

CONVENIO DE ESTOCOLMO: MONITORIZACIÓN DE LOS NIVELES DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTE EN LA POBLACIÓN DE LAS ISLAS CANARIAS

Luis Domínguez-Boada^{a,*}, Manuel Zumbado Peña^a, Maira Almeida-González^a, Luis Henríquez-Hernández^a, Lluís Serra-Majem^b, Eva E. Álvarez-León^c y Octavio P. Luzardo^a

^aUnidad de Toxicología, Dpto. Ciencias Clínicas, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria e Instituto Canario de Investigación del Cáncer (ICIC), Apdo. de Correos 550, 35080 - Las Palmas de Gran Canaria.

^bUnidad de Medicina Preventiva y Salud Pública, Dpto. de Ciencias Clínicas, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Apdo. de Correos 550, 35080 - Las Palmas de Gran Canaria.

^cServicio de Medicina Preventiva, Complejo Hospitalario Materno-Insular de Gran Canaria, Servicio Canario de Salud e Instituto Canario de Investigación del Cáncer (ICIC), Avda. Marítima s/n, 35016 - Las Palmas de Gran Canaria.

Autor para correspondencia: Luis Domínguez-Boada, Unidad de Toxicología, Dpto. Ciencias Clínicas, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Apdo. de Correos 550, 35080 - Las Palmas de Gran Canaria. Teléfono: 928 453 472; Fax: 928 451 416; ldominguez@dcc.ulpgc.es

ÍNDICE:

1. **INTRODUCCIÓN**
 2. **MATERIALES Y MÉTODOS**
 - 2.1 Población y muestra objeto de estudio
 - 2.2 Análisis de las muestras
 3. **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**
 - 3.1 Niveles de contaminación por COPs en la población canaria
 - 3.2 Factores que influyen en los niveles de contaminación por COPs en la población canaria
 4. **REFERENCIAS**
-

1. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) son sustancias químicas de naturaleza orgánica que poseen riesgos muy significativos para la salud humana, animal o de los ecosistemas¹, y que, debido a su resistencia a la degradación y características fisicoquímicas, pueden ser transportados en el medioambiente a grandes distancias desde el punto donde fueron liberados, permaneciendo durante largos periodos de tiempo inalterados en el medio². Por lo general, se trata de sustancias altamente liposolubles por lo que son capaces de bioacumularse en los tejidos humanos o animales. Debido a ello, las concentraciones de estas sustancias aumentan según se asciende en la cadena alimentaria, fenómeno conocido como biomagnificación³. Son las especies situadas en los eslabones más altos de la cadena trófica, como la humana, las que están más expuestas a COPs. Dicha exposición es continua e ininterrumpida y se inicia desde el periodo prenatal⁴. La disrupción de los sistemas endocrino, inmune o reproductivo, y/o la carcinogenicidad son los principales efectos tóxicos inducidos por los COPs sobre la población expuesta⁵.

Ante los potenciales efectos adversos para la salud inducidos por los COPs y su ubicua presencia se elabora el 23 de mayo de 2001, en el marco del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), el conocido como Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. A este Convenio se adhirieron en principio unas 90 naciones, incluyendo entre ellas España^{6,7}. Este Convenio entró en vigor el 17 de mayo de 2004 y hasta el 28 de febrero de 2007, eran 142 las Partes que figuraban en él. El objetivo del Convenio de Estocolmo sobre COPs puede resumirse de la siguiente manera: *"Proteger la salud humana y el medio ambiente de contaminantes orgánicos persistentes, reduciendo o eliminando sus emisiones en el medio ambiente"*.

Bajo este Convenio, los países firmantes confían en reducir y/o eliminar la producción y el uso, en primera instancia, de los 12 COPs más peligrosos y ubicuos, conocidos comúnmente como la *"docena sucia"*. Esta lista inicial de los 12 contaminantes más peligrosos estaba integrada por ocho pesticidas organoclorados (aldrin, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, mírex, toxafeno y diclorodifeniltricloroetano - DDT -), dos productos industriales como son el hexaclorobenceno (HCB) y los bifenilos policlorados (PCBs), y dos subproductos indeseados de la actividad industrial, las policlorodibenzodioxinas (dioxinas-PCDDs-) y los policlorodibenzofuranos (furanos - PCDFs -). Sin embargo, en el Convenio se establece el mecanismo por el cual otros COPs se pudieran agregar al listado en el futuro, como de hecho ya se hizo en la cuarta reunión de las partes en el año 2009, tras la cual la lista inicial quedó ampliada a 9 sustancias más⁸. En la actualidad la lista de COPs regulados por el Convenio de Estocolmo incluye: aldrin, clordano, clordecona, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorociclohexano (HCH), mírex, toxafeno, diclorodifeniltricloroetano (DDT),

diclorodifenildicloroetileno (DDE), diclorodifenildicloroetano (DDD), hexabromodifeniléter, heptabromodifeniléter, bifenilos policlorados (PCBs), hexaclorobenceno (HCB), pentaclorobenceno, tetrabromodifeniléter, pentabromodifeniléter, sulfonatos de perfluorooctano (PFOS y PFOA), dioxinas, furanos y pentaclorobenceno. A día de hoy, otras sustancias químicas han sido propuestas para ser incluidas en el Convenio y están bajo revisión. Este es el caso, por ejemplo, de las parafinas cloradas de cadena corta, el plaguicida organoclorado endosulfán y el compuesto industrial, hexabromociclododecano.

Es de destacar que el Convenio de Estocolmo recoge también la necesidad de realizar acciones tendentes a verificar la efectividad de las medidas propuestas para la reducción/eliminación de los COPs. Así, el artículo 11.1.b. del mismo expone que: *"las partes alentarán y/o efectuarán las actividades de investigación, desarrollo, vigilancia y cooperación adecuadas respecto de los COPs y su presencia, niveles y tendencias en las personas y el medio ambiente"*, lo que se traduce, en la necesidad de monitorizar los niveles de COPs en las poblaciones.

En este contexto, y teniendo en cuenta que en el marco de la Encuesta Nutricional de Canarias (ENCA 1998^{9,10}) se genera en el archipiélago una seroteca procedente de una muestra representativa de la población canaria, se decide evaluar los niveles de la mayoría de los contaminantes químicos incluidos en la *"docena sucia"* (siete pesticidas organoclorados y 18 congéneres de PCBs). De este modo, por primera vez en nuestro país, y siguiendo las directrices del Convenio de Estocolmo, se ponía en marcha un Proyecto destinado a monitorizar en una muestra poblacional representativa de una región los niveles de los COPs más relevantes. Nuestros trabajos publicados durante estos años^{4,11-13} han dibujado el mapa de la contaminación química en la población de las Islas Canarias a finales del siglo XX. Estudios futuros permitirán conocer la tendencia seguida por los niveles de contaminación química en la población de este archipiélago.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Población y muestra objeto de estudio

En 1998 se desarrolla en Canarias una encuesta nutricional (ENCA) destinada a estudiar los factores nutricionales y hábitos dietéticos de la población de las Islas Canarias. El estudio ENCA se desarrollaba en una muestra representativa de la población canaria (1.747 sujetos entre 6 y 75 años, de ambos sexos y de todas las islas). Del total de sujetos, se obtuvieron muestras de sangre de 783 participantes (44'8%)^{9,10}. Tras la extracción, las muestras de sangre fueron centrifugadas para obtener suero. Alícuotas de 1 ml de suero se congelaron inmediatamente a -20°C hasta su empleo para los análisis bioquímicos y de nutrientes y micronutrientes. Las alícuotas remanentes se conservaron a -80°C hasta la

realización de los análisis químico-toxicológicos. En unas 600 muestras pertenecientes a la colección de sueros generada por ENCA se realizó la monitorización de los niveles de COPs¹¹⁻¹³. Las características sociodemográficas de la población monitorizada se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características sociogeográficas de la población estudiada.

	N (%)
Muestras (Total)	682 (100'0)
Género	
<i>Hombre</i>	302 (44'3)
<i>Mujer</i>	380 (55'7)
Edad	
<i><18</i>	149 (21'8)
<i>18-34</i>	139 (20'4)
<i>35-49</i>	167 (24'5)
<i>50-64</i>	147 (21'6)
<i>65-75</i>	80 (11'7)
Isla	
<i>Gran Canaria</i>	249 (36'5)
<i>Lanzarote</i>	37 (5'4)
<i>Fuerteventura</i>	44 (6'5)
<i>Tenerife</i>	193 (28'3)
<i>La Palma</i>	79 (11'6)
<i>La Gomera</i>	49 (7'2)
<i>El Hierro</i>	31 (4'5)
Hábitat	
<i>Rural (<10.000 habitantes)</i>	309 (45'3)
<i>Semirural (10-100.000 habitantes)</i>	187 (27'4)
<i>Urbana (>100.000 habitantes)</i>	186 (27'3)

2.2 Análisis de las muestras

A partir del año 2001 se procedió a determinar por fases los COPs más relevantes incluidos en el Convenio de Estocolmo. En una primera fase se determina la presencia del pesticida organoclorado DDT (isómero *p,p'*-DDT) y sus productos de degradación DDE y DDD

(isómeros, p,p' -DDE y p,p' -DDD) en 682 muestras de suero mediante extracción líquido-líquido y posterior cuantificación por cromatografía de gases con detector de captura de electrones¹¹. En una segunda fase se determina, en las mismas 682 muestras de suero, la presencia de otros pesticidas organoclorados no derivados del DDT incluidos en el Convenio de Estocolmo, tales como los ciclodienos aldrin, dieldrin y endrin y el isómero y del hexaclorociclohexano (lindano). En esta fase se emplea de nuevo la misma metodología con una extracción líquido-líquido y posterior cuantificación por cromatografía de gases con detector de captura de electrones¹². Finalmente en una tercera fase, se realiza la determinación de 18 congéneres de PCBs en 607 muestras de suero. Los congéneres cuantificados fueron los siguientes: IUPAC # 28, 52, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 180 y 189, de los cuales 7 son los considerados como marcadores de contaminación por PCBs (M-PCBs; IUPAC # 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180), y 12 son PCBs similares a las dioxinas (en inglés dioxin-like PCBs ,DL-PCBs; IUPAC #77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 y 189). En este caso, las muestras de suero se sometieron a una extracción en fase sólida⁴ y la cuantificación de los PCBs se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS)¹³.

Debido a la alta liposolubilidad de estos compuestos, el ajuste por lípidos séricos (colesterol y triglicéridos) es necesario para estimar la carga sérica real de COPs¹⁴. Para este ajuste se empleó la fórmula establecida por Philips¹⁵:

$$LT (\text{Lípidos totales}) = 2.27 \times CT (\text{colesterol total}) + TG (\text{triglicéridos}) + 62.3$$

En el presente trabajo expresamos la carga total de DDT (Σ DDTs) como la suma de los derivados del DDT evaluados (p,p' -DDT y sus metabolitos p,p' -DDE y p,p' -DDD). Empleando únicamente los valores séricos de los principales isómeros (p,p' -DDT y p,p' -DDE) para el cálculo del cociente DDT/DDE^{11,16}. Asimismo, expresamos la carga total de ciclodienos (Σ Ciclodienos) como la suma de los tres pesticidas organoclorados de este grupo medidos en nuestros trabajos (aldrin, dieldrin y endrin). Del mismo modo, expresamos la carga total de PCBs (Σ PCBs) como la suma de los 18 congéneres medidos (IUPAC #28, 52, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 180, and 189), la carga total de PCB marcadores (Σ M-PCBs) como la suma de aquellos 7 congéneres considerados como marcadores de contaminación ambiental por PCBs (IUPAC #28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180), y la carga total de DL-PCBs (Σ DL-PCBs) como la suma de los 12 DL-PCBs cuantificados (IUPAC #77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 y 189).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Niveles de contaminación por COPs en la población canaria

El 100% de las muestras analizadas presentaron uno o más residuos de COPs. Como vemos en la tabla 2, tal y como era de esperar, la mayoría de las muestras de suero presentaron residuos de algún derivado del DDT (99'3% de las muestras analizadas). El *p,p'*-DDE (principal metabolito del DDT) fue el compuesto más frecuentemente detectado (88%). Por el contrario, el otro metabolito del DDT (*p,p'*-DDD) se detecta en una proporción muy baja de la población, en nuestro caso sólo en el 2% de las muestras. Es de destacar que más del 90% de las muestras de suero mostraron la presencia de pesticidas organoclorados no derivados del DDT (tabla 2): tres de cada cuatro sujetos tenían niveles detectables de endrin, mientras que uno de cada cuatro presentaron residuos de dieldrin. El isómero γ y del hexaclorociclohexano (lindano) se detectó en casi el 60% de las muestras. En estudios previos realizados en población española el endrin fue el pesticida ciclodieno menos detectado (9% de los sujetos analizados)¹⁷, mientras que en la población canaria el endrin fue el ciclodieno más frecuentemente detectado (72% de los sujetos). También fue mayor el porcentaje de muestras positivas para aldrin (67%) en la población canaria que la descrita previamente en otras poblaciones españolas (56%)¹⁷. Por el contrario, el porcentaje de muestras de suero con residuos de dieldrin (27%) fue más bajo en nuestro estudio que en otros estudios en la España peninsular (47%)¹⁷. En consecuencia, y dado que los niveles séricos de endrin fueron más elevados en la población de las islas más pequeñas y occidentales, podríamos buscar las causas de estas diferencias en las prácticas agrícolas tradicionales empleadas en el pasado en estas islas (con un uso desmedido de pesticidas) que hubieran dado lugar a una contaminación ambiental localmente diferente.

Tabla 2. Concentración^a sérica (ng/g grasa) y porcentaje de detección de algunos pesticidas organoclorados encontrados en la población canaria.

	Media (DS)	Mediana (p25-p75)	Detección (%)
<i>Carga Total DDT</i>	589'0 (764'9)	370'0 (129'0-714'6)	99'3
<i>p,p'-DDT</i>	176'5 (347'1)	0'0 (0'0-241'8)	43'0
<i>p,p'-DDE</i>	185'5 (8249'9)	117'4 (68'2-215'6)	88'0
<i>p,p'-DDD</i>	31'2 (93'7)	-	20'0
Σ Ciclodienos	188'4 (302'4)	99'7 (54'3-155'5)	87'1

<i>Lindano</i>	56'8 (52'9)	69'9 (0'0-96'0)	59'3
<i>Aldrin</i>	45'8 (35'9)	54'5 (0'0-72'4)	66'9
<i>Dieldrin</i>	6'7 (13'5)	0'0 (0'0-10'5)	27'2
<i>Endrin</i>	136'7 (301'9)	34'9 (0'0-77'8)	72'0

^a Valores de mediana y percentiles 25 y 75, o de media y desviación estándar en el caso de que los valores de mediana y percentiles sean 0'0; p25: percentil 25; p75: percentil 75; Σ Ciclodienos: suma de los valores obtenidos para los pesticidas aldrin, dieldrin y endrin.

Con respecto a los niveles de contaminantes clorados de origen industrial, PCBs, se ha de resaltar que el 76% de las muestras de suero analizadas presentaron residuos de alguno de los 18 congéneres medidos (tabla 3). Tal y como ocurre en la mayoría de las poblaciones occidentales¹⁸, fueron los no-dioxin-like PCBs 153 y 180 los más frecuentemente cuantificados en la población canaria (62'8 y 70'5%, respectivamente). Por el contrario, solo el 45% de las muestras presentaron residuos de algún DL-PCBs, siendo el más frecuentemente detectado el PCB 118 (más del 14% de las muestras).

Tabla 3. Niveles séricos de PCBs (ng/g grasa) en la población de las Islas Canarias.

<i>Congéneres</i>	<i>Concentración [Mediana (p5- p95)]</i>	<i>Detección (%)</i>
<i>M-PCBs</i>		
<i>PCB-28</i>	0'0 (0'0-1'1)	5'1
<i>PCB-52</i>	0'0 (0'0-0'0)	3'5
<i>PCB-101</i>	0'0 (0'0-7'1)	15'8
<i>PCB-118</i>	0'0 (0'0-20'8)	14'2
<i>PCB-138</i>	0'0 (0'0-132'6)	33'4
<i>PCB-153</i>	21'8 (0'0-111'1)	62'8
<i>PCB-180</i>	6'7 (0'0-36'3)	70'5
<i>DL-PCB (No-orto)</i>		
<i>PCB-77</i>	0'0 (0'0-0'0)	0'0
<i>PCB-81</i>	0'0 (0'0-0'0)	3'5
<i>PCB-126</i>	0'0 (0'0-0'0)	0'7
<i>PCB-169</i>	0'0 (0'0-0'0)	4'8
<i>DL-PCB (Mono-orto)</i>		

<i>PCB-105</i>	0'0 (0'0-0'0)	0'0
<i>PCB-114</i>	0'0 (0'0-0'0)	0'0
<i>PCB-118</i>	0'0 (0'0-20'7)	14'2
<i>PCB-123</i>	0'0 (0'0-0'0)	0'7
<i>PCB-156</i>	0'0 (0'0-9'9)	36'7
<i>PCB-157</i>	0'0 (0'0-0'0)	0'2
<i>PCB-167</i>	0'0 (0'0-7'5)	32'9
<i>PCB-189</i>	0'0 (0'0-0'0)	1'2
Σ M-PCBs	46'4 (0'0-264'8)	75'9
Σ DL-PCBs	0'0 (0'0-48'5)	45'8
Σ PCBs	48'2 (0'0-309'7)	76'1

p5: percentil 5; p95: percentil 95; Σ M-PCB: Suma de los PCBs marcadores de contaminación medidos (IUPAC # 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180); Σ DL-PCB: Suma de los dioxin-like PCBs medidos (IUPAC # 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 y 189); Σ PCBs: Suma de todos los congéneres de PCBs medidos.

El *p,p'*-DDE (principal metabolito del DDT) fue el compuesto que se detectó a concentraciones más elevadas (215'60 ng/g grasa en las muestras incluidas en el percentil 75) (tablas 2 y 4). Sin embargo, se ha de destacar que el DDT inalterado (prohibido en España desde finales de la década de 1970) se detectó aproximadamente en un 40% de las muestras analizadas pero a concentraciones mayores que el DDE (241'85 ng/g grasa en el percentil 75 para el *p,p'*-DDT). Por su parte, las concentraciones de los pesticidas no derivados del DDT presentes en las muestras de suero más contaminadas (percentil 75) fueron menores que las de los derivados del DDT (variando entre los 96 y 78 ng/g grasa del lindano y endrin, respectivamente, hasta los 10'5 ng/g grasa del dieldrin) (tabla 2). Estos niveles de dieldrin descritos en la población canaria (media = 6'69 y mediana = 0'00 ng/g grasa) son muy inferiores a los descritos en otras poblaciones occidentales. Por ejemplo, en mujeres danesas los niveles medios de este ciclodieno fueron de 38'41 ng/g grasa¹⁹ y en sujetos norteamericanos de 100 ng/g grasa²⁰, del mismo modo los valores de mediana descritos para la población neozelandesa fueron de 11 ng/g grasa²¹. Sin embargo, la situación es la inversa en el caso del lindano, los valores séricos de este pesticida son muy altos en la población canaria (mediana = 69'9 ng/g grasa) (tabla 2), cuando se compara con poblaciones como la sueca (valores de mediana de alrededor de 1 ng/g grasa para las mujeres y 2 ng/g grasa para los hombres)^{22,23}. Estos valores indican un patrón de uso muy diferente de estos pesticidas organoclorados en las Islas Canarias. En cualquier caso, los valores de mediana de la carga total de DDT (suma de los isómeros medidos) fue de 370 ng/g grasa (tablas 2 y 4), valor similar al descrito en otras poblaciones occidentales como la sueca, belga, estadounidense o

canadiense^{14,16,24}, aunque ha de tenerse en cuenta que la carga total de DDT alcanzó valores de 715 ng/g grasa en las muestras más contaminadas (aquellas incluidas en el percentil 75). Estos datos confirman que la mayoría de los habitantes del archipiélago canario, como los del resto del mundo, presentan algún tipo de residuo de pesticidas organoclorados, ya sean derivados o no del DDT, fundamentalmente del principal metabolito del DDT técnico, el *p,p'*-DDE^{24,25}. Este hecho se explica porque el *p,p'*-DDT (principal componente de la formulación comercial del DDT) es metabolizado en el medio ambiente de forma relativamente rápida a *p,p'*-DDE que es la forma más persistente y estable, mientras que la especie humana tiene escasa capacidad para metabolizar el DDT²⁶. Por ello, podemos considerar que el *p,p'*-DDE presente en una población procede fundamentalmente del medio ambiente y, sobre todo, de los alimentos²⁵. Aunque no existe ningún modo de saber cuánto *p,p'*-DDE presente en suero procede de la exposición directa a DDT y cuánto procede de la ingestión de *p,p'*-DDE procedente de los alimentos, se considera que este metabolito es un "testigo" de la exposición pasada a DDT técnico. En un intento de diferenciar la exposición "histórica" de la actual se emplea el cociente DDT/DDE¹⁶. De este modo la relación entre los niveles de este metabolito y el compuesto inalterado (cociente DDT/DDE) es el parámetro que se emplea para evaluar la proximidad y persistencia temporal de la exposición a DDT. Así, cocientes mayores de 1 indican una exposición reciente (ya sea ambiental y/o ocupacional) y que persiste en el momento del estudio, mientras que valores menores de 1 indican una exposición pasada al DDT técnico. En nuestros trabajos encontramos que, en su conjunto, la población canaria presenta unos niveles elevados del cociente DDT/DDE (alrededor de 0'95), y casi 1 de cada 4 de los individuos estudiados (28%) mostró valores superiores a 1 (tabla 4).

Tabla 4. Factores sociogeográficos capaces de modular la concentración^a sérica (ng/g grasa) de DDT y derivados en la población canaria estudiada.

Muestras	N (%)	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	Carga Total de DDT	DDT/DDE
Total	682 (100'0)	117'47 (68'20-	31'24	0'00 (0'00-	370'00 (129'00-	0'00 (0'00-
Género						
<i>Hombre</i>	302 (44'3)	96'09 (61'10-	30'06	0'00 (0'00-	344'00 (116'40-	0'00 (0'00-
<i>Mujer</i>	380 (55'7)	131'53 (78'30-	32'18	0'00 (0'00-	389'80 (134'70-	0'00 (0'00-
Edad						
<18	149 (21'8)	65'10 (0'00-93'30)	35'53	0'00 (0'00-	215'90 (74'30-	0'00 (0'00-0'00)
18-34	139 (20'4)	90'80 (60'29-	43'97	0'00 (0'00-	282'20 (84'81-	0'00 (0'00-
35-49	167 (24'5)	134'40 (83'53-	36'14	0'00 (0'00-	390'00 (161'80-	0'00 (0'00-
50-64	147 (21'6)	177'40 (120'30-	15'53	0'00 (0'00-	474'50 (210'60-	0'00 (0'00-
65-75	80 (11'7)	223'70 (128'30-	19'66	0'00 (0'00-	511'00 (227'90-	0'00 (0'00-73'38)
Hábitat						
<i>Rural</i>	309 (45'3)	109'81 (63'70-	33'62	0'00 (0'00-	263'30 (94'40-	0'00 (0'00-0'00)
<i>Semirur</i>	187 (27'4)	126'37 (78'90-	42'01	0'00 (0'00-	345'40 (160'50-	0'00 (0'00-
<i>Urbano</i>	186 (27'3)	119'91 (64'70-	16'56	195'64 (0'00-	541'90 (177'70-	78'41 (0'00-

^a Valores de mediana y percentiles 25 y 75, o media y DS si los valores de mediana y percentiles fueran 0'0; * ($p < 0'05$); ** ($p < 0'01$); **t (p de tendencia $< 0'01$).

Además ha de resaltarse el hecho de que la población de las dos islas capitalinas (Gran Canaria y Tenerife) mostró una proporción muy elevada de sujetos con índices mayores que 1 (50% en el caso de Gran Canaria y 38% en el caso de Tenerife). Estos resultados parecen indicar que aún persiste una fuente activa de DDT técnico en las Islas, especialmente en Gran Canaria. Estos valores son extremadamente altos y sólo se describen en países donde aún se emplea el DDT (ya sea para el control de vectores de enfermedades o en la agricultura) como, por ejemplo, Tanzania o México¹⁶.

La contaminación por compuestos clorados de origen industrial (PCBs) en la población estudiada fue cuantitativamente mucho menos relevante: los niveles séricos de los PCBs presentados por los habitantes de las Islas Canarias fueron bajos y bastante menores a los descritos en otras poblaciones occidentales, tanto de la España peninsular como de Europa o Norteamérica¹³. Así, los máximos valores de mediana los presentaron los no-dioxin-like PCBs 153 y 180 (21'8 y 6'7 ng/g grasa, respectivamente), mientras que el resto de congéneres cuantificados presentaron niveles de mediana de 0'0 ng/g grasa (tablas 3 y 6).

3.2 Factores que influyen en los niveles de contaminación por COPs en la población canaria

Debido a las características de estos compuestos, la edad parece ser el factor más determinante del nivel de contaminación por COPs²⁷. Los incrementos de los niveles séricos de COPs con la edad se podrían explicar por una exposición directa a los mismos antes de la prohibición en las personas de más edad. Sin embargo, el incremento de la edad media de la población occidental puede también estar influyendo porque los procesos de biotransformación y eliminación disminuyen y son menos efectivos con los años²¹. Así, la mayoría de los estudios publicados demuestran la existencia de una asociación positiva entre los niveles de derivados del DDT y la edad²⁴. Nuestros resultados confirman esa asociación, así los niveles de *p,p'*-DDE y la carga total de DDT se incrementan a medida que aumenta la edad (tabla 4) y, como era de esperar, los individuos nacidos antes de la prohibición oficial del DDT presentaron niveles más bajos de *p,p'*-DDE y carga total de DDT que los individuos nacidos antes de la década de 1970 (edad ≥ 20). Especial mención, merece el hecho de que las mujeres de mayor edad presentaron niveles más altos de metabolitos del DDT (*p,p'*-DDE), mientras que las mujeres más jóvenes presentaron niveles más altos del DDT técnico (*p,p'*-DDT). Por el contrario, como se muestra en la tabla 5, todos los pesticidas organoclorados no derivados del DDT, con la excepción de la endrin, mostraron una relación inversa con la edad, es decir, disminuían con la edad (tabla 5). Así, los niveles de pesticidas ciclodienos y lindano en sujetos nacidos antes de su prohibición (en los años finales de la década de 1970) mostraron niveles entre un 30 y un 40% inferiores a los nacidos posteriormente (excepto en el caso del endrin); además mientras que en la población de más edad uno de cada dos sujetos mostraba niveles indetectables de lindano, en los sujetos más jóvenes sólo uno de cada tres mostraba niveles indetectables de este isómero del hexaclorociclohexano (tabla 5).

Tabla 5. Factores sociogeográficos capaces de modular la concentración^a sérica (ng/g grasa) de Ciclodienos en la población canaria estudiada.

Muestras	N (%)	Lindano	Aldrin	Dieldrin	Endrin
Género					
<i>Hombre</i>	302 (44'3)	73'07 (0'0-99'8)	54'3 (0'0-72'8)	0'0 (0'0-12'6)	33'1 (0'0-73'7)
<i>Mujer</i>	380 (55'7)	69'1 (0'0-93'1)	54'5 (0'0-72'2)	0'0 (0'0-6'7)	36'1 (0'0-82'6)
Edad					
<i><18</i>	149 (21'8)	91'2 (0'0-111'0)	68'1 (0'0-82'5)	7'7 (12'8)	41'2 (0'0-80'7)
<i>18-34</i>	139 (20'4)	83'0 (0'0-103'0)	64'3 (0'0-76'3)	8'1 (14'5)	36'2 (10'2-93'5)
<i>35-49</i>	167 (24'5)	69'4 (0'0-92'4)	53'9 (0'0-69'9)	6'2 (13'1)	34'8 (0'0-76'4)
<i>50-64</i>	147 (21'6)	50'8 (0'0-78'4)	46'2 (0'0-61'5)	6'1 (14'0)	28'8 (0'0-68'2)
<i>65-75</i>	80 (11'7)	56'1 (0'0-77'8)**†	48'4 (0'0-58'7)**†	4'6 (12'7)**†	34'9 (1'9-82'0)
Hábitat					

<i>Rural</i>	309 (45'3)	78'3 (0'0-102'0)	57'7 (0'0-74'6)	5'5 (12'6)	43'7 (15'1-88'3)**
<i>Semirural</i>	187 (27'4)	73'2 (0'0-97'6)	61'7 (0'0-74'8)	6'7 (15'3)	24'8 (0'0-56'4)
<i>Urbano</i>	186 (27'3)	0'0 (0'0-77'0)** ^t	35'0 (0'0-62'4)**	8'5 (127)** ^t	27'3 (0'0-260'9)

^a Valores de mediana y percentiles 25 y 75, o media y DS si los valores de mediana y percentiles fueran 0'0; ** ($p < 0.01$); **^t

Con respecto a los niveles de contaminación por PCBs, la edad parece ser uno de los factores más influyentes en los niveles de contaminación por estos contaminantes clorados de origen industrial para la población del archipiélago canario¹³, tal y como ocurría en el caso de los pesticidas organoclorados. En nuestro estudio fue evidente una correlación positiva entre la edad y los niveles séricos de PCBs (tabla 6). Estos resultados coinciden con lo descrito en otras poblaciones españolas y europeas²⁸.

Diversos autores han descrito la importante influencia que el género parece ejercer en los niveles séricos de COPs, especialmente en el caso de los pesticidas organoclorados, con niveles mayores en las mujeres que en los hombres en el caso de los pesticidas organoclorados²⁹ y niveles mayores en los hombres que en las mujeres en el caso de los PCBs³⁰. Este patrón se confirmó en la población canaria en el caso de los pesticidas derivados del DDT: las mujeres presentaron niveles más elevados de *p,p'*-DDE que los hombres (tabla 4). Aunque esta tendencia se mantiene en todas las islas, fueron las mujeres de edad superior a 20 años de la isla de Gran Canaria las que presentaron los niveles más altos de *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDE y carga total de DDT de todo el archipiélago, llamando la atención que aproximadamente la cuarta parte de estas mujeres presentaron valores séricos de carga total de DDT de unos 1.000 ng/g grasa.

Tabla 6. Factores sociogeográficos capaces de modular la concentración sérica (ng/g grasa) de PCBs en la población canaria estudiada.

Muestras	ΣPCBs Mediana (p5-p95)	ΣM-PCBs Mediana (p5-p95)	ΣDL-PCBs Mediana (p5-p95)
Total	48'2 (0'0-309'7)	46'4 (0'0-264'8)	0'0 (0'0-48'5)
Género			
<i>Hombre</i>	42'9 (0'0-377'2)	40'0 (0'0-327'9)	0'0 (0'0-55'1)
<i>Mujer</i>	51'7 (0'0-261'4)	48'4 (0'0-248'8)	0'0 (0'0-42'9)
Edad			
<20	0'0 (0'0-79'5)	0'0 (0'0-74'7)	0'0 (0'0-0'0)
20-34	48'1 (0'0-247'2)	46'6 (0'0-207'7)	0'0 (0'0-30'1)
35-50	74'8 (0'0-297'7)	68'8 (0'0-264'3)	3'4 (0'0-41'3)
51-65	85'0 (0'0-444'2)	75'6 (0'0-376'3)	4'1 (0'0-75'9)
>65	96'3 (0'0-648'3)	86'1 (0'0-487'6)	7'3 (0'0-113'3)

Hábitat

<i>Rural</i>	33'8 (0'0-219'9)	32'9 (0'0-196'0)	0'0 (0'0-28'9)
<i>Semirural</i>	62'9 (0'0-379'7)	60'2 (0'0-337'1)	1'3 (0'0-46'2)
<i>Urbano</i>	60'8 (0'0-423'5)	55'3 (0'0-374'6)	3'3 (0'0-93'7)

p5: percentil 5; p95: percentil 95; Σ PCBs: Suma de todos los congéneres de PCBs medidos; Σ M-PCB: Suma de los PCBs marcadores de contaminación medidos (IUPAC # 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180); Σ DL-PCB: Suma de los dioxin-like PCBs medidos (IUPAC # 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 y 189).

Aunque en nuestra población no encontramos diferencias entre sexos en el cociente DDT/DDE, debe resaltarse el hecho de que un 25% de las mujeres mayores de 20 años de la isla de Gran Canaria presentaron valores muy elevados de este cociente ($DDT/DDE \approx 2$) y que este valor tan elevado era especialmente llamativo en los grupos de edad más jóvenes. A diferencia de lo descrito para los pesticidas o metabolitos relacionados con el DDT, no existieron diferencias de niveles de pesticidas organoclorados ciclodienos o lindano entre ambos sexos (tabla 5). En lo relativo a la influencia del género en los niveles de PCBs, aunque parece existir cierto dimorfismo con los hombres presentando mayores niveles que las mujeres¹³, no existe una explicación clara para este hecho. Nuestro trabajo pone de manifiesto que en la población canaria los niveles de contaminación por PCBs son similares en hombres y mujeres (tabla 6). La ausencia de diferencias en niveles de PCBs entre géneros ha sido descrita en otras poblaciones europeas y de la España continental²⁸.

El hábitat (rural, semiurbano o urbano), muy relacionado en nuestra población con la isla de origen, parece ser un factor relevante en cuanto a los niveles de residuos de COPs. En la población canaria, los sujetos procedentes de zonas semiurbanas (10.000-100.000 habitantes) presentaron niveles más altos de metabolitos del DDT (p,p' -DDE y p,p' -DDD), mientras que los sujetos procedentes de áreas urbanas mostraron los mayores niveles de contaminación por dieldrin y los menores niveles de lindano y aldrin (tablas 4 y 5). La población rural, por contra, mostró los mayores niveles de contaminación por endrin (tabla 5). Una hipotética explicación para estos resultados podría venir dada por el hecho de que las zonas más extensas de cultivo intensivo bajo plástico (invernaderos) están situadas en poblaciones de unos 10.000-100.000 habitantes (especialmente de las islas de Gran Canaria y Tenerife) por lo que prácticas agrícolas pasadas, con uso masivo del insecticida DDT, podrían estar relacionadas con elevados niveles ambientales de DDE y, como consecuencia, con los altos niveles séricos del principal metabolito del DDT descritos en los sujetos procedentes de áreas semiurbanas. Ha de mencionarse que los sujetos procedentes de áreas urbanas presentaron niveles más altos del DDT técnico sin metabolizar (p,p' -DDT), de la carga total de DDT y de dieldrin (tablas 4 y 5). Este dato a su vez conlleva que, respecto al cociente DDT/DDE, el conjunto de la población canaria urbana

muestre valores más altos de este cociente que la no urbana (tabla 4). Es posible que los alimentos como vehículo de residuos de COPs, puedan estar influyendo en estos resultados. En este sentido se han de tener en cuenta los resultados de ENCA indicando que los habitantes de áreas urbanas de Canarias presentan una elevada ingesta de productos de origen animal y productos lácteos^{9,10}. En muchos casos, estos alimentos son importados de zonas en las que aún está permitido el uso del DDT y otros pesticidas organoclorados. Como ya se ha dicho la presencia de residuos de pesticidas en el medio ambiente constituyen las principales vías de aporte de estos contaminantes al ser humano. De este modo es posible que las poblaciones rurales puedan estar más expuestas a fuentes medioambientales (aguas, suelos) de pesticidas empleados en tratamientos agrícolas que las poblaciones urbanas. Se ha de mencionar aquí que es frecuente detectar residuos de dieldrin y DDE y, aunque menos frecuentemente, de aldrin y DDT, en suelos, aguas (subterráneas, superficiales) e, incluso, en partículas aéreas¹⁷. Esta potencial contaminación ambiental local explicaría el porqué los habitantes de áreas rurales presentaron niveles más altos de aldrin, endrin, y carga total de ciclodienos que los de áreas urbanas. Por el contrario, tradicionalmente, se han descrito niveles más altos de PCBs en los habitantes de áreas urbanas. Esta observación también se produce en la población canaria en la cual los habitantes de zonas urbanas presentaron niveles más elevados de Σ PCBs y Σ M-PCBs, que los habitantes de zonas rurales (tabla 6). El hecho de que las pocas zonas industriales, potencialmente contaminantes, estén situadas en las zonas urbanas de las islas podría explicar este patrón de contaminación.

En resumen, este estudio evalúa el grado de contaminación por COPs que presenta la población del Archipiélago canario. Dos elementos dan especial relevancia a este trabajo, en primer lugar el hecho de que se trate de un estudio realizado en una muestra representativa de la población general de estas islas y no en algún subgrupo poblacional especialmente expuesto, y, en segundo lugar, la condición de archipiélago de la región estudiada. La condición insular de esta población la hace ser una población relativamente aislada y poco expuesta a fuentes de contaminación industrial (debido a que la actividad económica fundamental de las islas es el turismo). De nuestro trabajo podemos concluir que la población canaria presenta un patrón de contaminación química muy específico caracterizado por elevados niveles de contaminación por pesticidas organoclorados (de especial relevancia los altos niveles de DDT técnico, endrin y lindano) y bajos niveles de PCBs. Especialmente preocupante son los altos niveles de derivados del DDT presentes en la población femenina de estas islas y el hecho de que la población joven del archipiélago presente niveles séricos muy elevados de lindano, y otros pesticidas organoclorados no derivados del DDT. Estos resultados parecen indicar que, por un lado, el medio ambiente de las Islas, por sus especiales características geológicas y climáticas, está muy contaminado por estas sustancias, y, por otro que existen fuentes alimentarias potencialmente

*Luis Domínguez-Boada, Manuel Zumbado Peña, Maira Almeida-González, Luis Henríquez-Hernández, Lluís Serra-Majem,
Eva E. Álvarez-León y Octavio P. Luzardo*

contaminadas por este tipo de sustancias y que, por razones de hábitos dietéticos, resultan de especial relevancia para esta población.

4. REFERENCIAS

1. Colborn T, Vom Saal FS, Soto AM. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ Health Perspect* 1993;101:378-84.
2. Karlaganis G, Marioni R, Sieber I, Weber A. The elaboration of the 'Stockholm convention' on persistent organic pollutants (POPs): a negotiation process fraught with obstacles and opportunities. *Environ Sci Pollut Res Int* 2001;8:216-21.
3. Gray JS. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Mar Pollut Bull* 2002;45:46-52.
4. Luzardo OP, Mahtani V, Troyano JM, Alvarez de la Rosa M, Padilla-Pérez AI, Zumbado M, Almeida M, Burillo-Putze G, Boada C, Boada LD. Determinants of organochlorine levels detectable in the amniotic fluid of women from Tenerife Island (Canary Islands, Spain). *Environ Res* 2009;109:607-13.
5. Olea N, Olea-Serrano F, Lardelli-Claret P, Rivas A, Barba-Navarro A. Inadvertent exposure to xenoestrogens in children. *Toxicol Ind Health* 1999;15:151-58.
6. United Nations Environment Programme. Stockholm convention on persistent organic pollutants. 2001a, Disponible en: http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf
7. United Nations Environment Programme. Stockholm convention on persistent organic pollutants: status of ratification. 2001b, Disponible en: <http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatification/tabid/252/language/es-CO/Default.aspx>
8. United Nations Environment Programme. Stockholm convention on persistent organic pollutants; the new 9 substances under the Stockholm convention. 2001c, Disponible en: <http://chm.pops.int/Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx>
9. Serra-Majem LI, Ribas-Barba L, Armas Navarro A, Álvarez León E, Sierra A, Equipo de Investigación de ENCA. Ingesta de energía y nutrientes y riesgo de ingestas inadecuadas en Canarias (1997-98). *Arch Latinoam Nutr* 2000a;50(suppl 1):7-22.
10. Serra Majem LI, Armas Navarro A, Ribas Barba L. Consumo de alimentos y fuentes de energía y nutrientes en Canarias (1997-98) *Arch Latinoam Nutr* 2000b;50(suppl 1):23-33.
11. Zumbado M, Goethals M, Alvarez-León EE, Luzardo OP, Cabrera F, Serra-Majem L, Domínguez-Boada L. Inadvertent exposure to organochlorine pesticides DDT and derivatives in people from the Canary Islands (Spain). *Sci Total Environ* 2005;339:49-62.
12. Luzardo OP, Goethals M, Zumbado M, Alvarez-León EE, Cabrera F, Serra-Majem L, Boada LD. Increasing serum levels of non-DDT-derivative organochlorine pesticides in the younger population of the Canary Islands (Spain). *Sci Total Environ* 2006;367:129-38.
13. Henríquez-Hernández LA, Luzardo OP, Almeida-González M, Alvarez-León EE, Serra-Majem L, Zumbado M, Boada LD. Background levels of polychlorinated biphenyls in the population of the Canary Islands (Spain). *Environ Res* 2011;111:10-6.

14. Koppen G, Covaci A, Van-Cleuvenbergen, Schepens P, Winneke G, Nelen V, van Larebeke N, Vlietinck R, Schoeters G. Persistent organochlorine pollutants in human serum of 50-65 year-old women in the Flanders Environmental and Health Study (FLEHS). Part 1: concentrations and regional differences. *Chemosphere* 2002;48:811-25.
15. Phillips DL, Pirkle JL, Burse VW, Bernert JT Jr., Henderson LO, Needham LL. Chlorinated hydrocarbon levels in human serum. Effects of fasting and feeding. *Arch Environ Contam Toxicol* 1989;18:495-500.
16. Jaga K, Dharmani Ch. Global Surveillance of DDT and DDE levels in human tissues. *Int J Occup Environ Health* 2003;16:7-20.
17. Botella B, Crespo J, Rivas A, Cerrillo I, Olea-Serrano MF, Olea N. Exposure of women to organochlorine pesticides in Southern Spain. *Environ Res* 2004;96:34-40.
18. Kalantzi OI, Geens T, Covaci A, Siskos PA. Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other persistent organic pollutants in human serum from Greece. *Environ Int* 2011;37:349-53.
19. Hoyer AP, Jorgensen T, Brock JW, Grandjean P. Organochlorine exposure and breast cancer survival. *J Clin Epidemiol* 2000;53:323-30.
20. Cantor KP, Strickland PT, Brock JW, Bush D, Helzlsouer K, Needham LL, Zahm SH, Comstock GW, Rothman N. Risk of non-Hodgkin's lymphoma and prediagnostic serum organochlorines: beta-hexachlorocyclohexane, chlordane/heptachlor-related compounds, dieldrin and hexachlorobenzene. *Environ Health Perspect* 2003;111:179-83.
21. Bates MN, Buckland SJ, Garret N, Caudill SP, Ellis H. Methodological aspects of a national population-based study of persistent organochlorine compounds in serum. *Chemosphere* 2005;58:943-51.
22. Weiderpass E, Adami H-O, Baron JA, Wicklund-Glynn A, Aune M, Atuma S, Persson I. Organochlorines and endometrial cancer risk. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* 2000;9:487-93.
23. Glynn AW, Wolk A, Aune M, Atuma S, Zettermark S, Maehle-Schmid M, Darnerud PO, Becker W, Vessby B, Adami H-O. Serum concentrations of organochlorines in men: a search for markers of exposure. *Sci Total Environ* 2000;263:197-208.
24. Glynn AW, Granath F, Aune M, Atuma S, Darnerud PO, Bjerselius R, Vainio H, Weiderpass E. Organochlorines in Swedish women: determinants in serum concentrations. *Environ Health Perspect* 2003;111:349-55.
25. Snedeker S. Pesticides and breast cancer risk: a review of DDT, DDE and dieldrin. *Environ Health Perspect* 2001;109 (suppl 1):35-47.
26. Safe S. Dietary and environmental estrogens and antiestrogens and their possible role in human disease. *Environ Sci Pollut Res* 1994;1:29-33.

27. Schaeffer DJ, Dellinger JA, Needham LL, Hansen LG. Serum PCB profiles in Native Americans from Wisconsin based on region, diet, age, and gender: Implications for epidemiology studies. *Sci Total Environ* 2006;357:74-87.
28. Zubero MB, Ibarluzea JM, Aurrekoetxea JJ, Rivera J, Parera J, Abad E, Goñi F, López R, Etxeandia A, Rodríguez C, Sáenz JR. Serum levels of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans and PCBs in the general population living near an urban waste treatment plant in Biscay, Basque Country. *Chemosphere* 2009;76:784-91.
29. Charlier CJ, Plomteux GJ. Determination of organochlorine pesticide residues in the blood of healthy individuals. *Clin Chem Lab Med* 2002;40:361-64.
30. Park H, Lee SJ, Kang JH, Chang YS. Congener-specific approach to human PCB concentrations by serum analysis. *Chemosphere* 2007;68:1699-706.