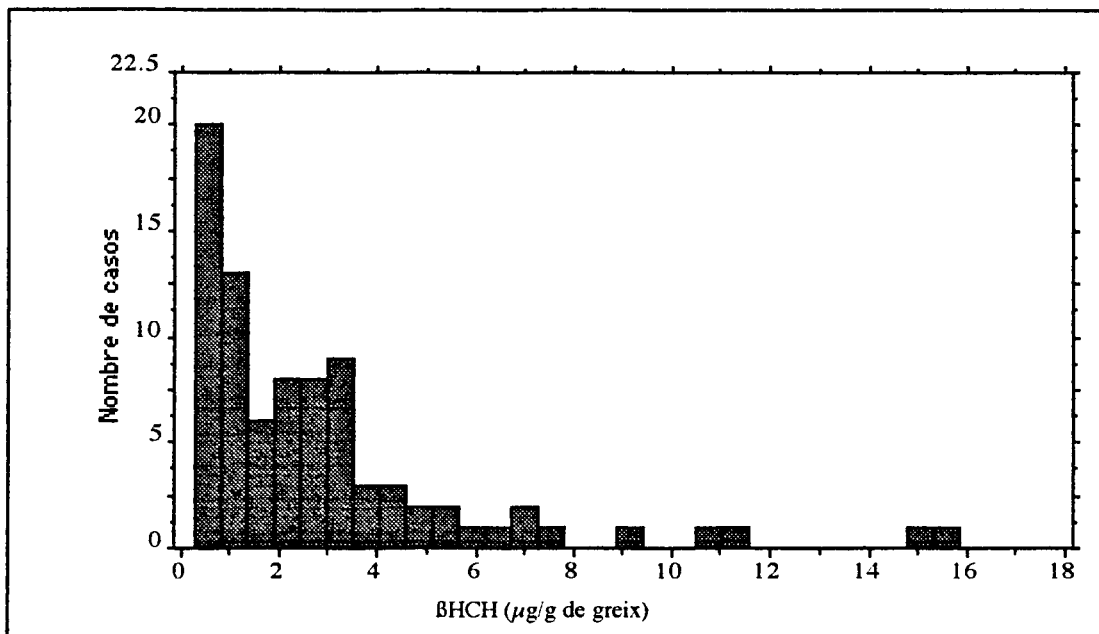


Figura 6.13. Distribució de la variable β -HCH

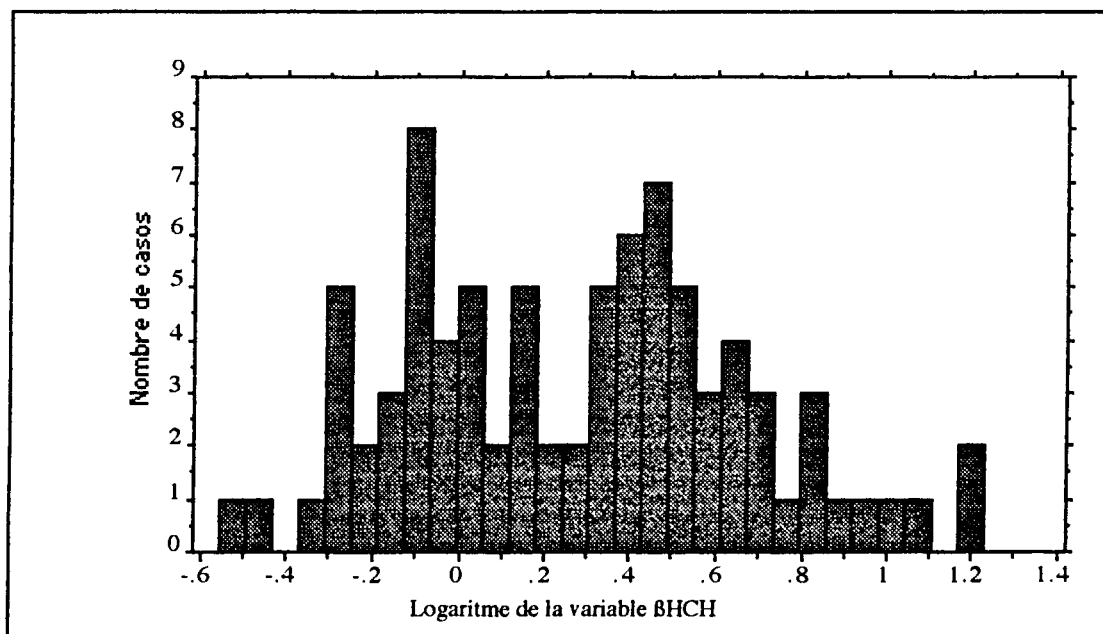


Figura 6.14. Distribució del logaritme de la concentració de β -HCH

Taula 6.5. Concentracions del β -HCH segons les diferents categories de les variables estudiades expressades en ppm.

	M. Aritmètica	M. Geomètrica	Mediana	Desv. Estd	N
β-HCH SEXE					
HOME	1,920	1,327	1,119	2,130	57
DONA	4,852	3,996	3,179	3,624	26
β-HCH EDAT					
15 - 34	0,914	0,819	0,774	0,479	18
35 - 54	2,726	1,833	1,879	3,007	12
55 - 74	2,630	2,066	2,354	1,753	29
75 - 94	5,014	3,419	2,994	4,499	17

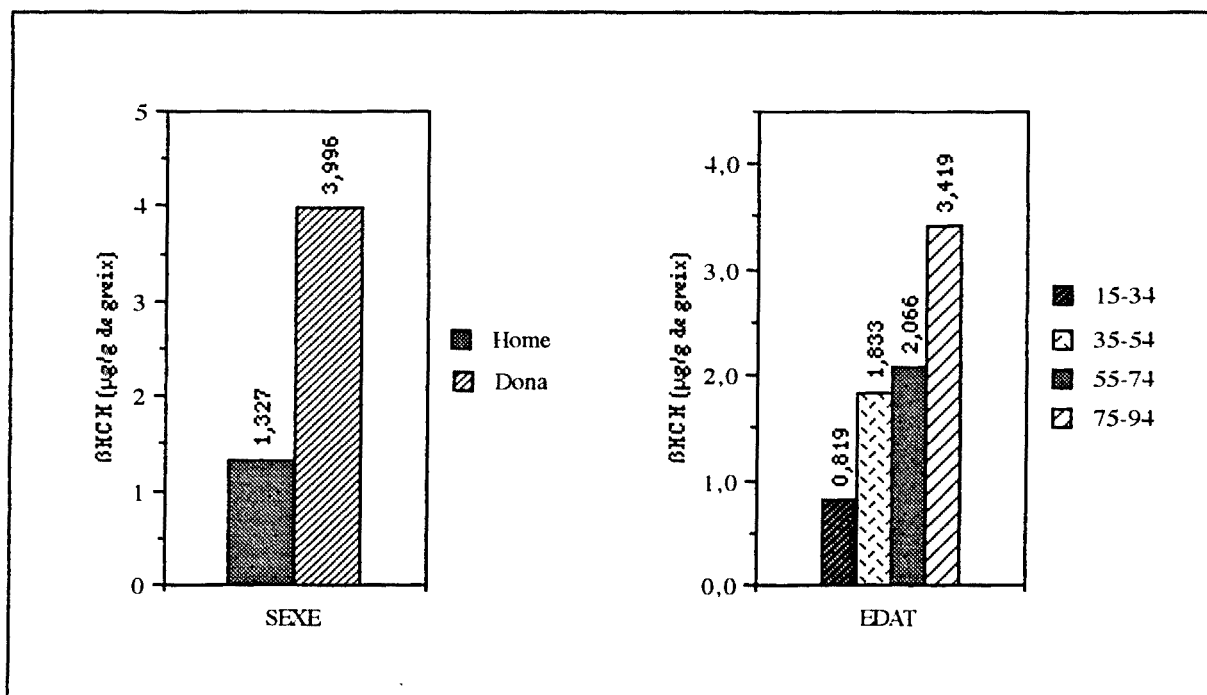


Figura 6.15. Representació gràfica de les mitjanes geomètriques del β -HCH segons les diferents categories de les variables estudiades.

S'ha estudiat la relació entre la concentració de β -HCH respecte l'edat dels individus per mitjà del coeficient de correlació mesurat amb el test de Pearson (figura 6.16.). Els resultats obtinguts van ser de $r = 0,577$ i un nivell de significació inferior a 0,0001.

Els valors del coeficient de correlació entre edat i β HCH estan d'acord amb les dades del quadre on es divideix la variable edat en quatre categories i a més categoria d'edat el valor del plaguicida és superior.

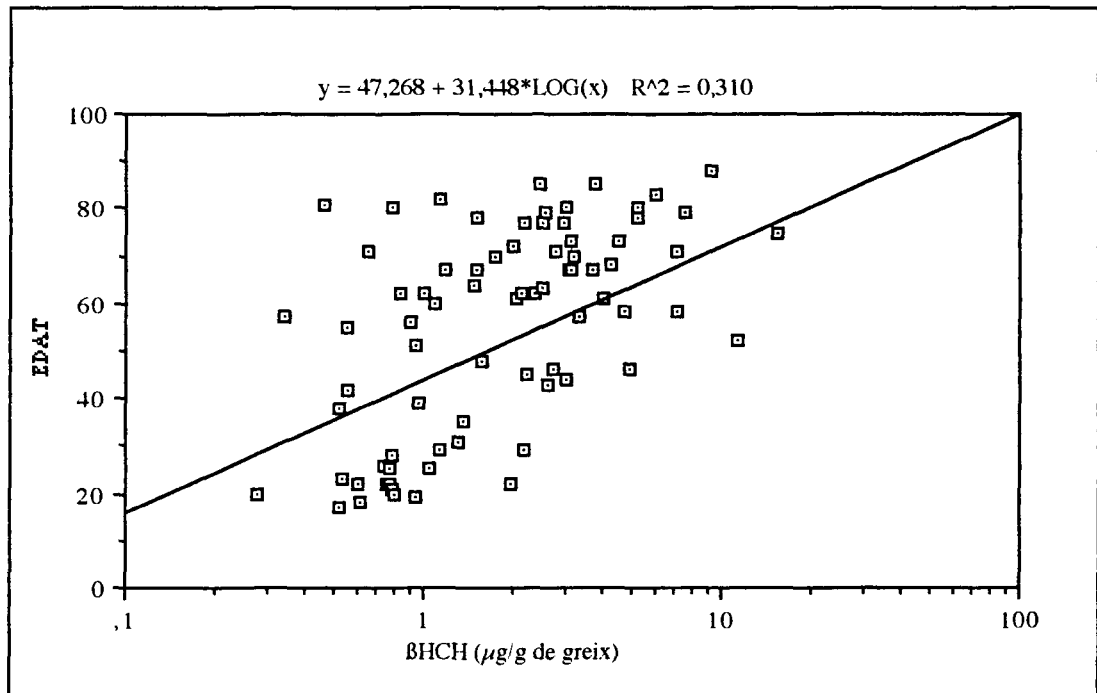


Figura 6.16. Regressió entre el logaritme de la concentració de β -HCH i l'edat de l'individu

6.3.4. γ -HEXAFLOROCICLOHEXÀ

El lindane és el plaguicida amb unes concentracions més baixes respecte als altres organoclorats estudiats. La seva presència, a diferència de la resta de productes, no ha estat detectada en totes les mostres analitzades. La distribució de les concentracions trobades es reflecteix a la figura 6.17. La seva distribució no segueix una normal, per la qual cosa s'ha realitzat la transformació al logaritme decimal de la concentració (figura 6.18) i s'ha confirmat amb el test de l'anàlisi de la normal¹⁷⁶.

La taula 6.6. mostra les mitjanes de la concentració en relació les diferents categories de les variables estudiades. I la figura 6.19. mostra la representació gràfica d'aquesta taula.

S'ha estudiat la relació entre la concentració del lindane i l'edat dels individus a través de l'aproximació al coeficient de correlació segons el test de Pearson (figura 6.20.). El resultat obtingut va ser de $r = -0,134$ i un nivell de significació de 0,3847.

Els valors trobats amb les dades mostrals indiquen un elevat grau d'independència entre les dos variables. La gràfica de barres segons les quatre categories de les edats ens dóna una idea de la manca de relació.

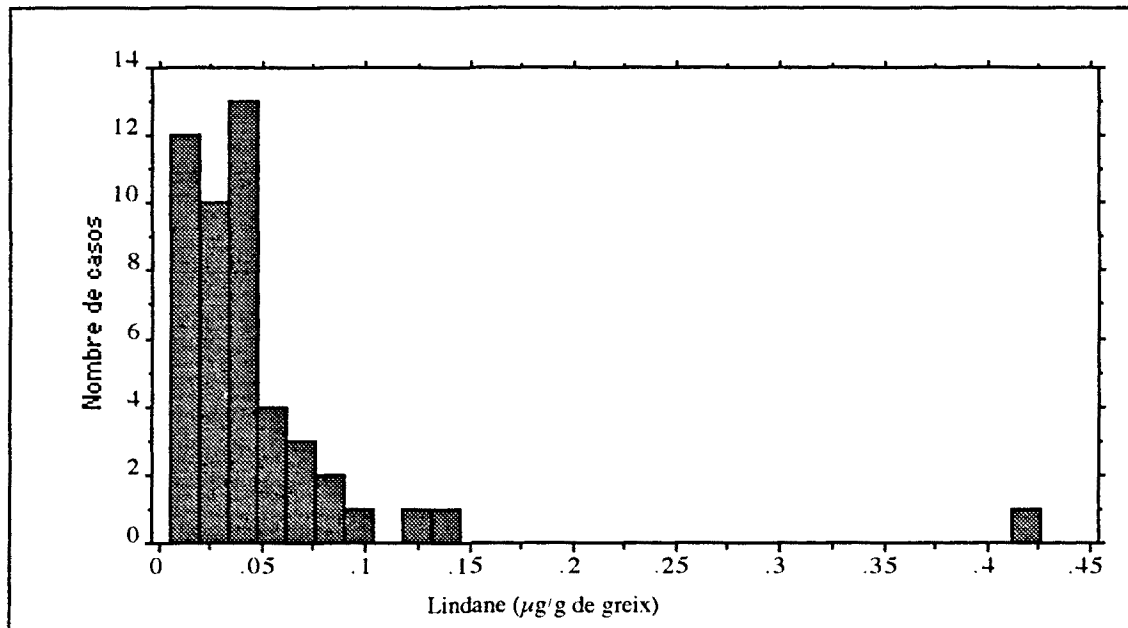


Figura 6.17. Distribució de la variable lindane

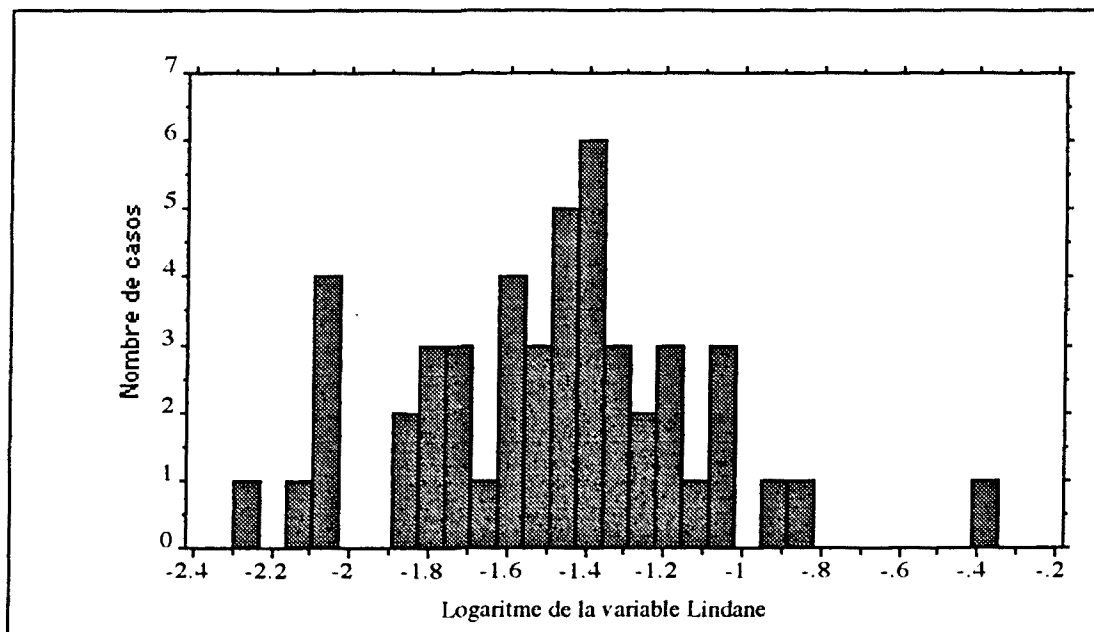


Figura 6.18. Distribució del logaritme de la concentració de lindane

Taula 6.6. Concentracions del γ -HCH segons les diferents categories de les variables estudiades expressades en ppm.

	M. Aritmètica	M. Geomètrica	Mediana	Desv. Estd	N
γ-HCH SEXE					
HOME	0,051	0,034	0,036	0,073	31
DONA	0,041	0,031	0,030	0,031	16
γ-HCH EDAT					
15 - 34	0,041	0,036	0,040	0,016	12
35 - 54	0,089	0,037	0,022	0,160	6
55 - 74	0,050	0,041	0,035	0,033	14
75 - 94	0,038	0,026	0,025	0,037	12

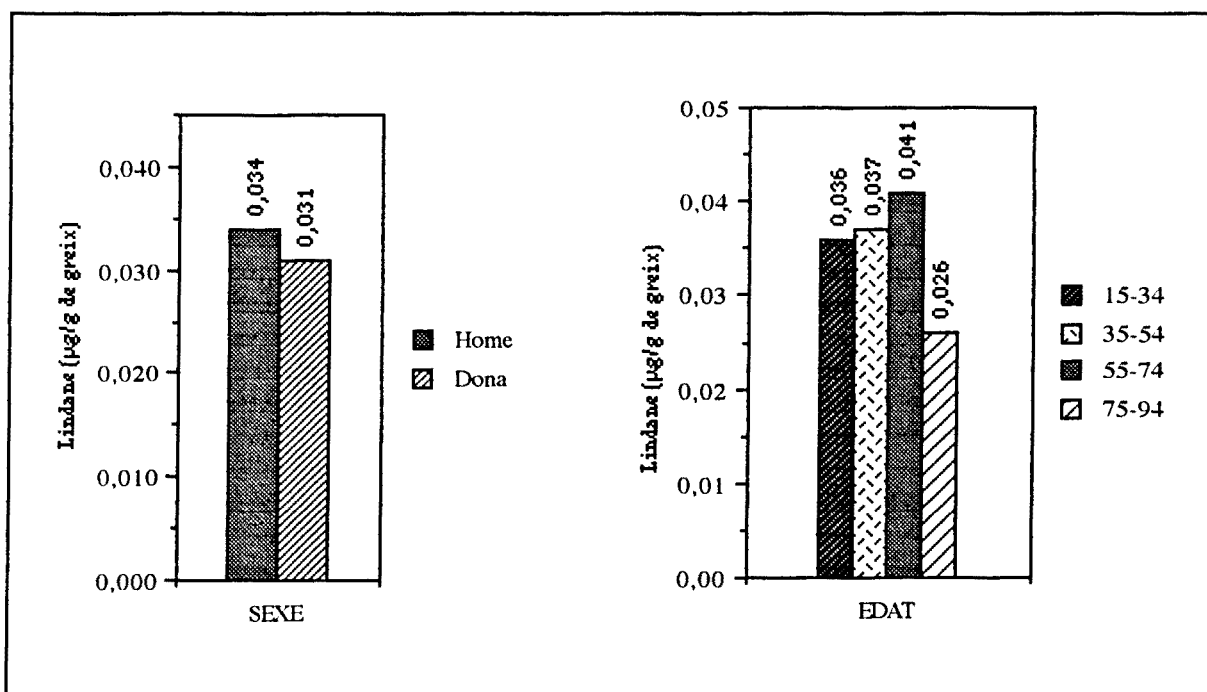


Figura 6.19. Representació gràfica de les mitjanes geomètriques del γ -HCH segons les diferents categories de les variables estudiades.

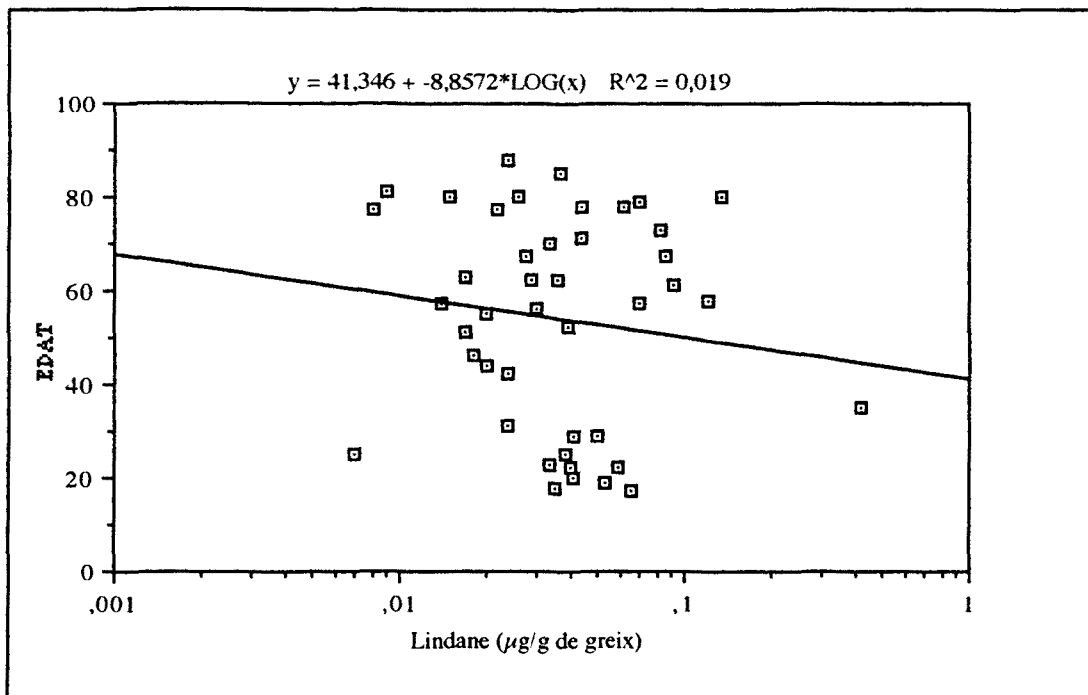


Figura 6.20. Regressió entre el logaritme de la concentració de γ HCH i l'edat de l'individu

6.3.5. *p,p'*-DICLOROFENILDICLOROETÈ

El *p,p'*-DDE és l'organoclorat més abundant al teixit adipós. La distribució de les determinacions realitzades es mostren a la figura 6.21., aquesta distribució no segueix una normal, per aquest motiu s'ha estudiat la distribució dels logaritmes de la variable (figura 6.22.) i s'ha confirmat amb el test de l'anàlisi de la normal¹⁷⁶.

La taula 6.7. mostra les mitjanes de les concentracions segons cada categoria de les variables estudiades. I la figura 6.23. representa gràficament els valors de la taula 6.7.

Per comprovar l'existència de dependència entre els nivells de *p,p'*-DDE i l'edat de l'individu s'ha mesurat el coeficient de correlació pel test de Pearson. La figura 6.24. mostra gràficament l'aproximació a un polinomi de primer grau per mitjà d'una correlació entre el logaritme de la concentració de *p,p'*-DDE i l'edat dels individus.

L'aproximació al coeficient de correlació entre les variables: logaritme de la concentració de *p,p'*-DDE i l'edat, presenta un valor de $r = 0,477$ i un nivell de significació inferior a 0,0001.

En el cas del *p,p'*-DDE a igual que en els casos de l'HCB i el β -HCH es mostra una clara relació amb l'edat.

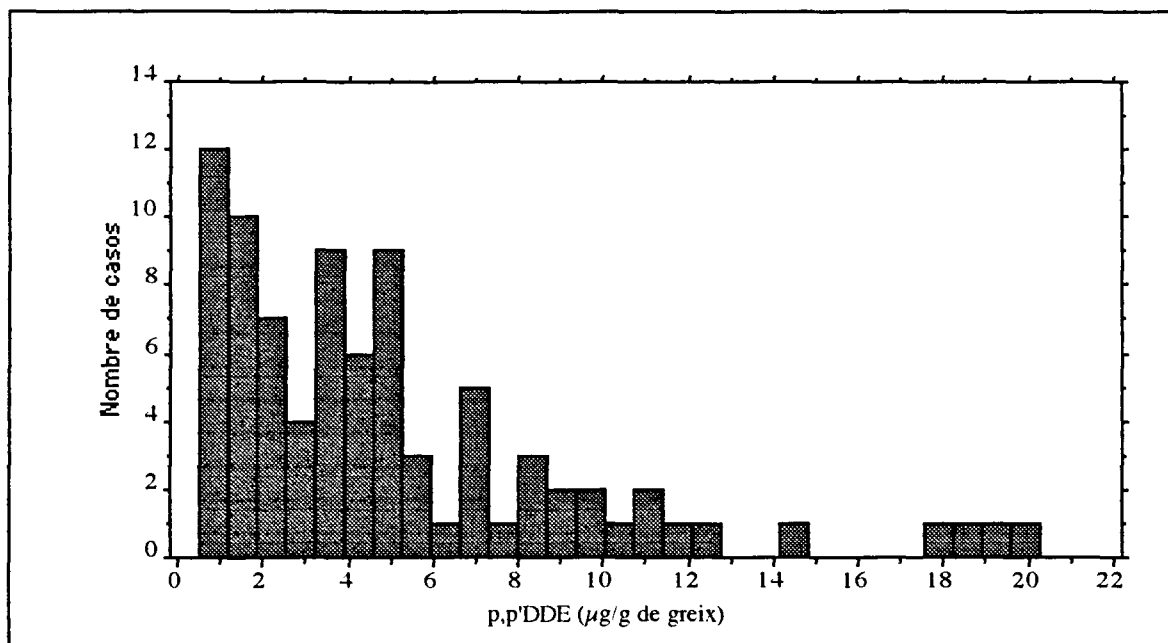


Figura 6.21. Distribució de la variable p,p' -DDE

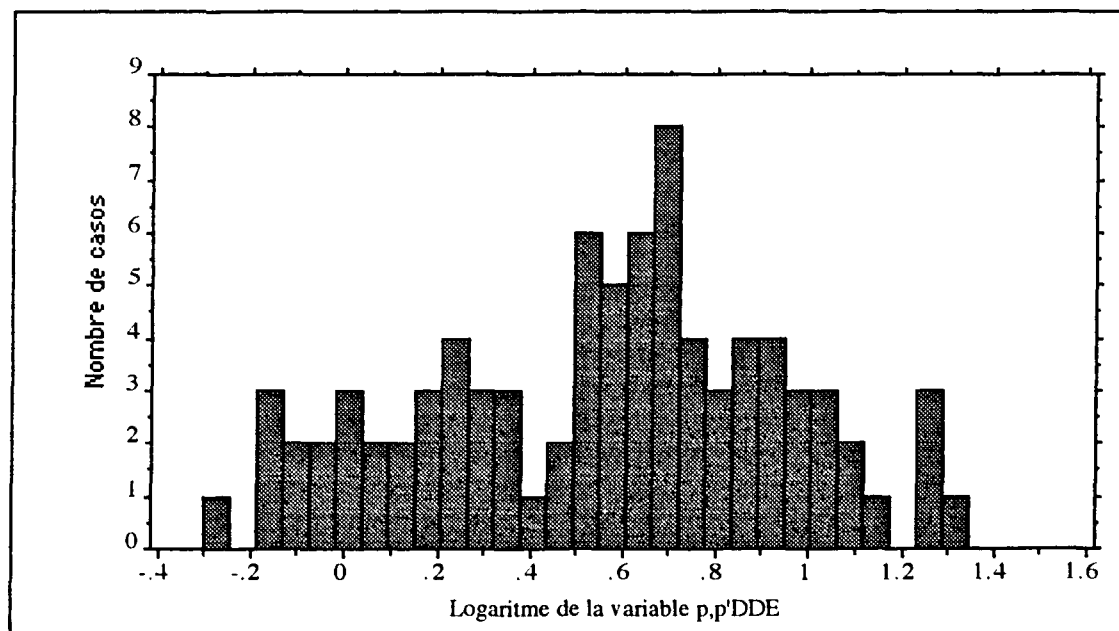


Figura 6.22. Distribució del logaritme de la concentració de p,p' -DDE

Taula 6.7. Concentracions del *p,p'*-DDE segons les diferents categories de les variables estudiades.

	M. Aritmètica	M. Geomètrica	Mediana	Desv. Estd	N
DDE SEXE					
HOME	4,110	2,904	3,180	3,331	57
DONA	7,349	5,609	4,894	5,747	26
DDE EDAT					
15 - 34	2,117	1,650	1,396	1,700	18
35 - 54	4,441	3,752	4,025	2,597	12
55 - 74	5,838	4,304	4,574	4,485	29
75 - 94	7,596	5,213	5,111	6,129	17

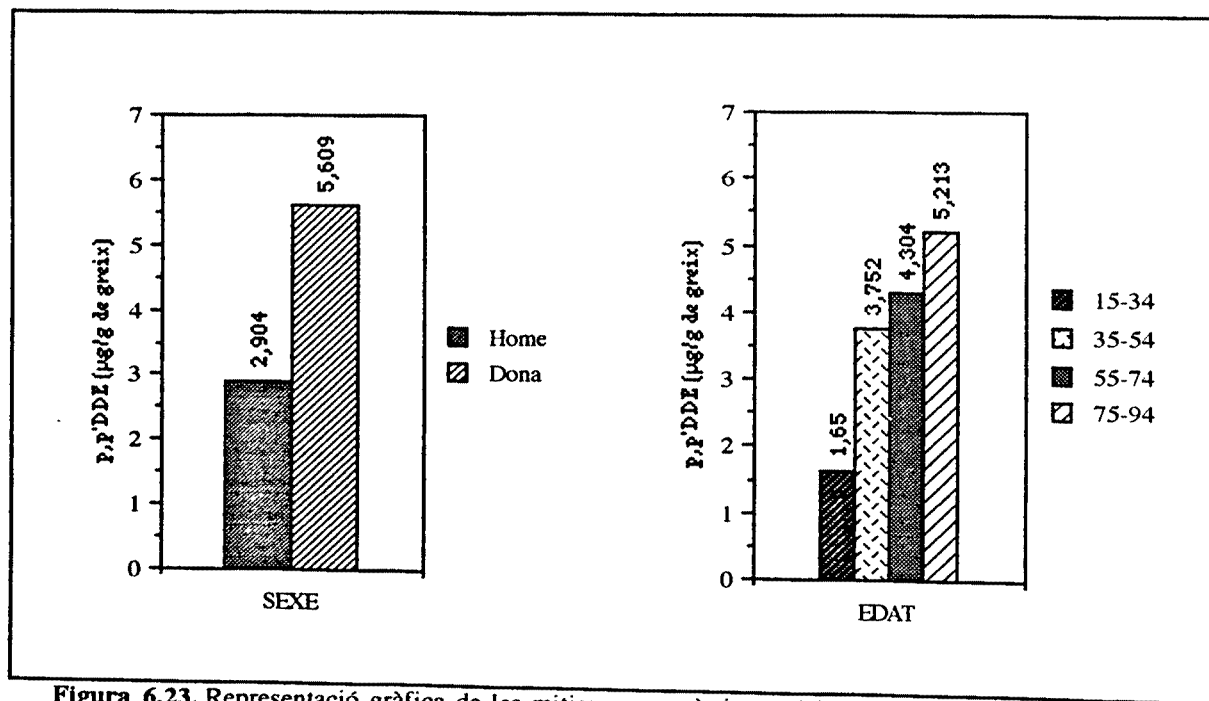


Figura 6.23. Representació gràfica de les mitjanes geomètriques del *p,p'*-DDE segons les diferents categories de les variables estudiades.

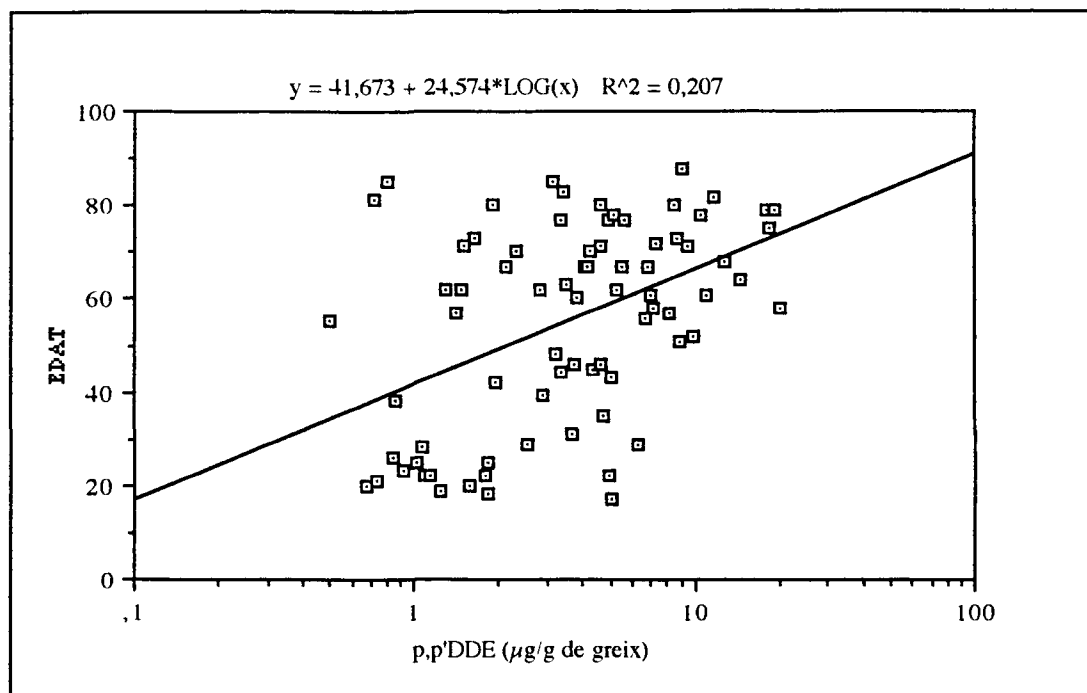


Figura 6.24. Regressió entre el logaritme de la concentració de *p,p'*DDE i l'edat de l'individu

6.3.6. *p,p'*-DICLOROFENILTRICLOROETÀ

Les determinacions de *p,p'*-DDT ens mostren una distribució representada gràficament a la figura 6.25., la distribució d'aquesta variable no segueix una normal, per aquest motiu s'ha estudiat la distribució del logaritme de la variable (figura 6.26.) i s'ha confirmat amb el test de l'anàlisi de la normal ¹⁷⁶.

Les mitjanes segons cada una de les categories de les variables estudiades es presenten a la taula 6.8. i gràficament es representen a la figura 6.27.

L'estudi del valor del coeficient de correlació entre el logaritme de la concentració de *p,p'*-DDT i l'edat dels individus es realitza amb el test de Pearson, el resultat obtingut ha estat de 0,232 i amb un nivell de significació de 0,0534. Amb aquestes dades es detecta una certa relació entre les variables, però el nivell de significació no és tant bo com en els casos de l'HCB, el β -HCH i el *p,p'*-DDE.

A la figura 6.28. es mostra, gràficament, la relació entre l'edat de l'individu i el logaritme de la concentració de *p,p'*-DDT, calculant una recta de regressió i el valor del coeficient de correlació al quadrat.

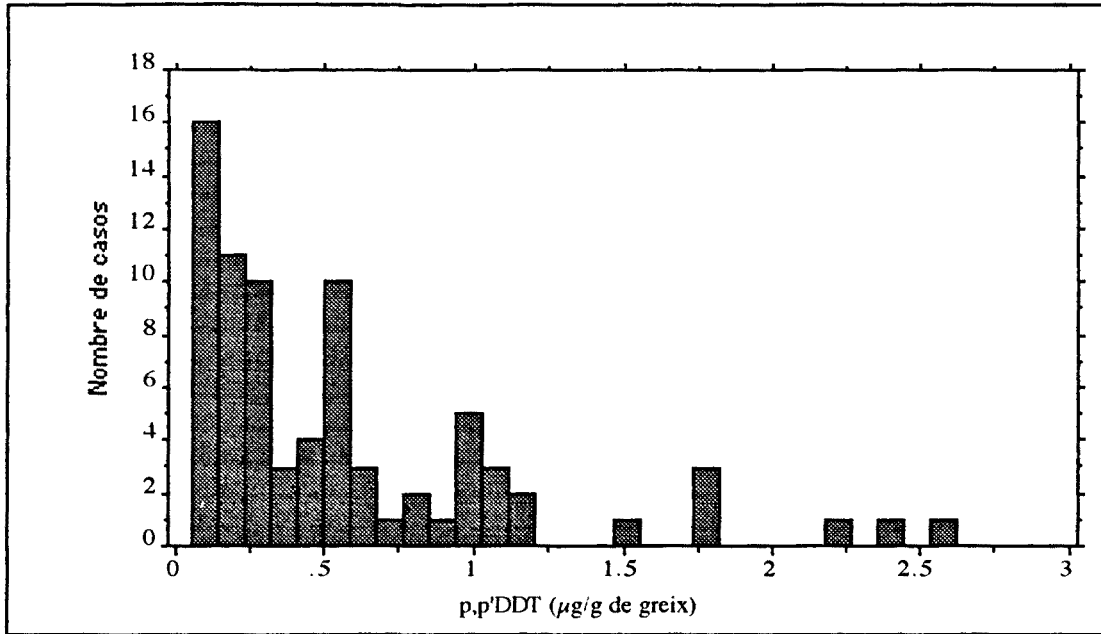


Figura 6.25. Distribució de la variable p,p' -DDT

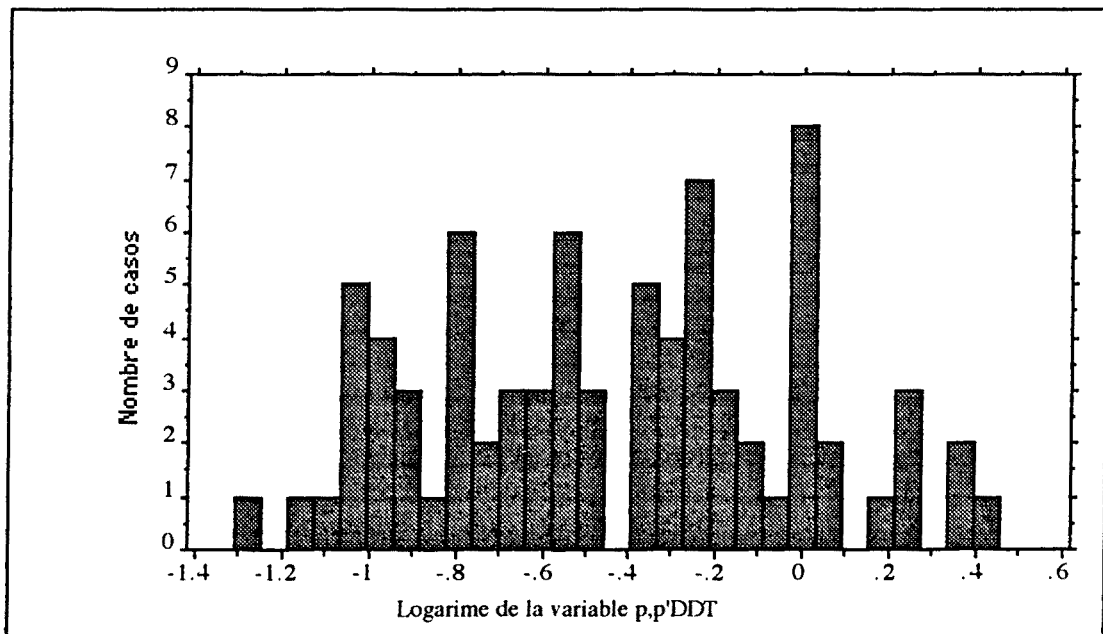


Figura 6.26. Distribució del logarime de la concentració de p,p' -DDT

Taula 6.8. Concentracions del *p,p'*-DDT segons les diferents categories de les variables estudiades.

	M. Aritmètica	M. Geomètrica	Mediana	Desv.Estd	N
DDT SEXE					
HOME	0,475	0,292	0,273	0,547	51
DONA	0,729	0,538	0,559	0,558	26
DDT EDAT					
15 - 34	0,329	0,205	0,199	0,332	14
35 - 54	0,604	0,403	0,367	0,689	12
55 - 74	0,594	0,379	0,300	0,604	28
75 - 94	0,640	0,411	0,442	0,623	16

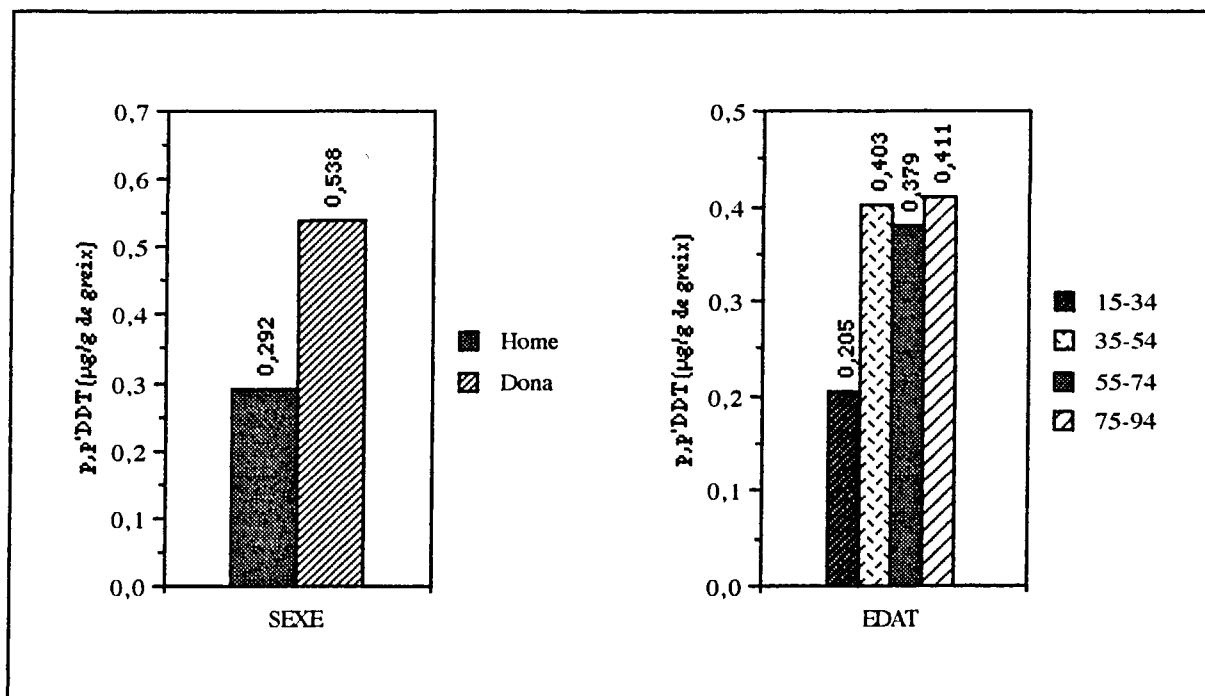


Figura 6.27. Representació gràfica de les mitjanes geomètriques del *p,p'*-DDT segons les diferents categories de les variables estudiades.

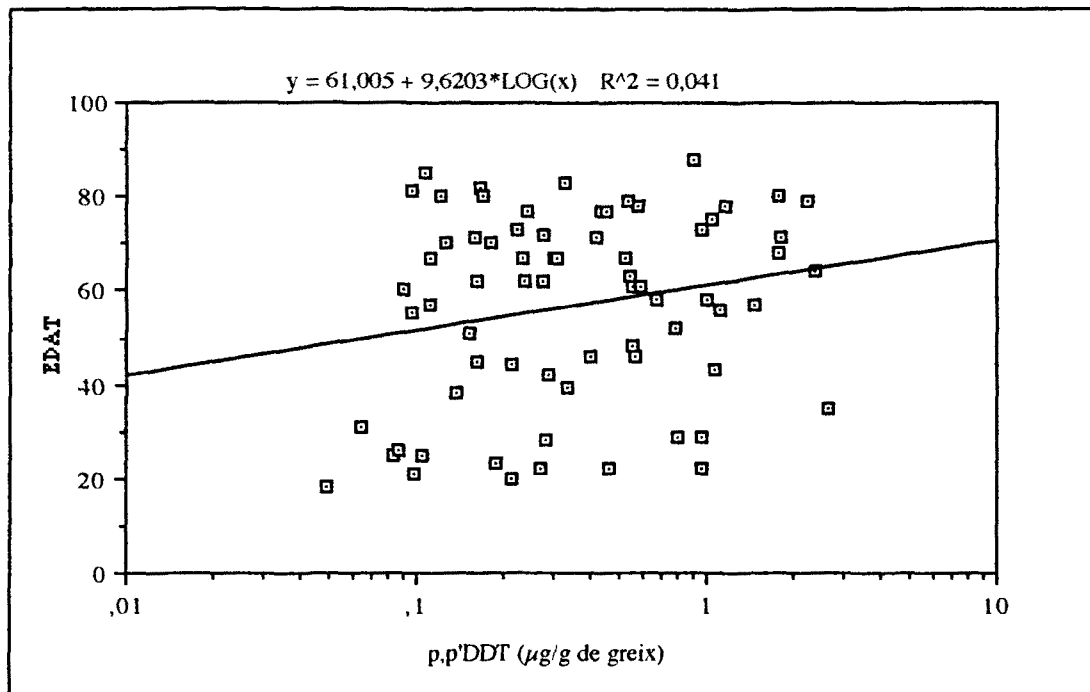


Figura 6.28. Regressió entre el logaritme de la concentració de *p,p'*-DDT i l'edat de l'individu

6.3.6.1. Relació entre *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT

Es considera el quocient entre el *p,p'*-DDE i el *p,p'*-DDT com l'indicador de l'antiguitat del *p,p'*-DDT. La taula 6.9. mostra els valors estadístics d'aquesta variable, segons els resultats obtinguts a la població estudiada.

Taula 6.9. Quocient dels residus DDE/DDT detectats en aquest estudi

COCIENT DDE/DDT	
Mitjana aritmètica	14,416
Desviació Estàndard	13,343
Error Estàndard	1,511
Mitjana geomètrica	10,565
Mediana	9,093
Mínim	1,807
Màxim	70,084
Número de casos	78

6.4. DISTRIBUCIÓ DE LA CONCENTRACIÓ DE RESIDUS ORGANOCLORATS ENTRE LES VARIABLES ESTUDIADES.

S'ha analitzat cada una de les variables per poder detectar la presència d'associacions entre la intensitat d'acumulació dels organoclorats i les variables sexe i edat.

6.4.1. SEXE

La diferent distribució de les concentracions entre homes i dones es troba descrita a la taula 6.10. Les figures 6.29. i 6.30. mostren la representació gràfica de les mitjanes aritmètiques i geomètriques, respectivament, segons el sexe.

Taula 6.10. Concentració dels residus organoclorats segons el sexe.

	Home MA	Home MG	Home N	Dona MA	Dona MG	Dona N
PCBT	2,105	1,963	56	2,860	2,123	26
PCBA	2,198	2,002	56	3,090	2,299	26
PCBS	1,809	1,675	56	2,604	1,908	26
HCB	1,091	0,868	57	3,030	2,406	26
β HCH	1,920	1,327	57	4,852	3,996	26
Lindane	0,051	0,034	31	0,041	0,031	16
DDE	4,110	2,904	57	7,349	5,609	26
DDT	0,475	0,292	51	0,729	0,538	26

MA: Mitjana aritmètica; MG: Mitjana geomètrica; N: nombre de casos

Segons els resultats obtinguts tots els organoclorats analitzats presenten unes concentracions més altes a les dones que als homes, de totes formes alguns presenten diferències més marcades que altres. Només cal exceptuar el lindane, és l'únic dels organoclorats que presenta una concentració lleugerament més alta en homes que en dones.

Per analitzar les diferències entre els dos sexes s'ha utilitzat el test de la T d'Student amb els logaritmes de les concentracions dels organoclorats i el sexe, la taula 6.11. mostra els valors de significació obtinguts amb aquest últim test.

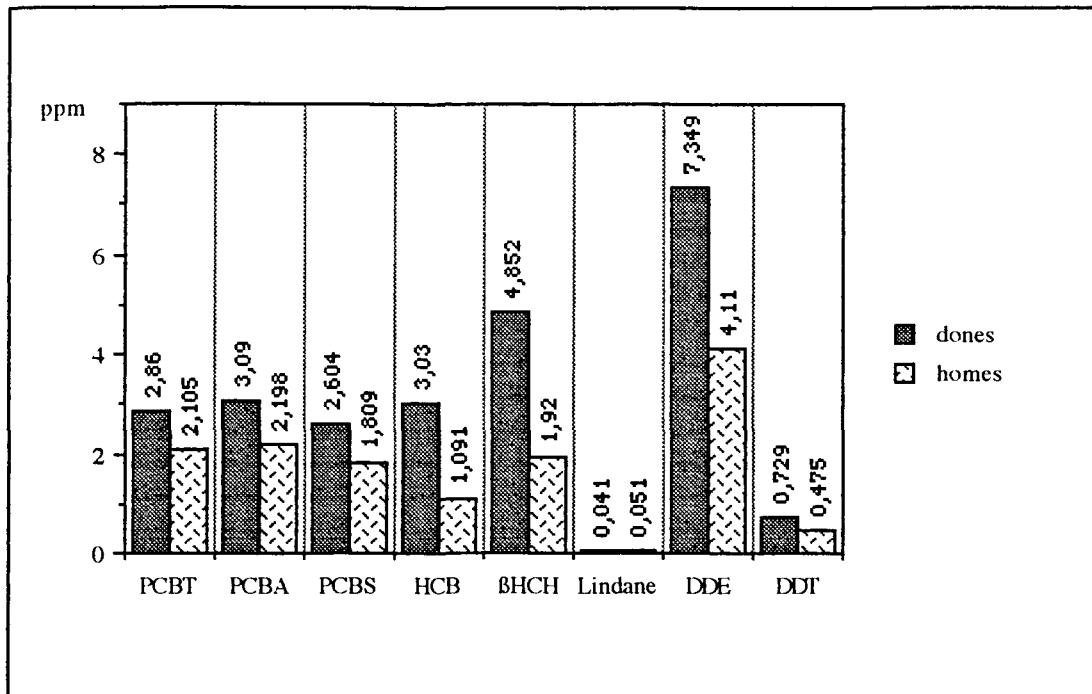


Figura 6.29. Representació gràfica de les mitjanes aritmètiques segons el sexe.

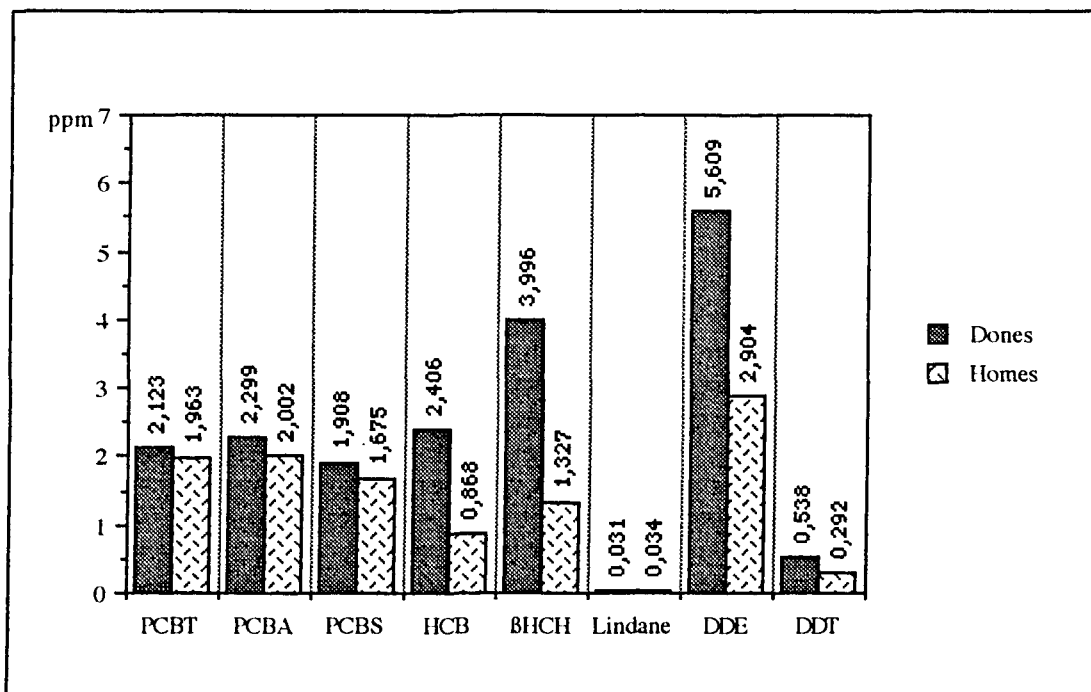


Figura 6.30. Representació gràfica de les mitjanes geomètriques segons el sexe.

Taula 6.11. Valors del nivell de significació segons el test de la T d'Student

Organoclorat	valor de p
PCBT	0,4823
PCBA	0,26212
PCBS	0,0656
HCB	0,0001
β -HCH	0,0001
γ -HCH	0,6824
<i>p,p'</i> -DDE	0,0014
<i>p,p'</i> -DDT	0,0082

Segons aquest test només dos organoclorats tenen una clara diferència entre els dos sexes, són el β -HCH i el HCB; amb un nivell de significació més baix hi ha el *p,p'*-DDE i el *p,p'*-DDT. Els altres dos, γ -HCH i els PCBs, no tenen uns nivells de significació acceptables per indicar l'existència de diferències entre els dos sexes.

6.4.2. EDAT

Els individus de la mostra varien el rang d'edats entre 17 i 80 anys.

La taula 6.12. mostra la concentració del residu organoclorat segons la classificació de l'edat. I les figures 6.33. i 6.34. les representacions gràfiques segons la mitjana aritmètica i la mitjana geomètrica respectivament.

Segons les gràfiques hi ha un augment clar de la concentració de *p,p'*-DDE i sobretot de HCB i β -HCH amb l'edat, visible tant amb les mitjanes aritmètiques com amb les geomètriques. En canvi, ni *p,p'*-DDT, ni PCBs i encara menys el lindane presenten un augment de concentració amb un augment de l'edat amb les mitjanes geomètriques. A més el γ -HCH tampoc presenta aquest augment amb les mitjanes aritmètiques. El lindane també és l'organoclorat que mostra més igualtat entre les quatre categories amb què s'ha dividit la variable edat. Els valors dels coeficients de correlació calculats entre les edats i aquest tres organoclorats (*p,p'*-DDT, PCBs i γ -HCH) corroboren aquests resultats, són les *r* que mostren menys valor de dependència, i també els OCs que presenten un nivell de significació més dolent.

Taula 6.12. Concentracions dels residus organoclorats segons les diferents categories de l'edat.

	PCBT	PCBA	PCBS	HCB	β -HCH	γ -HCH	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDT
15-34 MA	1,594	1,682	1,361	0,732	0,914	0,041	2,117	0,329
15-34 MG	1,523	1,602	1,290	0,625	0,819	0,036	1,650	0,205
N	17	17	17	18	18	12	18	14
35-54 MA	2,155	2,403	1,843	1,387	2,726	0,089	4,441	0,604
35-54 MG	2,058	2,302	1,736	1,078	1,833	0,037	3,752	0,403
N	12	12	12	12	12	6	12	12
55-74 MA	2,332	2,670	2,076	1,896	2,630	0,050	5,838	0,594
55-74 MG	2,206	2,425	1,946	1,326	2,066	0,041	4,304	0,379
N	29	29	29	29	29	14	29	28
75-94 MA	3,264	3,151	2,918	2,626	5,014	0,038	7,596	0,640
75-94 MG	2,164	2,025	1,907	1,946	3,419	0,026	5,213	0,411
N	17	17	17	17	17	12	17	16

MA: Mitjana aritmètica; MG: Mitjana geomètrica; N: nombre de casos

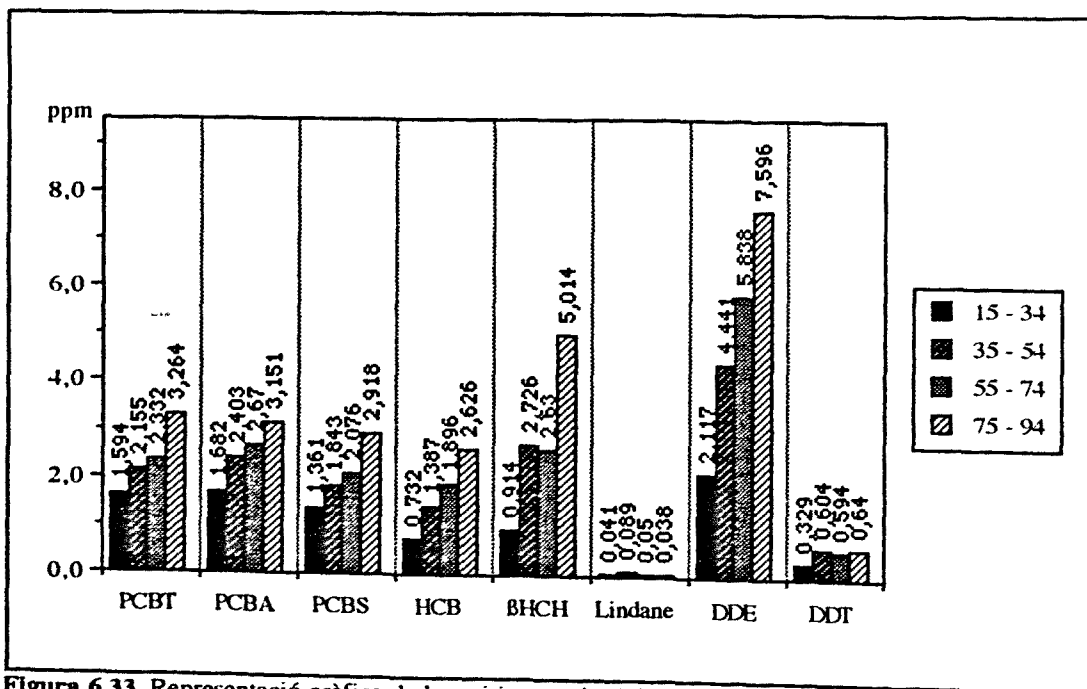


Figura 6.33. Representació gràfica de les mitjanes aritmètiques segons les diferents categories de la variable edat.

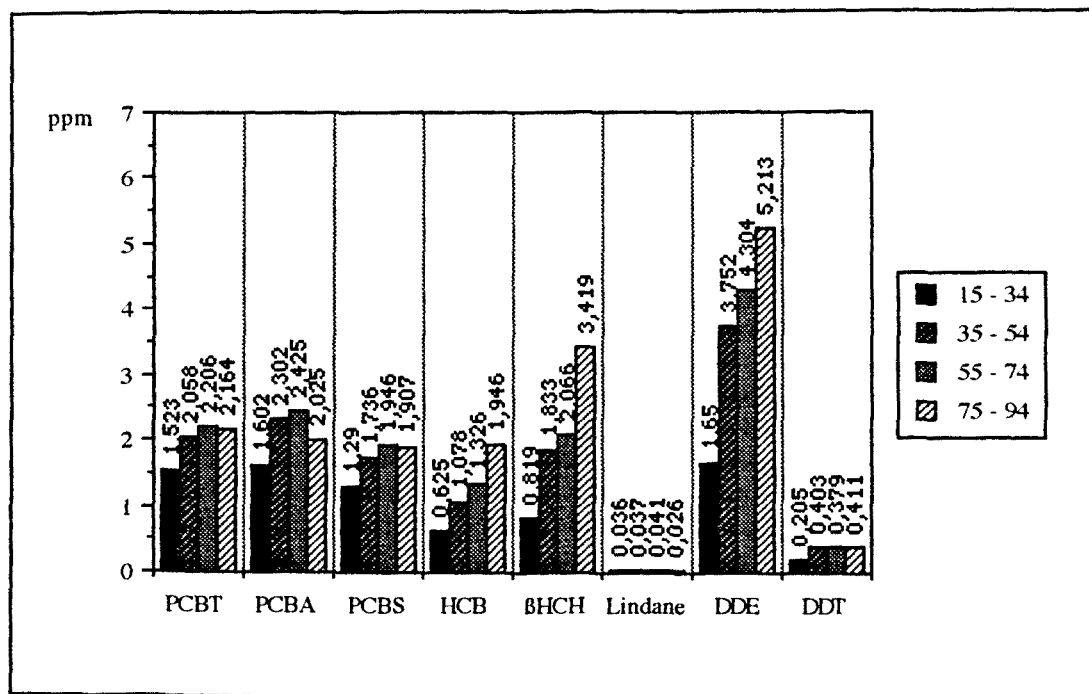


Figura 6.34. Representació gràfica de les mitjanes geomètriques de les concentracions d'organoclorats segons les diferents categories de la variable edat.

6.5. RELACIONS ENTRE ELS RESIDUS ORGANOCORATS

Mitjançant el valor del coeficient de correlació es pretén avaluar la relació existent entre l'acumulació dels diferents organoclorats. La taula 6.13. mostra els valors de correlació segons el test de Pearson.

Per valorar el coeficient de correlació aquest s'ha mesurat pel test d'aproximació del coeficient de correlació de Fisher amb els logaritmes de les concentracions dels organoclorats, els valors de p segons aquest test estan indicats a la taula 6.13 en cursiva.

Segons els resultats d'aquesta estadística podem indicar que les tres formes de calcular la concentració dels PCBs estan ben correlacionades entre si.

A part es troben associacions entre els distints organoclorats amb un nivell de significació inferior a 0,0001, són entre: *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT; HCB i β -HCH; HCB i *p,p'*-DDE, HCB i *p,p'*-DDT, β -HCH i *p,p'*-DDE, β -HCH i *p,p'*-DDT i per últim entre γ -HCH i *p,p'*-DDT.

La relació entre *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDT és esperada per la seva vinculació metabòlica. La resta no són tant previsible. L'existència d'associació entre HCB, *p,p'*-DDE i β -HCH podria estar

relacionada amb què els tres organoclorats han donat una relació significativa tant amb l'edat com amb el sexe dels individus. La pròpia característica de cada un d'ells d'acumular-se al teixit adipós, l'acumular-se més en dones que en homes i a més edat més concentració podria motivar aquesta relació existent entre ells.

La relació més estranya és la trobada entre γ HCH i *p,p'*-DDT, la hipòtesi més versemblant implicaria la utilització com a plaguicida d'ambdós compostos, encara que en èpoques diferents. I una manca de relació tant amb l'edat com amb el sexe.

Taula 6.13. Valors dels coeficients de correlació entre els logaritmes dels diferents organoclorats segons el test de Pearson i valors de la *p* segons el test de la *F* de Fisher's

	PCBT	PCBA	PCBS	HCB	β -HCH	γ -HCH	DDE	DDT
PCBT	-	0,917	0,970	0,235	0,217	0,111	0,272	0,240
PCBA	<i><0,0001</i>	-	0,925	0,176	0,174	0,124	0,246	0,205
PCBS	<i><0,0001</i>	<i><0,0001</i>	-	0,279	0,266	0,099	0,318	0,273
HCB	<i>0,1105</i>	<i>0,1102</i>	<i>0,0257</i>	-	0,825	0,322	0,608	0,548
β -HCH	<i>0,9295</i>	<i>0,9382</i>	<i>0,7434</i>	<i><0,0001</i>	-	0,117	0,687	0,533
γ -HCH	<i>0,0105</i>	<i>0,1477</i>	<i>0,0221</i>	<i>0,2629</i>	<i>0,7213</i>	-	0,304	0,415
DDE	<i>0,3133</i>	<i>0,3847</i>	<i>0,1486</i>	<i><0,0001</i>	<i>0,0002</i>	<i>0,1379</i>	-	0,659
DDT	<i>0,0436</i>	<i>0,2682</i>	<i>0,0278</i>	<i>0,0854</i>	<i>0,6400</i>	<i><0,0001</i>	<i><0,0001</i>	-

En lletra anormal estan indicats els valors del coeficient de correlació i en cursiva els nivells de significació segons