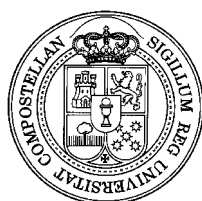


UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTAD DE FARMACIA

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología

Área de Nutrición y Bromatología



**NIVELES DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS,
POLICLOROBIFENILOS (PCBs) y POLICLOROTERFENILOS
(PCTs) EN AVES RAPACES Y SUS IMPLICACIONES EN EL
ECOSISTEMA.**

TERESA DE JESÚS LÓPEZ Y LÓPEZ-LEITÓN

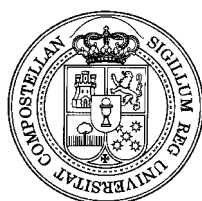
1999

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTAD DE FARMACIA

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología

Área de Nutrición y Bromatología



**NIVELES DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS,
POLICLOROBIFENILOS (PCBs) y POLICLOROTERFENILOS
(PCTs) EN AVES RAPACES Y SUS IMPLICACIONES EN EL
ECOSISTEMA.**

Memoria presentada por Teresa de Jesús López y López-Leitón en la Universidad de Santiago de Compostela para optar al Grado de Doctor.

Santiago de Compostela, 1999

M^a Asunción Lage Yusty, Catedrática de Nutrición y Bromatología, **Jesús Simal Lozano**, Catedrático de Análisis Químico Aplicado, Bromatología y Toxicología y **M^a Elena Álvarez Piñeiro**, Doctora en Farmacia

AUTORIZAN: a Teresa de Jesús López y López-Leitón a presentar el trabajo, realizado bajo su dirección en los Laboratorios de Bromatología de la Facultad de Farmacia, titulado "Niveles de Hidrocarburos Alifáticos, Policlorobifenilos (PCBs) y Policloroterfenilos (PCTs) en Aves Rapaces y sus Implicaciones en el Ecosistema" para optar al Grado de Doctor en Farmacia.

Y para que así conste, se expide la presente en Santiago de Compostela, a

Fdo. M.A. Lage Yusty

J. Simal Lozano

M. E. Álvarez Piñeiro

Deseo expresar mi agradecimiento:

A los directores de este trabajo, Dra. Dña. M^a Asunción Lage Yusty, Dr. D. Jesús Simal Lozano y Dra. Dña. M^a Elena Álvarez Piñeiro, por la orientación y el apoyo prestados para la realización del mismo.

A todos los profesores y compañeros del Laboratorio de Bromatología, especialmente a la Dra. Dña. Susana Carril González-Barros, Dña. Susana González Amigo y Dña. Elena Sandomingo López por su ayuda y cordial ambiente de trabajo que en todo momento me han proporcionado.

Al Laboratorio de Parasitología del Instituto de Investigación y Análisis Alimentarios y en especial al Prof. Dr. D. Manuel Sanmartín Durán por habernos suministrado las muestras objeto de este estudio.

A la Consellería de Educación y Ordenación Universitaria de la Xunta de Galicia por la financiación del proyecto "Estudio de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), policlorobifenilos (PCBs) y policloroterfenilos (PCTs) en aves rapaces y sus implicaciones en el ecosistema", que ha permitido la realización de este estudio.

Y, por último a todos aquellos que, de una forma u otra, han colaborado no sólo en la realización de este trabajo, sino en mi formación científica en general.



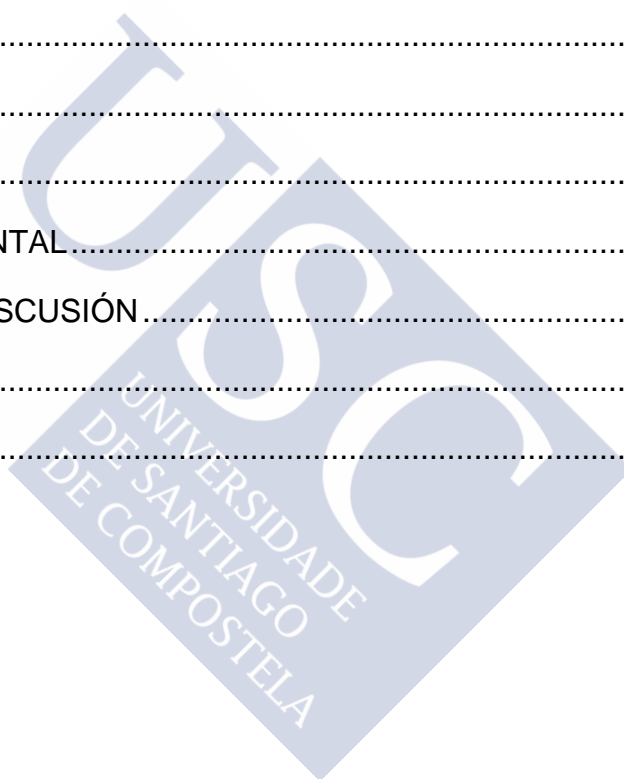
A mis padres



ÍNDICE GENERAL

INDICE GENERAL

| | |
|-----------------------------|------|
| AGRADECIMIENTOS | |
| INDICE GENERAL | I |
| INDICE | II |
| INDICE DE TABLAS..... | V |
| INDICE DE FIGURAS | VIII |
| ABREVIATURAS..... | XIV |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| ANTECEDENTES | 50 |
| OBJETIVO..... | 74 |
| PARTE EXPERIMENTAL..... | 75 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 90 |
| CONCLUSIONES..... | 145 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 148 |





INDICE

INDICE

INTRODUCCIÓN

CARACTERÍSTICAS DE LAS ESPECIES DE AVES RAPACES ESTUDIADAS.....2

RATONERO COMÚN. *Buteo buteo* L2

 IDENTIFICACIÓN2

 HÁBITAT3

 NIDIFICACIÓN.....3

LECHUZA COMÚN. *Tyto alba* Scop.4

 IDENTIFICACIÓN4

 HÁBITAT5

 NIDIFICACIÓN.....5

CÁRABO COMÚN. *Strix aluco* L5

 IDENTIFICACIÓN5

 HÁBITAT6

 NIDIFICACIÓN.....6

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS.....7

 OTRAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS26

 ETIOLOGÍA.....26

 TOXICOLOGÍA28

POLICLOROBIFENILOS.....29

 OTRAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS32

 ETIOLOGÍA.....33

 TOXICOLOGÍA35

POLICLOROTERFENILOS38

 ETIOLOGÍA.....39

 TOXICOLOGÍA40

EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS41

LEGISLACIÓN ESPAÑOLA RELATIVA A AVES RAPACES44

| | |
|---|----|
| REAL DECRETO 439/1990 DE 30 DE MARZO, POR EL QUE SE REGULA EL CATÁLOGO NACIONAL DE ESPECIES AMENAZADAS..... | 44 |
| LEGISLACIÓN EUROPEA RELATIVA A PCBs y PCTs..... | 45 |
| 1. DIRECTIVA 75/439/CEE RELATIVA A LA GESTIÓN DE LOS ACEITES USADOS..... | 45 |
| 2. DIRECTIVA 75/442/CEE modificada por la DIRECTIVA 91/156/CEE..... | 45 |
| 3. DIRECTIVA 91/689/CEE RELATIVA A LOS RESIDUOS PELIGROSOS..... | 46 |
| 4. DIRECTIVA 94/67/CE RELATIVA A LA INCINERACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS..... | 46 |
| 5. DIRECTIVA 96/59/CE RELATIVA A LA ELIMINACIÓN DE LOS POLICLOROBIFENILOS Y DE LOS POLICLOROTERFENILOS (PCB/PCT)..... | 47 |
| LEGISLACIÓN ESPAÑOLA SOBRE LOS RESIDUOS TÓXICOS Y PELIGROSOS..... | 49 |
| REAL DECRETO 833/1988..... | 49 |
| ANTECEDENTES | |
| ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS..... | 50 |
| ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE PCBs y PCTs..... | 54 |
| OBJETIVO | 74 |
| PARTE EXPERIMENTAL | |
| 1. MATERIAL y APARATOS:..... | 75 |
| 2. REACTIVOS..... | 76 |
| 3. MUESTRAS..... | 77 |
| 4. DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD..... | 79 |
| 5. DETERMINACIÓN DE LA GRASA..... | 80 |

| | |
|---|-----|
| 6. EXTRACCIÓN DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS, PCBs y PCTs | 80 |
| 7. PURIFICACIÓN | 82 |
| 8. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO | 83 |
| CONDICIONES ANALÍTICAS | 83 |
| IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS, PCBs Y PCTs..... | 84 |
| PRECISIÓN DE LA TÉCNICA DE INYECCIÓN..... | 87 |
| CALIBRACIÓN DE LOS DETECTORES | 87 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | |
| METODOLOGÍA | 90 |
| HUMEDAD Y GRASA | 90 |
| EXTRACCIÓN..... | 93 |
| PURIFICACIÓN | 98 |
| ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO | 99 |
| COLUMNA Y DETECTORES | 99 |
| LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN | 100 |
| RECUPERACIÓN Y PRECISIÓN DEL MÉTODO | 100 |
| HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS | 104 |
| POLICLOROBIFENILOS Y POLICLOROTERFENILOS | 126 |
| RESULTADOS GLOBALES | 142 |
| CONCLUSIONES | 145 |
| 1. CON RELACIÓN AL MÉTODO..... | 145 |
| 2. CON RELACIÓN A LOS RESULTADOS | 145 |
| BIBLIOGRAFÍA | 148 |



INDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabla I: | Principales fracciones de la destilación del petróleo y principales aplicaciones | 27 |
| Tabla II: | Características de las muestras analizadas cromatográficamente..... | 78 |
| Tabla III: | Características de las muestras sometidas a análisis de humedad y grasa | 79 |
| Tabla IV: | Precisión de la técnica de inyección de hidrocarburos alifáticos | 87 |
| Tabla V: | Precisión de la técnica de inyección de PCBs y PCTs..... | 87 |
| Tabla VI: | Coeficientes de correlación de las rectas de calibrado de los hidrocarburos..... | 87 |
| Tabla VII: | Coeficientes de correlación de las rectas de calibrado de PCBs y PCTs | 88 |
| Tabla VIII: | Estadística de humedad y grasa | 91 |
| Tabla IX: | Valores medios (%) de humedad y grasa en función de la víscera..... | 91 |
| Tabla X: | Valores medios (%) de humedad y grasa en función del sexo..... | 92 |
| Tabla XI: | Valores medios (%) de humedad y grasa en función de la especie | 92 |
| Tabla XII: | Condiciones ensayadas en el SFE para realizar la extracción..... | 96 |
| Tabla XIII: | RSD y % de recuperación obtenidas al someter por sextuplicado al procedimiento experimental una muestra de alúmina sobrecargada con los analitos investigados | 98 |
| Tabla XIV: | Límites de detección y cuantificación de los hidrocarburos alifáticos | 100 |
| Tabla XV: | Límites de detección y cuantificación de PCBs y PCTs | 100 |
| Tabla XVI: | RSD % y % de recuperación obtenidas al someter por sextuplicado al procedimiento experimental una muestra de hígado de pollo sobrecargada con los analitos investigados | 101 |
| Tabla XVII: | Tiempos de retención de los hidrocarburos alifáticos en cromatografía de gases-detector de ionización de llama | 103 |

| | | |
|---------------|---|-----|
| Tabla XVIII: | Resultados de hidrocarburos alifáticos (mg/kg sss) en muestras de ratonero (Ra) | 105 |
| Tabla XIX: | Resultados de hidrocarburos alifáticos (mg/kg sss) en muestras de lechuga (Le)..... | 106 |
| Tabla XX: | Resultados de hidrocarburos alifáticos en muestras (mg/kg sss) de cábaro (Ca)..... | 107 |
| Tabla XXI: | Estadística de hidrocarburos alifáticos en las muestras de ratonero sin diferenciar el tipo de víscera..... | 107 |
| Tabla XXII: | Estadística de hidrocarburos alifáticos en las muestras de lechuga sin diferenciar el tipo de víscera..... | 108 |
| Tabla XXIII: | Estadística de hidrocarburos alifáticos en las muestras de cábaro sin diferenciar el tipo de víscera | 108 |
| Tabla XXIV: | Estadística de hidrocarburos alifáticos en todas las muestras sin diferenciar el tipo de víscera | 109 |
| Tabla XXV: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos en vísceras de ratonero..... | 110 |
| Tabla XXVI: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos en vísceras de lechuga..... | 110 |
| Tabla XXVII: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos en vísceras de cábaro | 111 |
| Tabla XXVIII: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos en ratonero, lechuga y cábaro según la edad..... | 112 |
| Tabla XXIX: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos en ratonero según la provincia | 114 |
| Tabla XXX: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos en lechuga según la provincia | 115 |
| Tabla XXXI: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos en cábaro según la provincia | 116 |
| Tabla XXXII: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos en ratonero, lechuga y cábaro según el sexo | 117 |
| Tabla XXXIII: | Tiempos de retención de PCBs y PCTs en cromatografía de gases-detector de captura de electrones | 126 |
| Tabla XXXIV: | Resultados de PCBs y PCTs (mg/kg sss) en muestras de ratonero..... | 128 |

| | | |
|----------------|--|-----|
| Tabla XXXV: | Resultados de PCBs y PCTs (mg/kg sss) en muestras de lechuza..... | 129 |
| Tabla XXXVI: | Resultados de PCBs y PCTs(mg/kg sss) en muestras de cárabo | 130 |
| Tabla XXXVII: | Estadística de PCBs y PCTs en muestras de ratonero sin diferenciar el tipo de víscera..... | 130 |
| Tabla XXXVIII: | Estadística de PCBs y PCTs en muestras de lechuza sin diferenciar el tipo de víscera..... | 131 |
| Tabla XXXIX: | Estadística de PCBs y PCTs en muestras de cárabo sin diferenciar el tipo de víscera..... | 131 |
| Tabla XL: | Estadística de PCBs y PCTs en todas las muestras sin diferenciar el tipo de víscera..... | 132 |
| Tabla XLI: | Valores medios de PCBs y PCTs en vísceras de ratonero..... | 132 |
| Tabla XLII: | Valores medios de PCBs y PCTs en vísceras de lechuza..... | 133 |
| Tabla XLIII: | Valores medios de PCBs y PCTs en vísceras de cárabo | 134 |
| Tabla XLIV: | Valores medios de PCBs y PCTs en ratonero, lechuza y cárabo según la edad..... | 135 |
| Tabla XLV: | Valores medios de PCBs y PCTs en ratonero según la provincia..... | 137 |
| Tabla XLVI: | Valores medios de PCBs y PCTs en lechuza según la provincia..... | 138 |
| Tabla XLVII: | Valores medios de PCBs y PCTs en cárabo según la provincia..... | 139 |
| Tabla XLVIII: | Valores medios de PCBs y PCTs en ratonero, lechuza y cárabo según el sexo | 139 |
| Tabla IL: | Valores medios de hidrocarburos, PCBs y PCTs en vísceras de todas las muestras..... | 143 |
| Tabla L: | Valores de PCBs en aves encontrados por otros investigadores..... | 144 |



ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Ratonero común | 3 |
| Figura 2: Lechuza común | 4 |
| Figura 3: Cáرابو común | 6 |
| Figura 4: Estructura y propiedades físico-químicas del pristano | 7 |
| Figura 5: Espectro de masas del pristano | 9 |
| Figura 6: Espectro de infrarrojo del pristano | 9 |
| Figura 7: Estructura y propiedades físico-químicas del C ₁₈ | 10 |
| Figura 8: Espectro de masas del C ₁₈ | 11 |
| Figura 9: Espectro de infrarrojo del C ₁₈ | 11 |
| Figura 10: Estructura y propiedades físico-químicas del fitano | 12 |
| Figura 11: Espectro de masas del fitano | 13 |
| Figura 12: Estructura y propiedades físico-químicas del C ₁₉ | 13 |
| Figura 13: Espectro de masas del C ₁₉ | 14 |
| Figura 14: Espectro de infrarrojo del C ₁₉ | 15 |
| Figura 15: Estructura y propiedades físico-químicas del C ₂₀ | 15 |
| Figura 16: Espectro de masas del C ₂₀ | 16 |
| Figura 17: Espectro de infrarrojo del C ₂₀ | 17 |
| Figura 18: Estructura y propiedades físico-químicas del C ₂₂ | 17 |
| Figura 19: Espectro de masas del C ₂₂ | 18 |
| Figura 20: Espectro de infrarrojo del C ₂₂ | 19 |
| Figura 21: Estructura y propiedades físico-químicas del C ₂₄ | 19 |
| Figura 22: Espectro de masas del C ₂₄ | 20 |

| | |
|--|----|
| Figura 23: Espectro de infrarrojo del C ₂₄ | 21 |
| Figura 24: Estructura y propiedades físico-químicas del C ₂₈ | 21 |
| Figura 25: Espectro de masas del C ₂₈ | 22 |
| Figura 26: Estructura y propiedades físico-químicas del C ₃₂ | 23 |
| Figura 27: Espectro de masas del C ₃₂ | 24 |
| Figura 28: Estructura y propiedades físico-químicas del C ₃₆ | 24 |
| Figura 29: Espectro de masas del C ₃₆ | 25 |
| Figura 30: Estructura de policlorobifenilos..... | 29 |
| Figura 31: Estructura y propiedades físico-químicas de PCB ₁₀₁ | 30 |
| Figura 32: Estructura y propiedades físico-químicas de PCB ₁₃₈ | 31 |
| Figura 33: Estructura y propiedades físico-químicas de PCB ₁₈₀ | 31 |
| Figura 34: Estructura y propiedades físico-químicas de PCB ₂₀₆ | 32 |
| Figura 35: Estructura de los policloroterfenilos..... | 38 |
| Figura 36: Extractor de fluidos supercríticos..... | 41 |
| Figura 37: Localización geográfica del área de muestreo..... | 77 |
| Figura 38: Esquema básico del extractor supercrítico HP 7680 A..... | 80 |
| Figura 39: Condiciones del SFE para realizar la extracción..... | 81 |
| Figura 40: Esquema del sistema de purificación..... | 82 |
| Figura 41: Cromatógrafo de gases y ordenador..... | 83 |
| Figura 42: Cromatograma de un patrón de hidrocarburos alifáticos con detector de ionización de llama..... | 84 |
| Figura 43: Cromatograma de un patrón de Aroclor1260 y Aroclor5460 con detector de captura de electrones..... | 85 |
| Figura 44: Cromatograma de un patrón de PCBs individuales con detector de captura de electrones..... | 85 |

| | |
|---|-----|
| Figura 45: Cromatograma de un patrón de n-alcános con detector de ionización de llama | 86 |
| Figura 46: Rectas de calibrado de hidrocarburos alifáticos | 88 |
| Figura 47: Rectas de calibrado de PCBs individuales | 89 |
| Figura 48: Rectas de calibrado de Aroclor ₁₂₆₀ y Aroclor ₅₄₆₀ | 89 |
| Figura 49: Valores medios (%) de humedad y grasa en función de la víscera | 91 |
| Figura 50: Valores medios (%) de humedad y grasa en función del sexo | 92 |
| Figura 51: Valores medios (%) de humedad y grasa en función de la especie | 93 |
| Figura 52: Overlay de: cromatograma patrón de PCBs y PCTs y cromatograma de la alúmina con ECD..... | 94 |
| Figura 53: Overlay de: cromatograma patrón de hidrocarburos alifáticos y cromatograma de la alúmina con FID..... | 94 |
| Figura 54: Columna capilar y su conexión con el inyector y detectores..... | 99 |
| Figura 55: Overlay de: cromatograma patrón de hidrocarburos alifáticos y cromatograma de una muestra de hígado de pollo sobrecargada con hidrocarburos alifáticos | 102 |
| Figura 56: Overlay de: cromatograma patrón de PCBs y PCTs y cromatograma de una muestra de hígado de pollo sobrecargada con PCBs y PCTs..... | 102 |
| Figura 57: Cromatograma de muestra de pulmón de lechuga Le2 en cromatografía de gases-detector de ionización de llama | 104 |
| Figura 58: Cromatograma de muestra de corazón de lechuga Le1 en cromatografía de gases-detector de ionización de llama..... | 111 |
| Figura 59: Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de ratonero según la edad..... | 113 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Figura 60: | Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de ratonero según la edad | 113 |
| Figura 61: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de lechuza según la edad | 113 |
| Figura 62: | Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de lechuza según la edad | 113 |
| Figura 63: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de ratonero según la provincia..... | 115 |
| Figura 64: | Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de ratonero según la provincia..... | 115 |
| Figura 65: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de lechuza según la provincia..... | 116 |
| Figura 66: | Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de lechuza según la provincia..... | 116 |
| Figura 67: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de ratonero según el sexo | 118 |
| Figura 68: | Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de ratonero según el sexo..... | 118 |
| Figura 69: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de lechuza según el sexo | 118 |
| Figura 70: | Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de lechuza según el sexo..... | 118 |
| Figura 71: | Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de cáramo según el sexo..... | 119 |
| Figura 72: | Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de cáramo según el sexo..... | 119 |
| Figura 73: | Análisis de varianza del C ₁₈ en función de la edad | 120 |
| Figura 74: | Análisis de varianza del C ₂₀ en función de la edad | 120 |
| Figura 75: | Análisis de varianza del C ₂₀ en función de la especie | 121 |
| Figura 76: | Análisis de varianza del C ₂₀ en función de la provincia | 121 |

| | |
|--|-----|
| Figura 77: Análisis de varianza de C ₂₂ en función de la provincia..... | 122 |
| Figura 78: Análisis de varianza de los hidrocarburos totales identificados en función de la edad | 122 |
| Figura 79: Análisis de varianza de los hidrocarburos totales identificados en función de la especie..... | 123 |
| Figura 80: Análisis de varianza de los picos no identificados en función del tipo de víscera..... | 123 |
| Figura 81: Análisis de la varianza del C ₂₀ en ratonero según la edad | 124 |
| Figura 82: Análisis de varianza de hidrocarburos totales identificados en lechuga según la edad..... | 124 |
| Figura 83: Análisis de varianza de hidrocarburos totales identificados en lechuga según la provincia | 125 |
| Figura 84: Análisis de varianza de picos no identificados en lechuga según el tipo de víscera..... | 125 |
| Figura 85: Cromatograma de la muestra de riñón de ratonero Ra1 en cromatografía de gases-detector de captura de electrones..... | 133 |
| Figura 86: Cromatograma de la muestra de intestino de lechuga Le3 en cromatografía de gases-detector de captura de electrones..... | 134 |
| Figura 87: Valores medios de PCBs individuales en muestras de ratonero según la edad..... | 135 |
| Figura 88: Valores medios de Aroclor ₁₂₆₀ y totales en muestras de ratonero según la edad..... | 135 |
| Figura 89: Valores medios de PCBs individuales en muestras de lechuga según la edad..... | 136 |
| Figura 90: Valores medios de Aroclor ₁₂₆₀ y totales en muestras de lechuga según la edad..... | 136 |
| Figura 91: Valores medios de PCBs individuales en muestras de ratonero según la provincia | 137 |

| | |
|---|-----|
| Figura 92: Valores medios de Aroclor ₁₂₆₀ y totales en muestras de ratonero según la provincia | 137 |
| Figura 93: Valores medios de PCBs individuales en muestras de lechuga según la provincia | 138 |
| Figura 94: Valores medios de Aroclor ₁₂₆₀ y totales en muestras de lechuga según la provincia | 138 |
| Figura 95: Valores medios de PCBs individuales en muestras de ratonero según el sexo | 140 |
| Figura 96: Valores medios de Aroclor ₁₂₆₀ y totales en muestras de ratonero según el sexo | 140 |
| Figura 97: Valores medios de PCBs individuales en muestras de lechuga según el sexo | 140 |
| Figura 98: Valores medios de Aroclor ₁₂₆₀ y totales en muestras de lechuga según el sexo | 140 |
| Figura 99: Valores medios de PCBs individuales en muestras de cárbano según el sexo | 141 |
| Figura 100: Valores medios de Aroclor ₁₂₆₀ y totales en muestras de lechuga según el sexo | 141 |
| Figura 101: Análisis de varianza en función de la provincia | 142 |



ABREVIATURAS

ABREVIATURAS

| | |
|--------------------|--|
| Am: | Área del analito en la muestra |
| Ap: | Área del analito en el patrón |
| atm: | atmósferas |
| ATSDR: | Agency for Toxic substances and Disease Registry |
| BOE: | Boletín Oficial del Estado |
| CAS: | Chemical Abstracts Service |
| CBs: | Chlorinated Biphenyls |
| CEE: | Comunidad Económica Europea |
| CI: | Cuartil Inferior |
| CL ₅₀ : | Concentración Letal media |
| Cm: | Concentración del analito en la muestra |
| col: | colaboradores |
| Cp: | Concentración del analito en el patrón |
| CS: | Cuartil Superior |
| DDE: | Diclorodifenildicloroetano |
| DDT: | Diclorodifeniltricloroetano |
| ECD: | Electron Capture Detector |
| EEUU: | Estados Unidos |
| EPA: | Environmental Protection Agency |
| FDA: | Food and Drugs Administration |
| FID: | Flame Ionization Detector |
| FRm: | Factor de Respuesta del analito en la muestra |
| FRp: | Factor de Respuesta del analito en el patrón |
| GC: | Gas Chromatography |
| HCB: | Hexaclorobenceno |
| HCtotales: | Hidrocarburos totales identificados |

| | |
|---------|---|
| HPLC: | High Performance Liquid Chromatography |
| HRGC: | High Resolution Gas Chromatography |
| LD: | Límite de Detección |
| LQ: | Límite de Cuantificación |
| min.: | minutos |
| MPa: | megapascales (1MPa= 10 bar= 145 psi= 9.86 atm.) |
| MS: | Mass Spectrometry |
| MSD: | Mass Selective Detector |
| n: | número de muestras |
| ND: | No Detectable |
| ng: | nanogramos |
| NIOSH: | National Institute for Occupational Safety and Health |
| NPLC: | Normal-Phase Liquid Chromatography |
| PAHs: | Polycyclic Aromatic Hydrocarbons |
| PCBs: | Polychlorinated Biphenyls |
| PCTs: | Polychlorinated Terphenyls |
| pg: | picogramos |
| PNI: | Picos no identificados |
| ppm: | partes por millón |
| Prist.: | Pristano |
| psi: | pound square inches |
| r: | coeficiente de correlación |
| Ref: | referencia |
| RSD%: | Relative Standard Desviation % |
| SD: | Standard Desviation |
| seg: | segundos |
| SFC: | Supercritical Fluid Chromatography |

| | |
|------------------|---|
| SFE: | Supercritical Fluid Extraction |
| SM: | sin muestra |
| sss: | sobre sustancia seca |
| Tm: | Tonelada métrica |
| TR: | Tiempo de Retención. |
| USEPA: | United States Environmental Protection Agency |
| UV: | Ultravioleta |
| WHO: | World Health Organization |
| \bar{x} : | media aritmética |
| σ_{n-1} : | desviación estándar |





INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se investiga la presencia de residuos de hidrocarburos alifáticos, PCBs y PCTs en muestras de diferentes vísceras de aves rapaces por lo que consideramos adecuado hacer las siguientes consideraciones:

El programa de acción de las Comunidades Europeas en materia de medioambiente, aprobado el 22 de noviembre de 1973 por el Consejo, prevé varias acciones dirigidas a la protección del medio natural y , en particular, una acción específica relativa a la protección de las aves y de algunas otras especies de animales. Existe un elevado número de especies extinguidas o que acusan una regresión. Las principales causas de la excesiva mortalidad de las especies son:

- la captura demasiado intensiva por parte del hombre (caza, trampas, etc.) en algunos Estados miembros y en la mayoría de los terceros Estados interesados.
- la pérdida de los espacios vitales, como consecuencia de determinados trabajos de ordenación territorial (deseccaciones, concentraciones parcelarias mal consideradas, urbanizaciones, promociones turísticas, etc.)
- el envenenamiento de sus alimentos y la contaminación de su medio.

Dada la importancia del papel que desempeñan las aves en el mantenimiento de los equilibrios ecológicos, la calidad del medioambiente natural se ve gravemente afectada por la mortalidad excesiva de aproximadamente la mitad de las especies de aves autóctonas de Europa. Por otro lado, esta situación no se limita al territorio de los países que no aseguran una protección suficiente para las aves, sino que se extienden a los territorios de los otros países, especialmente de aquellos que están situados en la zona de migración de las aves migratorias. Se trata, por lo tanto de un problema medioambiental típicamente transfronterizo e internacional, que no puede resolverse con medidas adoptadas aisladamente a nivel nacional.

Además de los efectos nefastos sobre los equilibrios ecológicos, la excesiva mortalidad de alrededor de la mitad de las especies de aves entraña también consecuencias negativas no despreciables para un número de sectores económicos, en especial para la agricultura y el turismo, así como para otros campos científicos (ornitología, biología, ecología, sociología, etc.).

Las aves constituyen un elemento importante de la calidad de vida, tal como lo sienten importantes capas de la sociedad europea, y representan el principal contacto con la naturaleza para un número importante de personas, especialmente para los habitantes de las ciudades (Recomendación de la Comisión 75/66/CEE, de 20 de diciembre de 1974).

CARACTERÍSTICAS DE LAS ESPECIES DE AVES RAPACES ESTUDIADAS (Perrins, 1987; Del Hoyo, 1994; Peterson, 1995)

- Ratonero común. *Buteo buteo* L

Esta especie pertenece al Orden Accipitriformes y a la Familia Accipitridae.

Identificación: 51 a 56 cm. Los ratoneros pueden ser reconocidos por su silueta de vuelo (alas anchas, cola amplia redondeada y cuello muy corto). Los adultos son muy variables, generalmente pardo oscuro manchados de blanco debajo. La proporción de blanco en partes inferiores y debajo de las alas varía, pero rara vez es tan pronunciado como en el ratonero calzado. Se distingue de éste por su cola de color pardo y gris con estrechas franjas y ancha banda terminal oscura, inconspicuas manchas oscuras bajo las alas y tarsos amarillos no cubiertos de plumas. Es un ave diurna y se remonta girando durante horas sobre anchas alas inmóviles, con las puntas de las primarias curvadas hacia arriba y cola ampliamente desplegada: mantiene las alas rectas, ligeramente levantadas; el cuello corto le da un aspecto redondeado, a diferencia de las águilas, cuya cabeza sobresale (Fig. 1). Vuelo bastante pesado. A veces se cierne. Caza calándose desde poca altura sobre pequeños vertebrados o escarabajos, rara vez pajarillos; es aficionado también a la carroña. Se le observa a menudo en pequeños grupos.

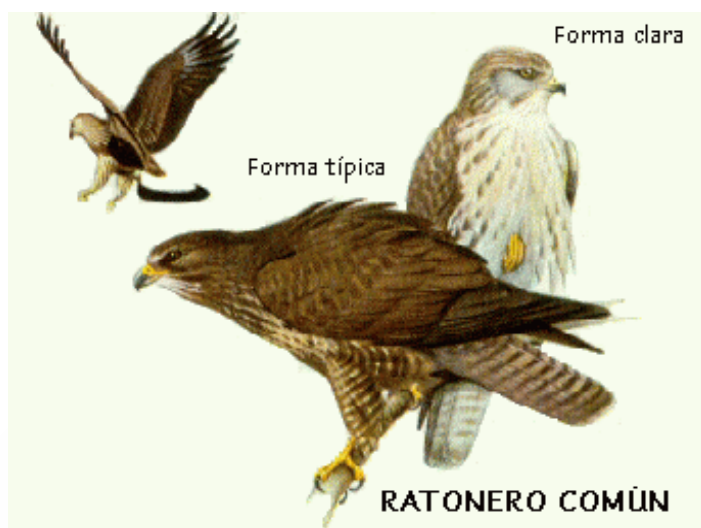


Figura 1: Ratonero común

Hábitat: Predominan en costas rocosas apartadas, monte bajo, llanuras, laderas, zonas cultivadas y bosques. En invierno utilizan los terrenos abiertos con árboles dispersos.

Nidificación: Suelen nidificar en pinos, donde construyen varios nidos de tamaño medio junto a la horquilla principal. Para la construcción utilizan troncos y ramas de pino y matorral leñoso tapizando esta estructura con ramitas y hojas de pino. La puesta suelen efectuarla a mediados de marzo-abril. En ocasiones muy aisladas pueden nidificar en repisas de cortados rocosos.

LECHUZA COMÚN. *Tyto alba* Scop.

Pertenece al Orden Strigiformes y a la Familia Tytonidae.

Identificación: 34 cm. Lechuza de patas largas, muy pálida y de cara blanca. Partes superiores de color pardo dorado claro finamente manchadas; partes inferiores blancas no listadas. Ojos negros. Sin "orejas" (Fig. 2). Nocturno, pero a veces caza de día. Se posa erguida, haciéndose entonces patentes sus largas patas zambas y gorda cabeza. Vuelo vacilante y, al anochecer, distintivamente fantasmagórico. Se alimenta, generalmente, de pequeños roedores, pájaros, insectos y anfibios.



Figura 2: Lechuza común

Hábitat: Tiene gran predilección por lugares habitados, criando en casas de campo, torres de iglesias, ruinas, etc. También frecuenta parques con troncos viejos, a veces acantilados. La lechuza común puede encontrarse en toda la Península Ibérica.

Nidificación: Al igual que con el hábitat, nidifica en cualquier lugar (huecos de árboles, agujeros de cortados rocosos, etc.), pero sobre todo utiliza edificaciones humanas (castillos, torreones, iglesias, graneros, edificaciones moderna, etc.). No construye nido alguno, deposita los huevos directamente sobre el suelo, aunque utiliza las egagrópilas y otros restos para evitar su rotura. Suele empezar la puesta a últimos de marzo principio de junio. Pueden realizar dos puestas al año.

CÁRABO COMÚN. *Strix aluco* L

Pertenece al Orden Strigiformes y a la Familia Strigidae.

Identificación: 38 cm. Moteado y listado, cabeza grande redonda, ojos negros, sin “orejas”. Las partes superiores varían de pardorrojizo a color leonado o grisáceo. Partes inferiores pardo amarillento con marcadas listas oscuras. Discos faciales pardo grisáceos (Fig. 3). Estrictamente nocturno. Se alimenta principalmente de pequeños roedores, aves, insectos, etc. Se distingue del búho chico por mayor robustez, ojos negros y carencia de “orejas”; de la lechuza campestre por aspecto más oscuro, menos amarillento y ojos negros; de la lechuza común por mayor tamaño y aspecto mucho más oscuro, especialmente cara y partes inferiores.



Figura 3: Cárabo común

Hábitat: Permanecen en el territorio en el que nidifican durante todo el año, siendo su hábitat más típico los bosques viejos, dehesas, aunque pueden vivir próximos al hombre en parques. Distribución discontinua en la Península por la fragmentación de bosques. Sólo accidental en las islas.

Nidificación: Utilizan como nido agujeros naturales en árboles, aunque aceptan muy bien las cajas nido. No aportan ningún tipo de material al nido. La época de cría comienza a mediados de marzo. Ponen de 3 a 4 huevos, con intervalos de 48 horas, casi redondos y completamente blancos. Son incubados durante 30 días y desde el primer huevo por la hembra, mientras que el macho aporta comida. Los pollos dejarán el nido a los 30 días, siendo posible observarlos por las ramas de los árboles, pero dependen de los padres para comer hasta 3 meses después. La actual política forestal ha propiciado que los cárabos se vean obligados a utilizar los sitios tradicionales de cría de la lechuza.

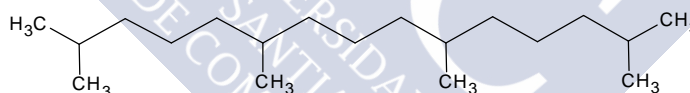
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS

Son alcanos de cadena lineal que contienen enlaces químicos simples entre sí, pudiendo ser de cadena recta, ramificados o de cadena cíclica. Debido a que son los compuestos que contienen el número más alto posible de átomos de hidrógeno por átomo de carbono, se denominan hidrocarburos saturados (Brawn y col. 1991).

La fórmula general es C_nH_{2n+2} donde "n" es el número de átomos de carbono

En este trabajo se han investigado:

- Pristano



| | |
|-----------------------|---|
| Molecular formula = | $C_{19}H_{40}$ |
| Molecular Weight = | 268.521 |
| Composition = | C(84.99%) H(15.01%) |
| Molar Refractivity = | 89.90 ± 0.3 cm ³ |
| Molar Volume = | 343.6 ± 3.0 cm ³ |
| Parachor = | 777.5 ± 4.0 cm ³ |
| Index of refraction = | 1.436 ± 0.02 |
| Surface tension = | 26.2 ± 3.0 dyne/cm |
| Density = | 0.781 ± 0.06 g/cm ³ |
| Dielectric Constant = | 2.08 ± 0.1 |
| Polarizability = | 35.64 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³ |

Figura 4: Estructura y propiedades físico-químicas del pristano

Entry Name: 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane
Synonym(s): Pristane. Norphytane. Bute hydrocarbon
Chapman Hall Number: HNR64-M
CAS Registry Number: 1921-70-6
Molecular Formula: C₁₉H₄₀
Molecular Weight: M 268.525.
Hazard Toxicity: >>Skin irritant.
RTECS Accession Number: >>RZ1880000.
Supplier(s): Aldrich T2280-2; Fluka 87885; Sigma T7640.
Variant: (6RS,10SR)-form
Chapman Hall Number: HNR65-N
Type of Compound Code(s): VS5370
Synonym(s): meso-form
Source/Synthesis: Obt. from shark liver oil, herring oil, Bute inlet wax, wool wax, zooplankton and crude oil.
Physical Description: Oil.
Melting Point: Mp -100 deg.
Boiling Point: Bp 296 deg. Bp 10 158 deg.
Other Data: Chiral forms may also occur naturally; in most cases the opt. rotn. of isol. samples has not been measured.
References:
Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra,1992, 1, 16C (nmr)
Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st edn.,1985, 1, 12B (ir)
Aldrich Library of FT-IR Spectra: Vapor Phase,1989, 3, 16C (ir)
Hallgren, B. et al.,Acta Chem. Scand.,1963, 17, 543
Kates, M. et al.,Biochemistry,1967, 6, 3329 (abs config, bibl)
Jain, T.C. et al.,Can. J. Chem.,1969, 47, 4359 (isol)
Goodman, R.A. et al.,J.A.C.S.,1973, 95, 7553 (cmr)
Carman, C.J. et al.,Macromolecules,1973, 6, 719 (cmr)
Lewis, R.J., Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials,8th edn., Van Nostrand Reinhold, 1992, PMD500
[00007814-3]

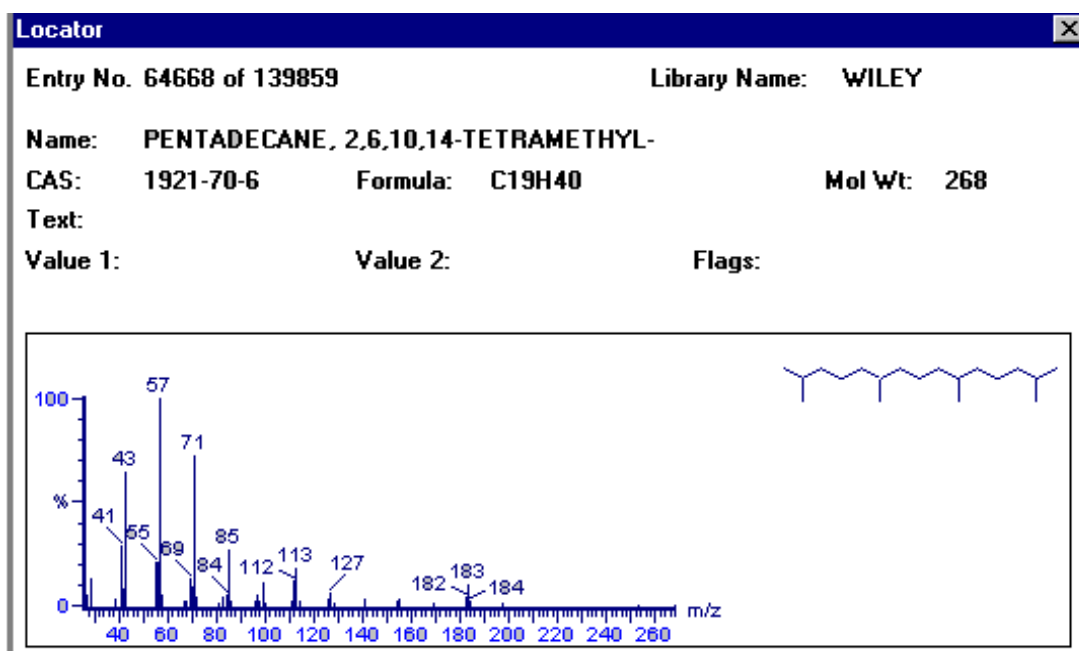


Figura 5: Espectro de masas del pristano

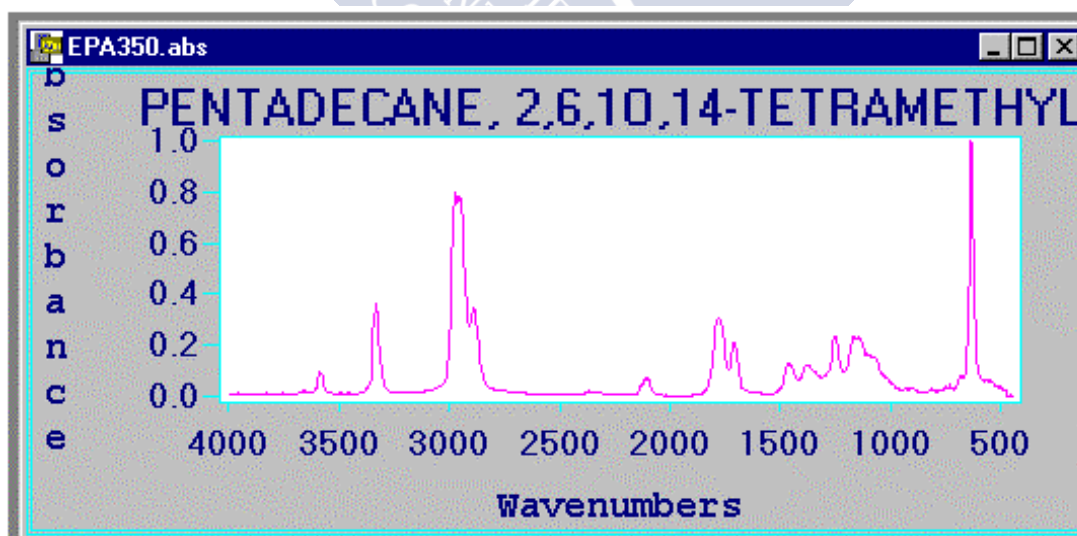
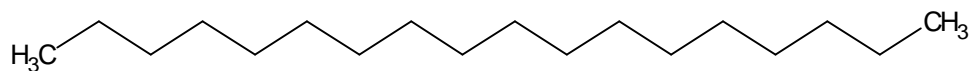


Figura 6: Espectro de infrarrojo del pristano

- C₁₈

| | |
|---------------------|---|
| Molecular formula | = C ₁₈ H ₃₈ |
| Molecular Weight | = 254.494 |
| Composition | = C(84.95%) H(15.05%) |
| Molar Refractivity | = 85.44 ± 0.3 cm ³ |
| Molar Volume | = 325.6 ± 3.0 cm ³ |
| Parachor | = 748.2 ± 4.0 cm ³ |
| Index of refraction | = 1.437 ± 0.02 |
| Surface tension | = 27.8 ± 3.0 dyne/cm |
| Density | = 0.781 ± 0.06 g/cm ³ |
| Dielectric Constant | = 2.06 ± 0.1 |
| Polarizability | = 33.87 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³ |

Figura 7: Estructura y propiedades físico-químicas del C₁₈

Entry Name: Octadecane

Chapman Hall Number: GZW06-Q

CAS Registry Number: 593-45-3

Type of Compound Code(s): VA0050

H₃C(CH₂)₁₆CH₃Molecular Formula: C₁₈H₃₈

Molecular Weight: M 254.498.

Source/Synthesis: Isol. from plant oils and waxes, e.g. Piper longum, Ulex europaeus, hop and rose oil.

Physical Description: Cryst. (Me₂CO).

Melting Point: Mp 28 deg.

Boiling Point: Bp 305-307 deg (317 deg). Bp 15 180-183 deg.

Hazard Toxicity: >>Fl. p. >100 deg, autoignition temp. 227 deg.

Supplier(s): Aldrich O-65-2; Fluka 74710; Sigma O1876; Supelco 44-2697.

References:

Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra,1992, 1, 5B (nmr)

Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st edn.,1985, 1, 4C (ir)

Aldrich Library of FT-IR Spectra: Vapor Phase,1989, 3, 5C (ir)

Schrauth, W. et al.,Chem. Ber.,1931, 64, 1314 (synth)

Carey, P.C. et al.,J.C.S.,1933, 346 (synth)

Nyburg, S.C. et al.,Acta Cryst. B,1972, 28, 2992 (cryst struct)

Trenner, N.R. et al.,J. Chromatogr.,1972, 71, 415 (glc)

Pacakova, V. et al.,Chromatographia,1974, 7, 171 (glc)

Erkelens, J. et al.,J. Catal.,1975, 39, 173 (ir)

[00027439-3]

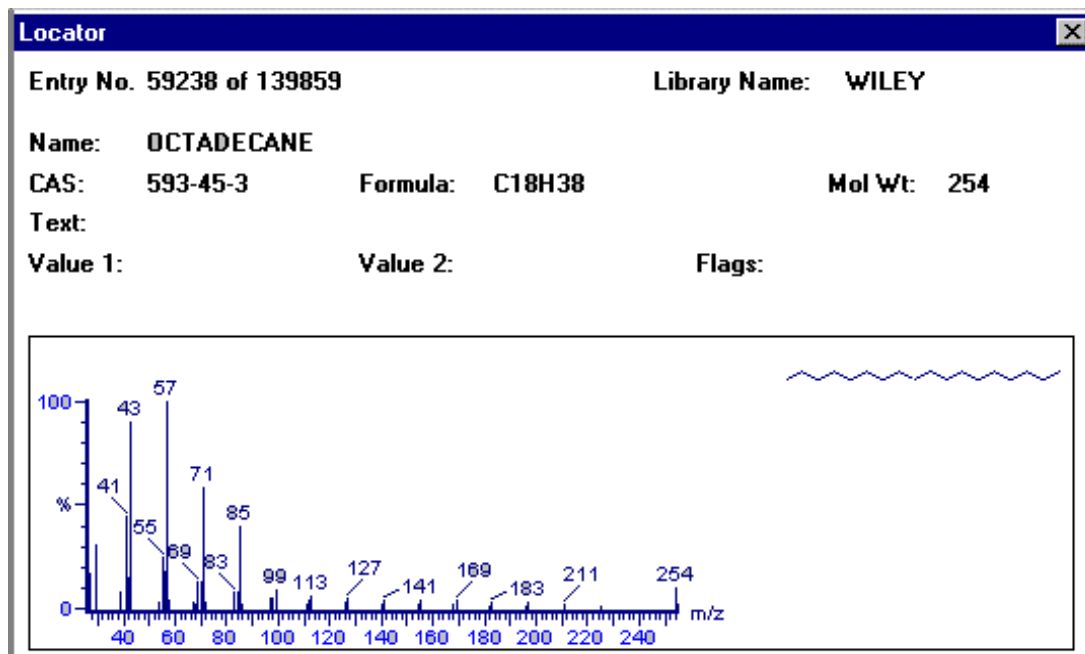


Figura 8: Espectro de masas del C18

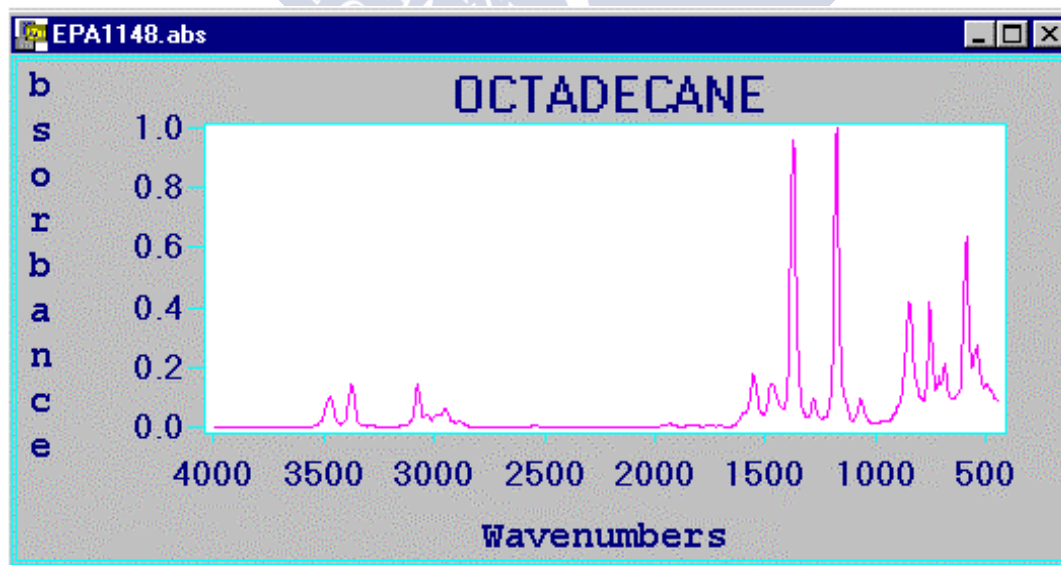
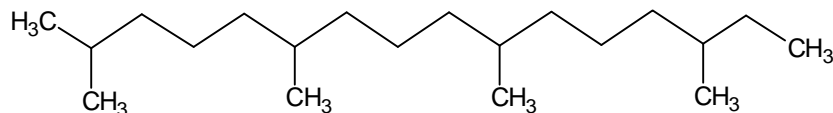


Figura 9: Espectro de infrarrojo del C18

- **Fitano**

| | |
|---------------------|---|
| Molecular formula | = C ₂₀ H ₄₂ |
| Molecular Weight | = 282.547 |
| Composition | = C(85.02%) H(14.98%) |
| Molar Refractivity | = 94.54 ± 0.3 cm ³ |
| Molar Volume | = 360.1 ± 3.0 cm ³ |
| Parachor | = 817.3 ± 4.0 cm ³ |
| Index of refraction | = 1.437 ± 0.02 |
| Surface tension | = 26.5 ± 3.0 dyne/cm |
| Density | = 0.784 ± 0.06 g/cm ³ |
| Dielectric Constant | = 2.08 ± 0.1 |
| Polarizability | = 37.47 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³ |

Fig. 10 : Estructura y propiedades físico-químicas del fitano

Entry Name: 2,6,10,14-Tetramethylhexadecane

Synonym(s): Phytane

Chapman Hall Number: JRB30-V

CAS Registry Number: 638-36-8

Molecular Formula: C₂₀H₄₂

Molecular Weight: M 282.552.

Supplier(s): Sigma P9087.

Variant: (6R,10R,14R)-form

Chapman Hall Number: JTC44-V

CAS Registry Number: 18651-07-5

Type of Compound Code(s): VS5350

Source/Synthesis: Found in human liver, meteorites, oil shale and other sediments.

Physical Description: Oil.

Boiling Point: Bp 15 179.5 deg.

References:

Kates, M. et al., Biochemistry, 1967, 6, 3329

[00007641-2]

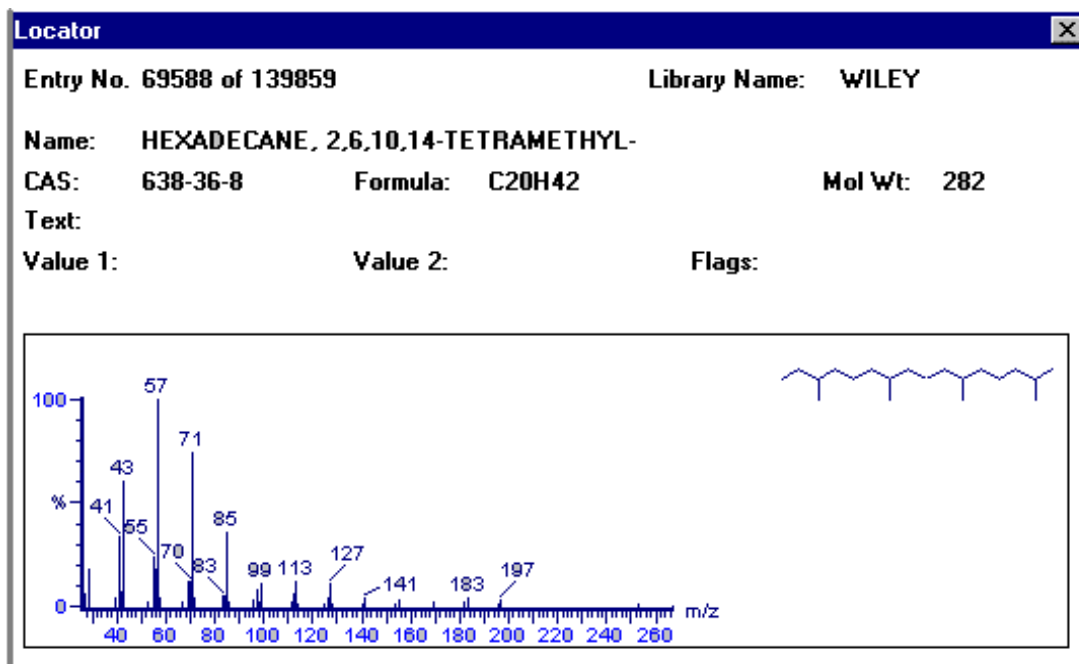


Fig.11: Espectro de masas del fitano

- C₁₉

Molecular formula = C₁₉H₄₀
 Molecular Weight = 268.521
 Composition = C(84.99%) H(15.01%)
 Molar Refractivity = 90.07 ± 0.3 cm³
 Molar Volume = 342.1 ± 3.0 cm³
 Parachor = 788.0 ± 4.0 cm³
 Index of refraction = 1.439 ± 0.02
 Surface tension = 28.1 ± 3.0 dyne/cm
 Density = 0.784 ± 0.06 g/cm³
 Dielectric Constant = 2.07 ± 0.1
 Polarizability = 35.70 ± 0.5 10⁻²⁴cm³

Figura 12: Estructura y propiedades físico-químicas del C₁₉

Entry Name: Nonadecane
Chapman Hall Number: HJL34-X
CAS Registry Number: 629-92-5
Type of Compound Code(s): VA0050

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

Molecular Formula: $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$
Molecular Weight: M 268.525.
Source/Synthesis: Isol. from apple wax, Manilkara bidentata and many other plant sources.
Constit. of sex pheromone of female fall cankerworm *Alsophila pometaria*, male southern green stinkbug *Nezara viridula* and female tigermoth *Holomelina lamae*.
Melting Point: Mp 32 deg.
Boiling Point: Bp 330 deg. Bp 30 212 deg.
Hazard Toxicity: >>Fl. p. >100 deg, autoignition temp. 230 deg.
Supplier(s): Aldrich N2890-6; Fluka 74160; Sigma N4129; Supelco R42-1019.

References:

Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra,1992, 1, 5C (nmr)
Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st edn.,1985, 1, 4D (ir)
Aldrich Library of FT-IR Spectra: Vapor Phase,1989, 3, 5D (ir)
Hildebrandt, J.H. et al.,J.A.C.S.,1929, 51, 2487
Cocker, W. et al.,J.C.S.,1963, 677 (isol)
Carnduff, J. et al.,Phytochemistry,1966, 5, 1029 (isol)
Roelofs, W.L. et al.,Science (Washington, D.C.),1971, 171, 684
Olf, H.G. et al.,J. Chem. Phys.,1973, 59, 534 (Raman)
Balinova-Tsvetkova, A. et al.,Dokl. Skh. Akad. (Sofia),1974, 7, 45; CA,83, 32911c (glc)
Wong, J.W. et al.,J. Chem. Ecol.,1984, 10, 463

[00027378-0]

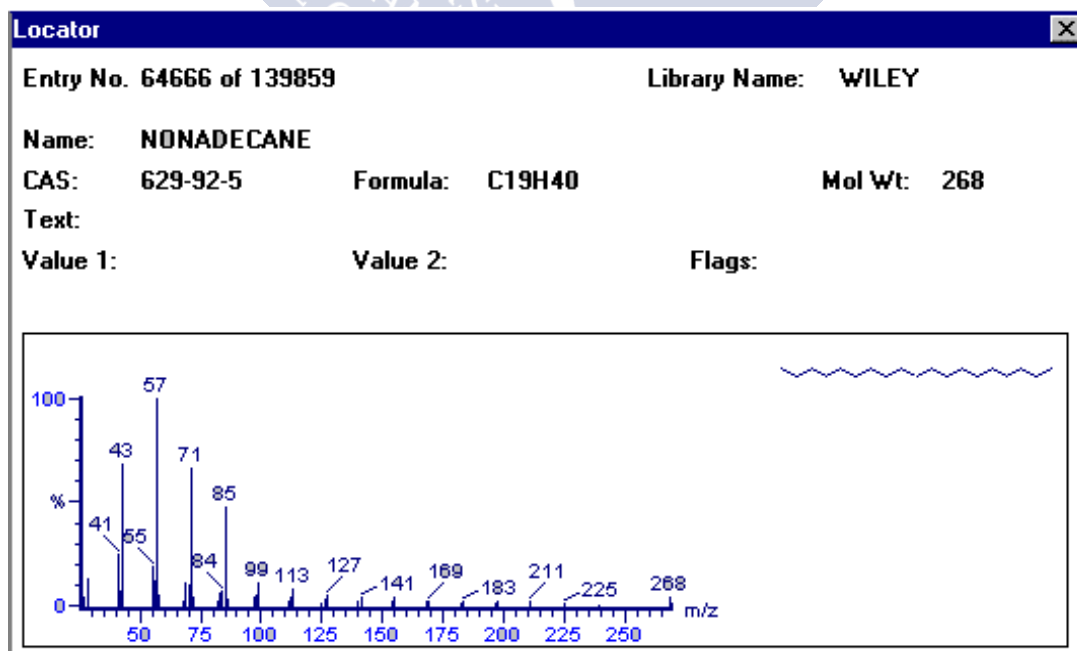


Figura 13: Espectro de masas del C19

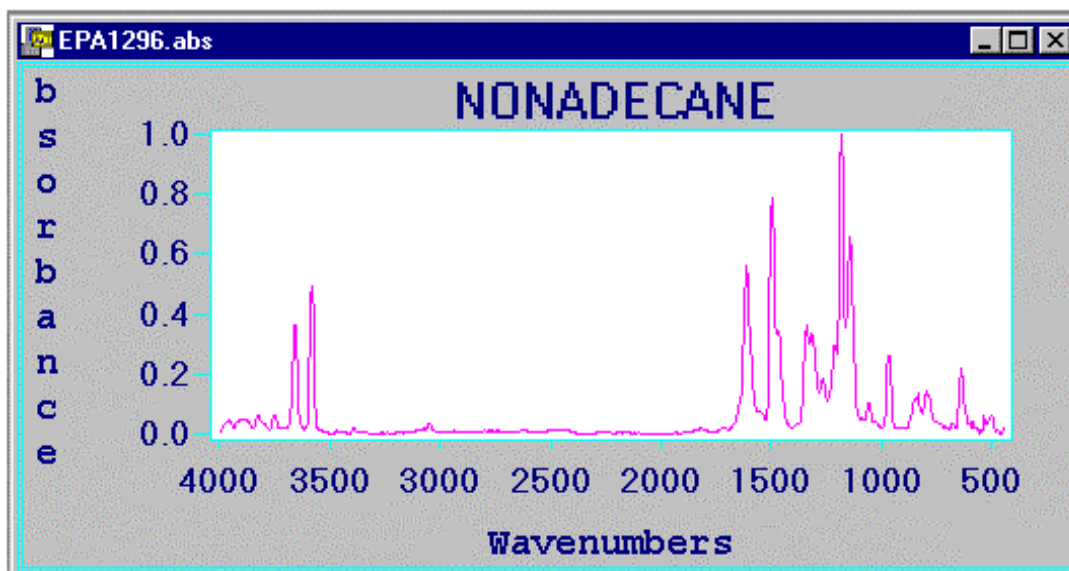


Figura 14: Espectro de infrarrojo del C19



Molecular formula = C₂₀H₄₂
 Molecular Weight = 282.547
 Composition = C(85.02%) H(14.98%)
 Molar Refractivity = 94.70 ± 0.3 cm³
 Molar Volume = 358.6 ± 3.0 cm³
 Parachor = 827.8 ± 4.0 cm³
 Index of refraction = 1.440 ± 0.02
 Surface tension = 28.3 ± 3.0 dyne/cm
 Density = 0.787 ± 0.06 g/cm³
 Dielectric Constant = 2.08 ± 0.1
 Polarizability = 37.54 ± 0.5 10⁻²⁴cm³

Figura 15: Estructura y propiedades físico-químicas del C20

Entry Name: Eicosane, 9CI
 Synonym(s): Icosane
 Chapman Hall Number: CPG43-N
 CAS Registry Number: 112-95-8
 Type of Compound Code(s): VA0050

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$

Molecular Formula: $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$
 Molecular Weight: M 282.552.
 Source/Synthesis: Isol. from waxes and ethereal oils and from wood of *Manilkara bidentata*.
 Physical Description: Cryst. (EtOH).
 Melting Point: Mp 36.7 deg.
 Boiling Point: Bp 344 deg. Bp 15 205 deg.
 Hazard Toxicity: >>Fl. p. >100 deg, autoignition temp. 232 deg.
 Supplier(s): Aldrich 21927-4; Fluka 44818; Rare Chemicals Library S41870-6; Sigma E9752; Supelco 44-2673.

References:

Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra,1992, 1, 6A (nmr)
 Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st edn.,1985, 1, 5A (ir)
 Aldrich Library of FT-IR Spectra: Vapor Phase,1989, 3, 6A (ir)
 Carothers, W.H. et al.,J.A.C.S.,1930, 52, 5280 (synth)
 La Face, D., Helv. Chim. Acta,1950, 33, 249 (isol)
 Cocker, W. et al.,J.C.S.,1963, 677 (isol)
 Wagner, J.R. et al.,J. Chem. Eng. Data,1968, 13, 22
 Yasuo, S. et al.,Bull. Chem. Soc. Jpn.,1970, 43, 3924 (synth)
 Karl, B. et al.,Helv. Chim. Acta,1970, 53, 1833
 Crob, K. et al.,J. Chromatogr.,1971, 62, 1 (glc, ms)
 Sax, N.I., Dangerous Properties of Industrial Materials,5th edn., Van Nostrand Reinhold, 1979, 639

[00027223-6]

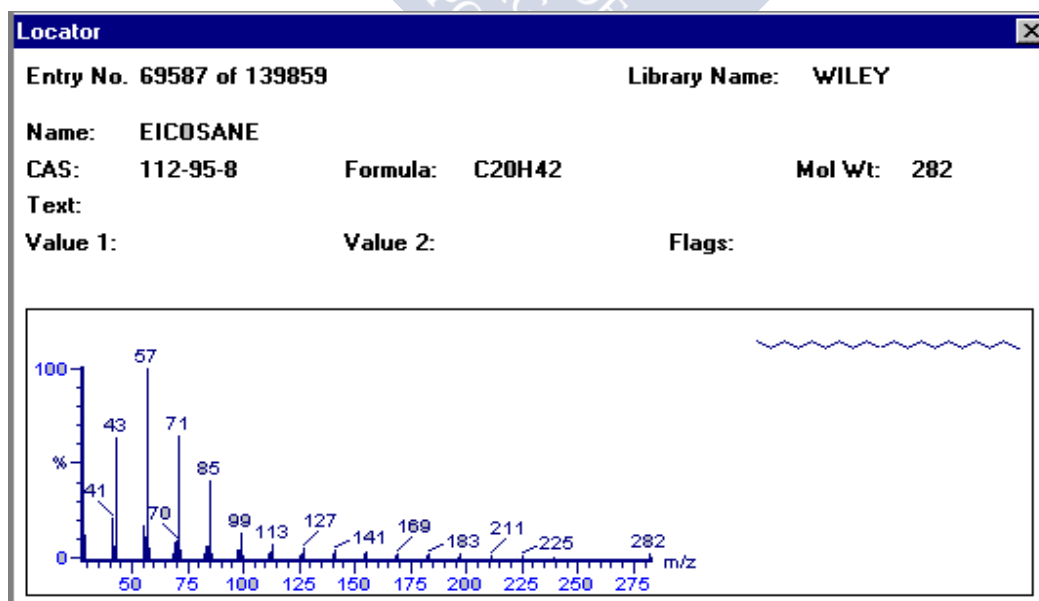


Figura 16: Espectro de masas del C₂₀

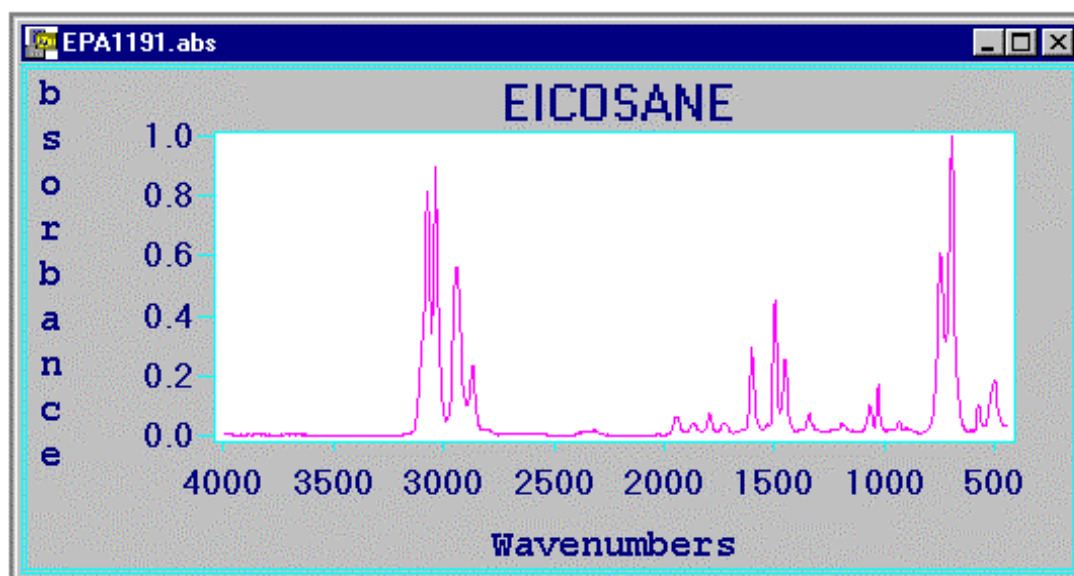
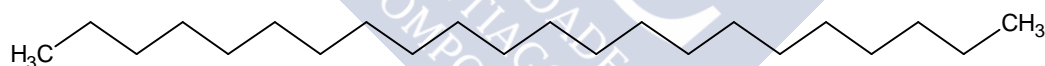


Figura 17: Espectro de infrarrojo del C20

- C₂₂

| | |
|---------------------|---|
| Molecular formula | = C ₂₂ H ₄₄ |
| Molecular Weight | = 310.601 |
| Composition | = C(85.07%) H(14.93%) |
| Molar Refractivity | = 103.97 ± 0.3 cm ³ |
| Molar Volume | = 391.6 ± 3.0 cm ³ |
| Parachor | = 907.4 ± 4.0 cm ³ |
| Index of refraction | = 1.443 ± 0.02 |
| Surface tension | = 28.8 ± 3.0 dyne/cm |
| Density | = 0.792 ± 0.06 g/cm ³ |
| Dielectric Constant | = 2.09 ± 0.1 |
| Polarizability | = 41.21 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³ |

Figura 18: Estructura y propiedades físico-químicas del C22

Entry Name: Docosane
 Chapman Hall Number: HBZ30-H
 CAS Registry Number: 629-97-0
 Type of Compound Code(s): VA0050

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$

Molecular Formula: $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$
 Molecular Weight: M 310.605.
 Source/Synthesis: Constit. of green alga *Scenedesmus acutus* and moth scales of the corn earworm *Heliothis zea*. Also isol. from higher plant sources.
 Use/Importance: Has kairomone activity.
 Physical Description: Cryst. (Et_2O).
 Melting Point: Mp 47 deg.
 Boiling Point: Bp 15 224 deg.
 Supplier(s): Aldrich 13445-7; Fluka 43942; Sigma D4509; Supelco R42-1022.
 References:

Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra, 1992, 1, 6B (nmr)
 Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st edn., 1985, 1, 5B (ir)
 Aldrich Library of FT-IR Spectra: Vapor Phase, 1989, 3, 6C (ir)
 Levene, P.A., *J. Biol. Chem.*, 1915, 20, 528
 Minami, Y. et al., *CA*, 1953, 1422e (synth)
 Hunter, G.L.K. et al., *Phytochemistry*, 1966, 5, 807 (isol)
 Jones, R.L. et al., *Environ. Entomol.*, 1973, 2, 593 (isol)
 Snyder, R.G., *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 4156 (ir)
 Kakemoto, M. et al., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1979, 80 (glc, ms)

[00027801-1]

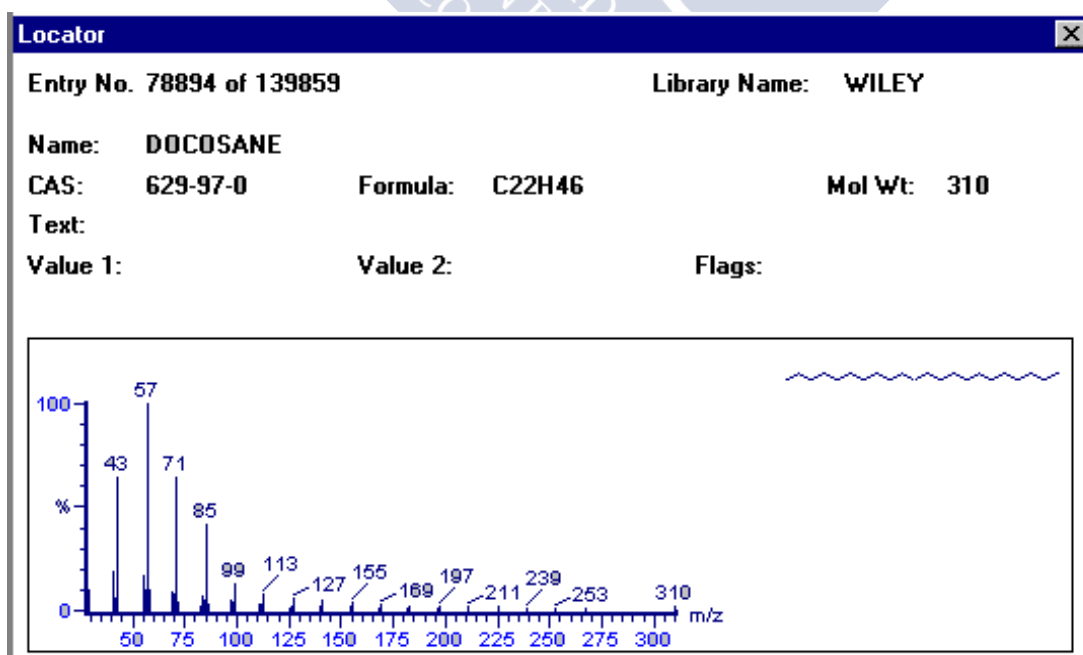


Figura 19: Espectro de masas del C22

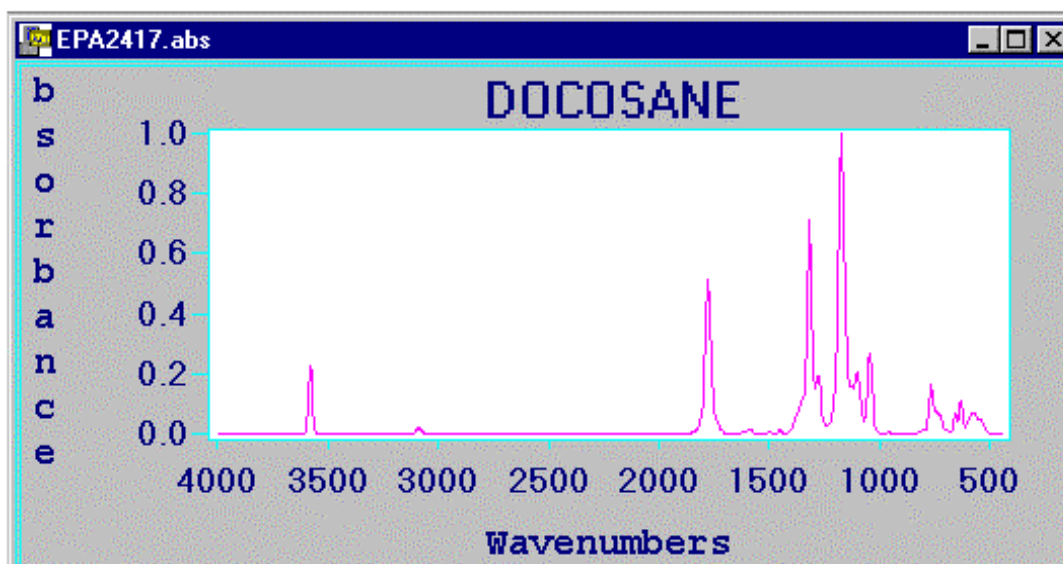


Figura 20: Espectro de infrarrojo del C22

- C₂₄

| | |
|---------------------|---|
| Molecular formula | = C ₂₄ H ₅₀ |
| Molecular Weight | = 338.654 |
| Composition | = C(85.12%) H(14.88%) |
| Molar Refractivity | = 113.23 ± 0.3 cm ³ |
| Molar Volume | = 424.6 ± 3.0 cm ³ |
| Parachor | = 986.9 ± 4.0 cm ³ |
| Index of refraction | = 1.445 ± 0.02 |
| Surface tension | = 29.1 ± 3.0 dyne/cm |
| Density | = 0.797 ± 0.06 g/cm ³ |
| Dielectric Constant | = 2.09 ± 0.1 |
| Polarizability | = 44.89 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³ |

Figura 21: Estructura y propiedades físico-químicas del C24

Entry Name: Tetracosane
Synonym(s): Lignocerane
Chapman Hall Number: HJL13-Q
CAS Registry Number: 646-31-1
Type of Compound Code(s): VA0050

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{22}\text{CH}_3$

Molecular Formula: $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$

Molecular Weight: M 338.659.

Source/Synthesis: Present in coal tar. Also isol. from plant sources eg. rose and orange oils and *Coriolus sanguineus*. Copulation releaser pheromone in female whitemarked tussock moth *Orgyia leucostigma*.

Physical Description: Cryst. (Et₂O).

Melting Point: Mp 54 deg (51 deg).

Boiling Point: Bp 10 231 deg.

Supplier(s): Aldrich T875-2; Fluka 87090; Sigma T4758; Supelco R42-1032.

References:

Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra,1992, 1, 7A (nmr)

Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st edn.,1985, 1, 5D (ir)

Aldrich Library of FT-IR Spectra: Vapor Phase,1989, 3, 7A (ir)

Rodd's Chem. Carbon Compd. (2nd edn.),1964, 1A, 367

Cambie, R.C. et al.,J.C.S.(C),1966, 72 (isol)

Hunter, G.L.K. et al.,Phytochemistry,1966, 5, 807 (isol)

Grant, G.G. et al.,J. Chem. Ecol.,1987, 13, 345

[00027005-8]

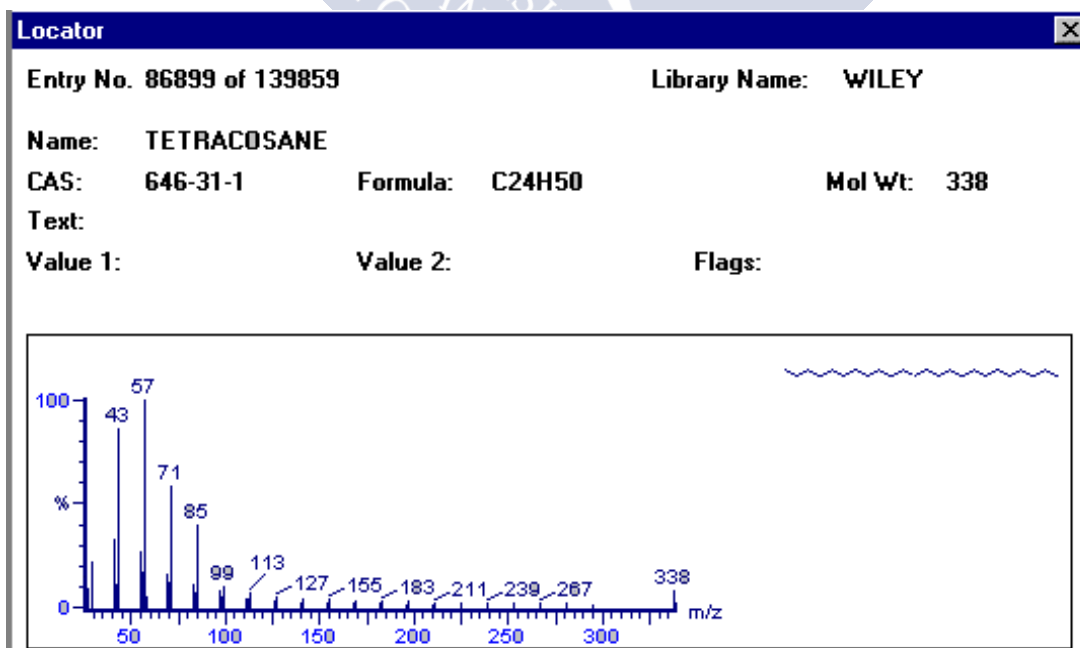


Figura 22: Espectro de masas del C₂₄

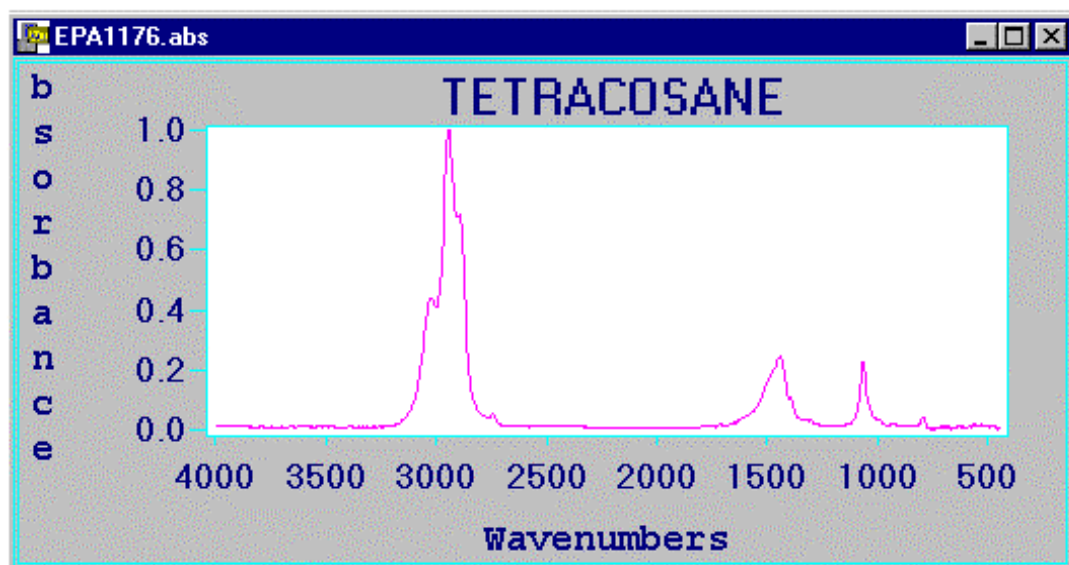


Figura 23: Espectro de infrarrojo del C24

- C₂₈

| | |
|---------------------|---|
| Molecular formula | = C ₂₈ H ₅₈ |
| Molecular Weight | = 394.760 |
| Composition | = C(85.19%) H(14.81%) |
| Molar Refractivity | = 131.76 ± 0.3 cm ³ |
| Molar Volume | = 490.7 ± 3.0 cm ³ |
| Parachor | = 1146.1 ± 4.0 cm ³ |
| Index of refraction | = 1.449 ± 0.02 |
| Surface tension | = 29.7 ± 3.0 dyne/cm |
| Density | = 0.804 ± 0.06 g/cm ³ |
| Dielectric Constant | = 2.11 ± 0.1 |
| Polarizability | = 52.23 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³ |

Figura 24: Estructura y propiedades físico-químicas del C28

Entry Name: Octacosane
Chapman Hall Number: HJL35-Y
CAS Registry Number: 630-02-4
Type of Compound Code(s): VA0050

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_3$

Molecular Formula: $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$
Molecular Weight: M 394.766.
Source/Synthesis: Isol. from plant waxes, e.g. *Coriulus sanguineus*, *Bacopa monniera*.
Melting Point: Mp 61.2-61.4 deg. Fp 64-65 deg.
Boiling Point: Bp 1.1 224 deg.
Supplier(s): Aldrich O-50-4; Fluka 74690; Sigma O2126; Supelco 44-2696.

References:

Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra, 1992, 1, 7C (nmr)
Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st edn., 1985, 1, 6B (ir)
Aldrich Library of FT-IR Spectra: Vapor Phase, 1989, 3, 8A (ir)
Hidebrand, J.H. et al., J.A.C.S., 1929, 51, 2487 (synth)
Brown, I. et al., J.C.S., 1960, 2783 (isol)
Cambie, R.C. et al., J.C.S.(C), 1966, 72 (isol)
George, R.A. et al., J. Phys. Chem., 1972, 5, 871 (uv)
Boistelle, R. et al., Acta Cryst. B, 1976, 32, 1240 (cryst struct)
Prakash, A. et al., Curr. Sci., 1976, 45, 705 (isol, ir)

[00027401-7]

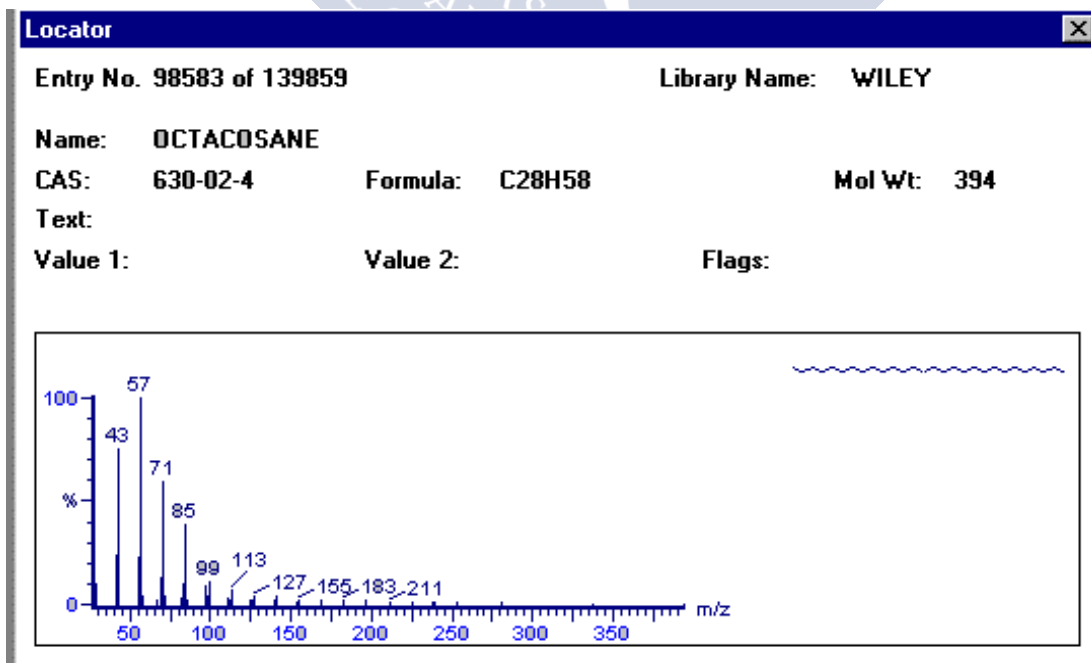
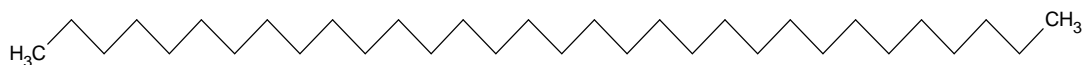


Figura 25: Espectro de masas del C28

- **C32**

| | |
|---------------------|---|
| Molecular formula | = C ₃₂ H ₆₆ |
| Molecular Weight | = 450.866 |
| Composition | = C(85.25%) H(14.75%) |
| Molar Refractivity | = 150.30 ± 0.3 cm ³ |
| Molar Volume | = 556.7 ± 3.0 cm ³ |
| Parachor | = 1305.2 ± 4.0 cm ³ |
| Index of refraction | = 1.452 ± 0.02 |
| Surface tension | = 30.2 ± 3.0 dyne/cm |
| Density | = 0.809 ± 0.06 g/cm ³ |
| Dielectric Constant | = 2.12 ± 0.1 |
| Polarizability | = 59.58 ± 0.5 10 ⁻²⁴ cm ³ |

Figura 26: Estructura y propiedades físico-químicas del C32

Entry Name: Dotriacontane, 9CI

Synonym(s): Dicetyl. Lacceran. Bicetyl

Chapman Hall Number: HFH36-D

CAS Registry Number: 544-85-4

Type of Compound Code(s): VA0050

H3C(CH2)30CH3

Molecular Formula: C32H66

Molecular Weight: M 450.873.

Source/Synthesis: Constit. of higher plants, eg. Bacopa monnieri, Mentha aquatica, Agave sisalana.

Physical Description: Plates (Et2O).

Melting Point: Mp 74-75 deg.

Boiling Point: Bp 1.5 245 deg.

RTECS Accession Number: >>JT2360000.

Supplier(s): Aldrich D22310-7; Fluka 44260; Sigma D4634; Supelco R42-1064.

References:

Aldrich Library of 13C and 1H FT NMR Spectra,1992, 1, 8B (nmr)

Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st edn.,1985, 1, 6D (ir)

Aldrich Library of FT-IR Spectra: Vapor Phase,1989, 3, 8D (ir)

Levene, P.A. et al.,J. Biol. Chem.,1915, 20, 530 (synth)

Brown, I. et al.,J.C.S.,1960, 2783 (isol)

Razafindrazaka, J. et al.,Bull. Soc. Chim. Fr.,1963, 1633 (isol)

[00036656-9]

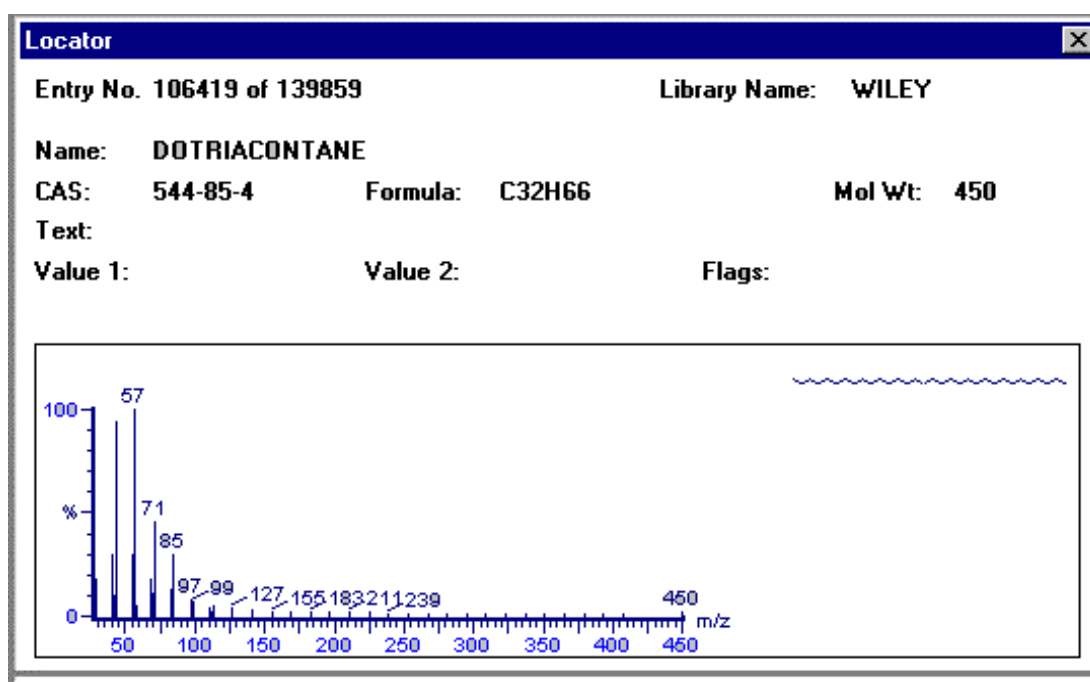


Figura 27: Espectro de masas del C32

- C₃₆

Molecular formula = C₃₆H₇₄
Molecular Weight = 506.973
Composition = C(85.29%) H(14.71%)
Molar Refractivity = 168.83 ± 0.3 cm³
Molar Volume = 622.7 ± 3.0 cm³
Parachor = 1464.3 ± 4.0 cm³
Index of refraction = 1.454 ± 0.02
Surface tension = 30.5 ± 3.0 dyne/cm
Density = 0.814 ± 0.06 g/cm³
Dielectric Constant = 2.12 ± 0.1
Polarizability = 66.93 ± 0.5 10⁻²⁴ cm³

Figura 28: Estructura y propiedades físico-químicas del C36

Entry Name: Hexatriacontane
Chapman Hall Number: CQF21-H
CAS Registry Number: 630-06-8
 $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3$
Molecular Formula: $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$
Molecular Weight: M 506.981.
Physical Description: Cryst. (petrol).
Melting Point: Mp 76 deg.
Supplier(s): Aldrich H1255-2; Fluka 52920; Sigma H9504; Supelco R42-1072.

References:

Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra, 1992, 1, 8C (nmr)
Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st edn., 1985, 1, 7A (ir)
Morgat, J.-L. et al., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 1965, 260, 5579 (synth)
Boistelle, R. et al., Acta Cryst. B, 1976, 32, 1240 (cryst struct)

[00028042-7]

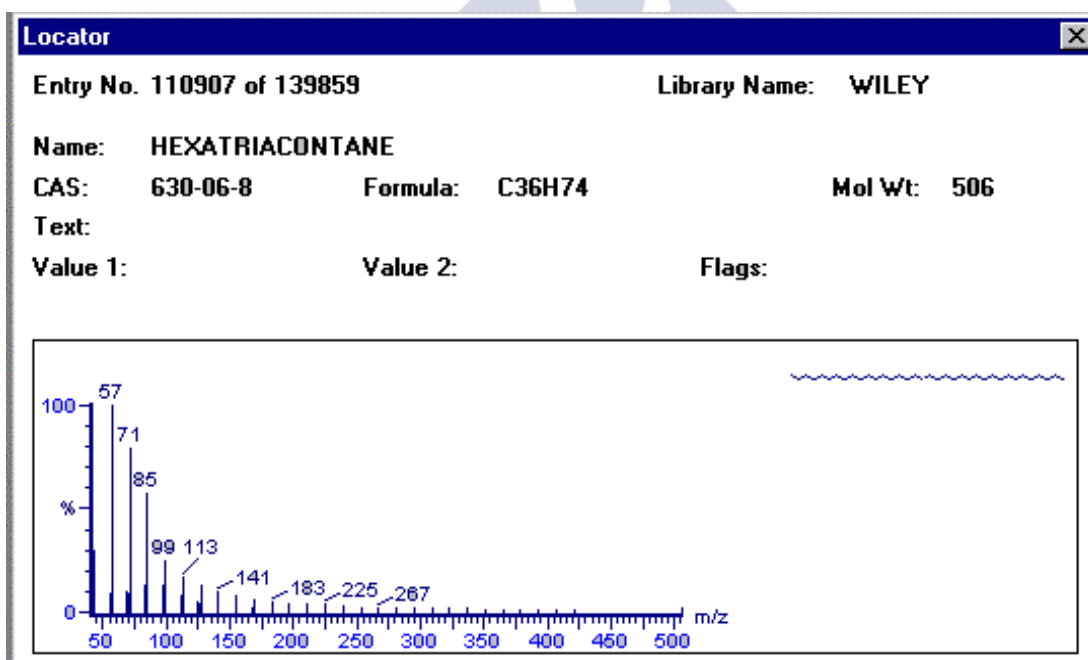


Figura 29: Espectro de masas del C_{36}

OTRAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Los puntos de ebullición aumentan de forma proporcional a su peso y disminuyen al aumentar la ramificación de su estructura molecular mientras que sus puntos de fusión crecen lentamente a medida que aumenta el peso molecular.

Los primeros hidrocarburos de la serie son gases a temperatura ambiente y en estado puro son inodoros, los siguientes hasta el dieciséis son líquidos y poseen un olor parecido al de la gasolina y los superiores son sólidos e inodoros.

Los alcanos son casi completamente insolubles en agua, disminuyendo su solubilidad al aumentar su peso molecular, siendo totalmente solubles en disolventes orgánicos.

Las densidades de los alcanos líquidos son menores que la unidad, e incluso la cera de parafina flota sobre el agua.

Desde el punto de vista químico, la gran estabilidad de los enlaces C-C y C-H así como su escasa polaridad, hacen de los alcanos compuestos muy poco reactivos (Bonner y Castro, 1968).

ETIOLOGÍA

La principal fuente de alcanos, hasta el C_{40} constituye el petróleo o aceite crudo, compleja mezcla de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos, con pequeñas cantidades de otros que contienen nitrógeno, oxígeno o azufre (Brown y col. 1991).

El petróleo crudo, como tal, no tiene utilidad comercial por lo que es necesario someterlo a procesos de refinado siendo normalmente la primera etapa, la separación en diferentes fracciones basada en el punto de ebullición (Tabla I).

Tabla I: Principales fracciones de la destilación del petróleo y principales aplicaciones

| FRACCIÓN | Nº DE CARBONOS | INTERVALO DE EBULLICIÓN | PRINCIPALES APLICACIONES |
|---------------------|----------------|-------------------------|--------------------------------------|
| Gas | C1-C5 | <30 | Combustible, producción de hidrógeno |
| Gasolina | C5-C12 | 30- 200 | Combustible de motores |
| Queroseno, gasoil | C12-C18 | 180- 400 | Combustible, alumbrado |
| Aceites lubricantes | C16-C20 | >350 | Lubricantes |
| Parafinas | >C20 | Sólido bajo pto. fusión | Velas, mechas |
| Asfalto | C36 | Residuos gomosos | Pavimentación, combustible |

Una importante observación que ha surgido de varios estudios es que la toxicidad de ciertos hidrocarburos está fuertemente ligada a su estructura química y a su naturaleza hidrófoba. El mecanismo biológico de la hidrofobicidad consiste en que la proporción del transporte de hidrocarburos dentro de los organismos depende de su solubilidad en las fases lipídicas de la membrana (polarizabilidad) (Fredman, 1989).

Por otro lado, las propiedades hidrófobas están asociadas a la estabilidad química y esto da lugar a su persistencia, por consiguiente, el daño ambiental puede producirse mucho después de que la entrada al ambiente ha cesado.

El petróleo, se ha convertido en una preocupación ambiental seria, dado que su extracción y uso como fuente de energía por los seres humanos ha conducido a su distribución amplia en la biosfera. Esto ha sido muy evidente después de grandes derrames a gran escala en el mar, a partir de pozos petrolíferos; pero los efectos acumulativos de muchos derrames pequeños que se han producido en la tierra y en el mar pueden ser también importantes.

TOXICOLOGÍA

Los efectos tóxicos del petróleo en los organismos vivos pueden dividirse en:

- a- Físicos: causados por el recubrimiento de los organismos o de su ambiente inmediato con petróleo. Esto se observa muy claramente cuando las aves acuáticas quedan cubiertas de petróleo pudiendo causar la muerte por asfixia.
- b- Químicos: los hidrocarburos saturados de bajo punto de ebullición pueden producir anestesia y narcosis en muchos animales inferiores.

Puesto que muchos componentes del petróleo son químicamente estables y no se metabolizan o son excretados una vez que han sido absorbidos, están implicados en las cadenas tróficas (Duffus, 1983).

Las principales manifestaciones de la intoxicación con estos agentes son la irritación pulmonar y la depresión del sistema nervioso central. Pueden tener lugar dos tipos de intoxicación:

- a- Intoxicación aguda (por inhalación o ingestión): náuseas, vómitos, tos e irritación pulmonar que progresa hasta el edema pulmonar y bronconeumonía con fiebre y tos.
- b- Intoxicación crónica (por inhalación): vértigo, debilidad, pérdida de peso, anemia, nerviosismo, dolores en las extremidades y adormecimiento periférico.

La contaminación medioambiental por productos químicos agrícolas y residuos industriales afecta con resultados adversos a la reproducción de las aves de presa. La diversidad de polucionantes da lugar a efectos fisiológicos de diferentes niveles, incluyendo efectos tanto directos sobre el crecimiento de adultos como efectos sobre los embriones. Los efectos sobre embriones incluyen mortalidad o incubación dañada, malogro de los pollos al crecer y

efectos teratogénicos produciendo anormalidades del esqueleto y diferenciación disminuida de los sistemas reproductor y nervioso a través de mecanismos de mimetismo hormonal de estrógenos. El rango de efectos químicos en aves adultas incluyen mortalidad aguda, estrés sub-letal, fertilidad reducida, supresión de formación de huevos, cáscaras de huevos debilitadas e incubación dañada (Fry, 1995).

Los hidrocarburos alifáticos han sido identificados en diferentes matrices medioambientales y biológicas como suelo (López-Ávila y col., 1992; Chesler y col., 1997), sedimentos (Gutiérrez y col., 1996; Kiss y col., 1997), plantas (Frontera y col., 1991), pescados (Quintero y col., 1994; Fazio, 1995), mejillones (Granby y col., 1995; Álvarez y col., 1996), etc.

POLICLOROBIFENILOS

Los policlorobifenilos son compuestos químicos de fórmula general $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ donde $n=1-10$ (monoclorobifenilo hasta decaclorobifenilo) (Fig. 30).



Figura 30: Estructura de policlorobifenilos

Se conocen 209 congéneres de PCBs, pero sólo 130 se encuentran en mezclas comerciales. Cuando varía el grado de cloración se habla de "homólogo" y cuando varía la posición de los átomos de cloro se usa el término "isómero". Así se conocen 10 homólogos y 46 isómeros (Erikson, 1986), de los cuales en este trabajo se han investigado:

PCB₁₀₁: 2, 2', 4, 5, 5' pentaclorobifenilo

PCB₁₃₈: 2, 2', 3, 4, 4', 5' hexaclorobifenilo

PCB₁₈₀: 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5' heptaclorobifenilo

PCB₂₀₆: 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6 nonaclorobifenilo

PCB₁₀₁

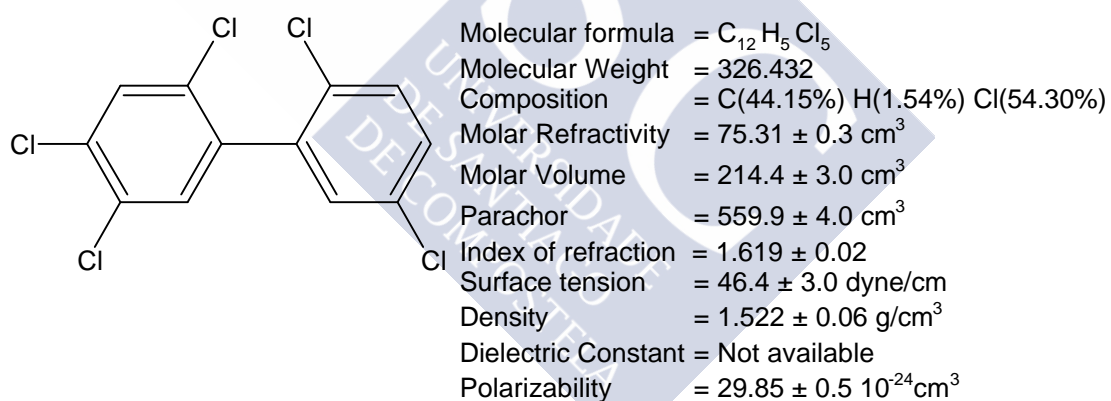
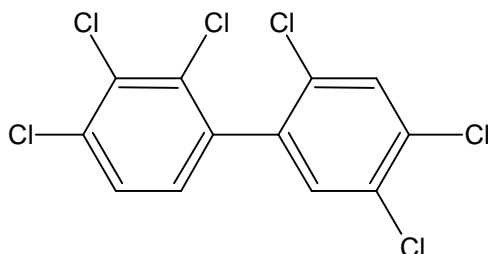
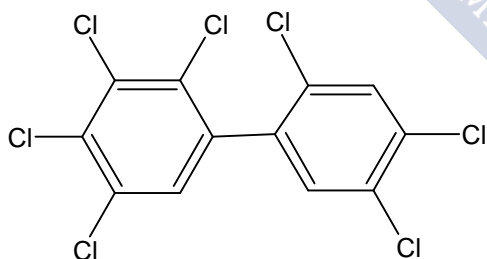


Figura 31: Estructura y propiedades físico-químicas del PCB₁₀₁

PCB138

Molecular formula = $C_{12}H_4Cl_6$
 Molecular Weight = 360.876
 Composition = C(39.94%) H(1.12%) Cl(58.94%)
 Molar Refractivity = $80.21 \pm 0.3 \text{ cm}^3$
 Molar Volume = $226.4 \pm 3.0 \text{ cm}^3$
 Parachor = $595.8 \pm 4.0 \text{ cm}^3$
 Index of refraction = 1.626 ± 0.02
 Surface tension = $47.9 \pm 3.0 \text{ dyne/cm}$
 Density = $1.593 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$
 Dielectric Constant = Not available
 Polarizability = $31.79 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Figura 32: Estructura y propiedades físico-químicas del PCB138

PCB180

Molecular formula = $C_{12}H_3Cl_7$
 Molecular Weight = 395.321
 Composition = C(36.46%) H(0.76%) Cl(62.78%)
 Molar Refractivity = $85.11 \pm 0.3 \text{ cm}^3$
 Molar Volume = $238.3 \pm 3.0 \text{ cm}^3$
 Parachor = $631.7 \pm 4.0 \text{ cm}^3$
 Index of refraction = 1.632 ± 0.02
 Surface tension = $49.3 \pm 3.0 \text{ dyne/cm}$
 Density = $1.658 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$
 Dielectric Constant = Not available
 Polarizability = $33.74 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Figura 33: Estructura y propiedades físico-químicas del PCB180

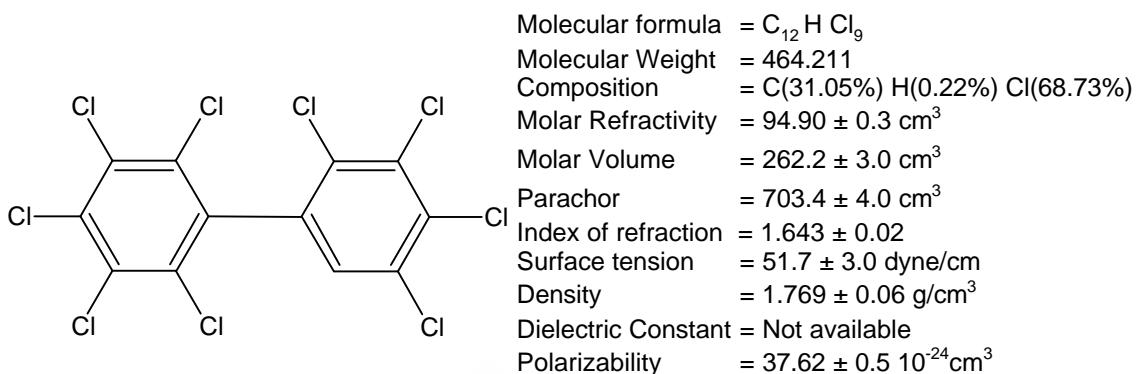
PCB206

Figura 34: Estructura y propiedades físico-químicas del PCB206

OTRAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Individualmente, la mayoría de los congéneres de PCBs son incoloros y sólidos cristalinos a temperatura ambiente y presión atmosférica, pero algunos de los menos clorados son líquidos bajo estas condiciones.

Los PCBs tienen una serie de características físicas y químicas que han contribuido a su difundido uso:

- Baja solubilidad acuosa
- No inflamables
- Resistentes a la oxidación
- Resistentes a la hidrólisis
- Baja conductividad eléctrica (Connell, 1997)

Estos compuestos no se degradan en el medio ambiente, son lipofílicos persistentes y tienen tendencia a bioacumularse.

ETIOLOGÍA

Los PCBs fueron producidos comercialmente como mezclas complejas desde 1929 en EEUU mediante cloración directa del bifenilo con cloro gas (Erikson, 1986). La fabricación de PCBs tuvo lugar en muchos países y fueron comercializados con diferentes nombres tales como Aroclor, Chlophen, Kanechlor y Fenclor.

A escala mundial, "Monsanto Corporation" era el principal fabricante de PCBs; sus Aroclor eran una serie de mezclas que comprendían gran cantidad de congéneres de PCBs, cada uno con un código de 4 dígitos, de los cuales, los 2 primeros indican el bifenilo y los 2 últimos el porcentaje de cloro que hay en el compuesto (por ejemplo el Aroclor₁₂₆₀ contiene un 60 % de cloro) (Connell, 1997).

La fabricación industrial de los PCBs fue prohibida en EEUU en 1977 ya que se comprobó que eran persistentes y bioacumulativos y que su tiempo de vida útil es de 30 años o más.

Sin embargo en Europa su producción continuó hasta 1987 con la excepción de Francia, Italia y las Repúblicas Checa y Eslovaca que mantuvieron la síntesis hasta 1994 (Hutchinson y Simmonds, 1994).

Las fuentes de PCBs encontradas en el medioambiente se relacionan con su uso ahora y en el pasado ya que una gran proporción de estos compuestos utilizados en el pasado están todavía presentes en el medioambiente.

Se estima que alrededor de 400 millones de toneladas de PCBs están presentes en el medioambiente, lo cual representa el 30 % de la producción mundial.

Aproximadamente el 60 % del total de PCBs se encuentra en la hidrosfera, principalmente en los océanos, alrededor del 1 % en la atmósfera y el resto en el medioambiente terrestre.

A pesar de las relativamente bajas presiones de vapor, el transporte atmosférico y la dispersión son importantes y son la causa de la presencia de PCBs en áreas tan remotas como las regiones polares (Connell, 1997).

Los PCBs tuvieron una amplia variedad de usos comerciales, particularmente en equipamientos eléctricos tales como condensadores y transformadores. En estas aplicaciones, los PCBs, fueron empleados como fluidos que transfieren calor pudiéndose disipar a la atmósfera. Esto refleja la relativamente alta estabilidad térmica de los PCBs.

También fueron usados porque son un medio aislante o dieléctrico y al no ser inflamables reducen el riesgo de explosiones e incendios como consecuencia de chispazos.

Tales aplicaciones, particularmente con grandes condensadores y transformadores, son llamados "sistema-cerrado controlable". La cantidad de PCBs implicada es tal que hay un incentivo para recuperar y deshacerse del material. Además, excepto que haya una fuga accidental, los PCBs no están en contacto directo con el medioambiente.

Los condensadores pequeños, por ejemplo, los asociados con sistemas de iluminación, de aire acondicionado, bombas o ventiladores pueden contener PCBs. A menudo se deshacen de estos condensadores en vertederos junto con el equipo en el cual está incorporada cuando éste alcance el final de su vida de trabajo. Esta evolución es conocida como "sistema-cerrado no controlable".

Otras aplicaciones de PCBs que pueden ser clasificadas como "sistemas-cerrados no controlables" incluyen fluidos hidráulicos y lubricantes.

Otros usos, llamados "sistemas abiertos", se han dejado de utilizar ya que provocan polución ambiental directa en aplicaciones tales como plasticidas y agentes incombustibles en pinturas, adhesivos, tinta y papel de copia.

Como consecuencia de estos usos, las principales fuentes de PCBs encontrados en el medioambiente incluyen:

- Incineradoras abiertas o combustión incompleta de residuos sólidos que contienen PCBs.
- Vaporización de PCBs en aplicaciones de "sistema abierto"
- Derramamientos accidentales o fugas en aplicaciones como "sistemas cerrados".
- Desechos en sistemas de desagüe y la subsiguiente dispersión de lodos residuales.

Los PCBs han sido identificados en diversas matrices medioambientales y biológicas como: sedimentos, ostras (Hale y col., 1990), pescados (Hale y col., 1991; Johansen y col., 1992; Gere y col., 1994; Chevrenil y col., 1995), leche (Mills y col., 1993); aves rapaces (Newton y col., 1993; Olafsdottir y col., 1995), tortugas (Bergeron y col., 1994), mamíferos (Muir y col., 1995; Echarri y col., 1998), aire (McConnell y col., 1999).

TOXICOLOGÍA

Los PCBs están incluidos en la Lista Prioritaria de Sustancias Peligrosas de la ATSDR/USEPA de 1997.

La toxicidad de los PCBs depende de la estructura total de la molécula, una vez que ésta ha sido dividida en sus elementos constituyentes, se ha visto que no hay ninguna posibilidad de polución por el bifenilo (Moriarty y col., 1988).

El potencial tóxico de mezclas comerciales de PCBs varía de acuerdo con la proporción relativa de los congéneres presentes.

Los congéneres de PCBs presentan un amplio rango de toxicidad; los más tóxicos tienen sustituyentes de cloro en todas o alguna de estas posiciones: 3, 3', 4, 4', 5, 5'. Estos congéneres son conocidos como non-orto o coplanar PCBs.

Los PCBs pueden entrar en el cuerpo humano a través de alimentos contaminados y a través de la piel por contacto con el aire. La mayor ruta de exposición es por comer pescado y huevos de pescado procedentes de aguas polucionadas con estos compuestos. Por otro lado, la contaminación por agua de bebida es mínima. Se sabe que casi todas las personas tienen PCBs en su organismo, incluyendo niños que han tomado leche materna que contenía PCBs.

El Departamento de Salud Humana de los Estados Unidos han determinado que los PCBs pueden provocar carcinogénesis.

La FDA especifica valores límites de PCBs de 0.2-3 ppm en alimentos infantiles, huevos, leche, otros productos lácteos y aves de corral.

Varios países han establecido límites máximos legales para PCBs en alimentos. En Holanda se han fijado límites de calidad para ciertos congéneres de PCBs en leche, productos derivados de la pesca, carnes y huevos comprendidos entre 0.5-1 mg/kg peso graso (WHO, 1998).

La USEPA especifica un nivel máximo de 0.0005 mg/L de PCBs en agua de bebida (ATSDR, 1997).

Estudios realizados sobre personas expuestas a PCBs en su lugar de trabajo, sugieren que tienen grandes posibilidades de padecer cáncer de hígado.

El Instituto Nacional para la Seguridad y Salud en el Trabajo (NIOSH) recomienda un límite de exposición ocupacional de PCBs de 0.001 mg/m³ en el aire durante 10 horas de trabajo al día (ATSDR, 1989).

Está aceptado, generalmente, que la toxicidad aguda de los PCBs es relativamente baja.

Los PCBs tienen tendencia a producir efectos tóxicos crónicos. La exposición crónica del hombre a PCBs produce daños en el hígado así como un estado de la piel conocido como cloracné, que se caracteriza por la aparición de comedones y quistes en la cara y cuello, pero en casos severos también aparecen en el tórax, espalda y genitales.

Otros síntomas de exposición crónica incluyen náuseas, vómitos, ictericia y fatiga.

Cambios bioquímicos incluyen disminución de vitamina A, alteración de metabolismo lipídico y cambios hormonales (Connell, 1997).

Los efectos provocados por PCBs en huevos de aves incluyen mortalidad o desarrollo reducido, efectos teratogénicos produciendo anomalías en el esqueleto y daños en la diferenciación del sistema nervioso y reproductor a través de mecanismos de mimetismo hormonal de estrógenos y fallos en el crecimiento de los pollos.

El rango de efectos químicos en aves adultas abarca mortalidad aguda, estrés sub-letal, reducción de la fertilidad, supresión de formación de huevos, y daños en la incubación y crianza de pollos (Vos, 1972).

Los tipos de polucionantes que muestran efectos sobre la reproducción incluyen a los pesticidas organoclorados y polucionantes industriales, pesticidas organofosforados, hidrocarburos del petróleo, metales pesados y un gran número de herbicidas y fungicidas. o,p'-DDT, policlorobifenilos (PCBs) y mezclas de organoclorados han sido identificados como estrógenos medioambientales que afectan a poblaciones de crías de gaviotas en el Sur de California, Los Grandes Lagos y Puget Sound (Fry, 1995).

Los PCBs y mezclas de organoclorados han sido identificados como estrógenos medioambientales en gaviotas de varios países.

Los organoclorados estrogénicos representan una importante clase de tóxicos en aves porque la diferenciación de su sistema reproductor es estrógeno-dependiente.

Los principales síntomas clínicos en aves consisten en:

- Jadeo, provocado por edema pericárdico y pulmonar.
- Es posible un estasis pasajero del intestino durante 2 ó 3 días.
- En fases avanzadas aparece decaimiento, plumas erizadas, debilidad y muerte.

La concentración letal media (CL₅₀) en el caso de las aves, es del orden de 100-400 ppm dependiendo del porcentaje de cloro y de la duración del consumo (Vos, 1972).

POLICLOROTERFENILOS

Los policloroterfenilos están constituidos por 3 anillos aromáticos con configuraciones en meta-, orto-, o para-, de forma que cualquier átomo de hidrógeno puede ser sustituido por un cloro, siendo su fórmula empírica C₁₈H_{14-n}Cl_n (Fig. 35).

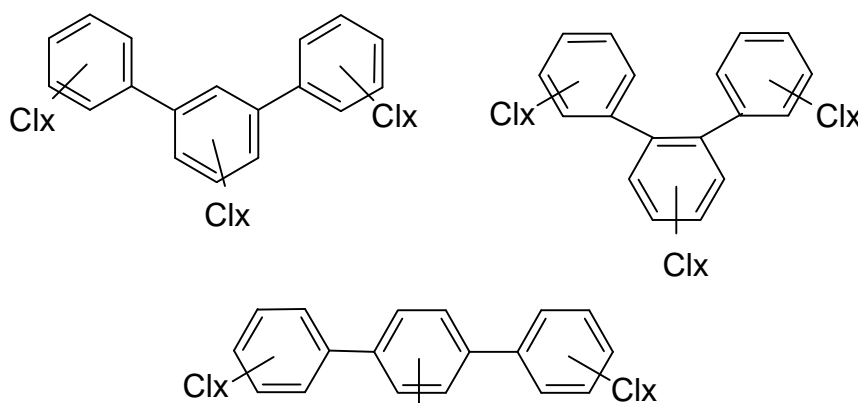


Figura 35: Estructura de los policloroterfenilos

Los PCTs poseen una estructura y propiedades físico-químicas similares a los PCBs, por lo tanto son también lipofílicos persistentes y tienen tendencia a bioacumularse (Remberg y col., 1998).

ETIOLOGÍA

Los PCTs se sintetizan como mezclas complejas cuyos componentes poseían diferentes grados de cloración. Los PCTs fueron fabricados en Estados Unidos desde 1929 hasta 1972 y además fueron producidos en Francia, Italia, Japón y la República Federal alemana. Se estima que la producción de PCTs en dicho período de tiempo fue de 50 millones de toneladas, que se equivale con el 15 % de la cantidad de PCBs fabricada (Gallager y col., 1995).

Los policloroterfenilos fueron comercializados por "Monsanto Corporation" bajo la marca denominada Aroclor cada uno de los cuales era designado por 4 dígitos, los 2 primeros hacen referencia al terfenilo, mientras que los 2 últimos indican el porcentaje de cloro (por ejemplo, el Aroclor 5460 contiene un 60 % de cloro) (Hale y col., 1990).

Los PCTs han sido usados en fluidos hidráulicos, adhesivos, equipos eléctricos, plasticidas y pinturas por sus propiedades dieléctricas y aislantes.

En cuanto a las consecuencias medioambientales, los PCTs no fueron objeto de las atenciones reguladoras que tuvieron los PCBs (Hale y col., 1990), sin embargo han sido identificados en varias matrices medioambientales tales como suelos (Remberg y col., 1998), sedimentos (Risebrought y col., 1990; Hale y col., 1990), agua de ríos (Freudenthal y Greve, 1973), aves (Falandysz y col., 1980), pescados (Hale y col., 1991; Gallagher y col., 1995) y mejillones (Simal y col., 1991; Álvarez y col., 1995) así como en alimentos y materiales de envasado en contacto con los mismos que suponen una vía de exposición directa para el hombre (Villeneuve y col., 1973).

TOXICOLOGÍA

A pesar de la similitud de los PCTs y los PCBs en cuanto a su estructura y propiedades físico-químicas, no existen muchos estudios sobre la toxicidad producida por estos compuestos, pero se considera que deben tener un potencial tóxico similar a los bifenilos policlorados.

Los efectos en animales mamíferos expuestos a altas cantidades de Aroclor₅₄₆₀ incluye pérdida de pelo, edema subcutáneo, cloracné, hiperplasia y displasia de la mucosa gástrica y transformaciones neoplásicas. El hígado es el órgano más perjudicado ya que provoca el incremento de los niveles de citocromo P₄₅₀ y de las enzimas microsomiales hepáticas produciendo carcinogénesis.



Aunque estos compuestos han sido analizados por métodos tradicionales, en este trabajo se ha utilizado la extracción por fluidos supercríticos más rápida y novedosa.

EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

La utilización de la nueva técnica de extracción mediante fluidos supercríticos (Fig. 36) de contaminantes medioambientales en diferentes matrices ha ido en aumento en los últimos años.

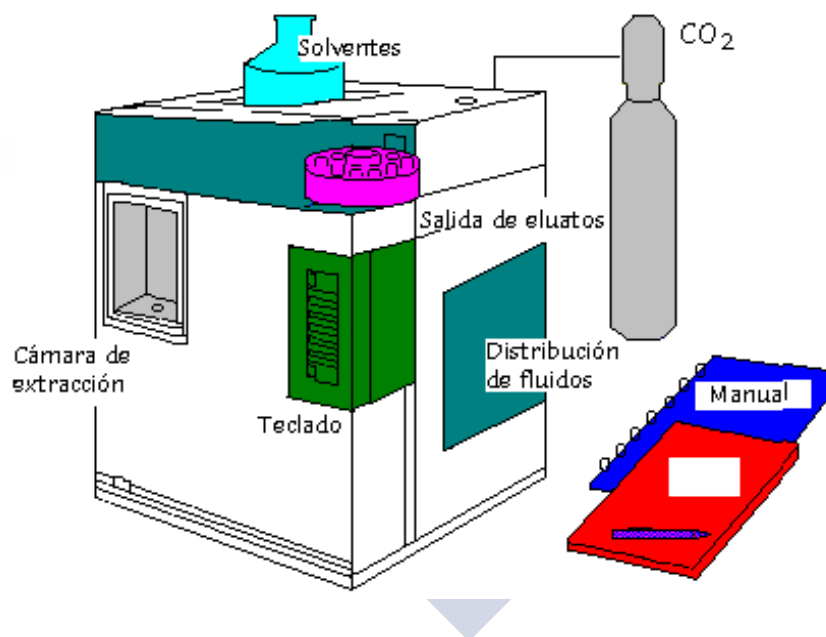


Figura 36: Extractor de fluidos supercríticos

La extracción de PCBs y PCTs de muestras biológicas a través del extractor de fluidos supercríticos no sólo es más rápida que el tradicional Soxhlet si no que también genera extractos más limpios.

En este trabajo se aplica la técnica de extracción con fluidos supercríticos cuyo fundamento es el siguiente:

Un fluido supercrítico es aquel que se encuentra en condiciones de presión y temperatura superiores a las de su punto crítico, en las cuales no se condensa por muy elevada que sea la presión que se aplique y no se vaporiza al incrementar la temperatura; por lo consiguiente, posee las propiedades físicas de transporte de un gas (viscosidad y difusividad) y las propiedades químicas solventes de un líquido (poder de solvatación y densidad).

Las principales ventajas de un fluido supercrítico son:

- Su elevado poder solvente permite que muchas sustancias sean solubles en el fluido.
- Por su elevada difusividad, las sustancias químicas disueltas se propagan rápidamente a través del fluido.
- El fluido puede penetrar por pequeños resquicios de un material porque no presentan tensión superficial.
- Su baja viscosidad facilita la entrada del fluido en las matrices a extraer.

El poder solvente se incrementa con la densidad y ésta varía según las condiciones de presión y temperatura.

Hay diferentes fluidos que se pueden utilizar para la extracción en condiciones supercríticas tales como: etileno, dióxido de carbono, etano, óxido nitroso, propano y amoníaco. El más utilizado es el CO₂ debido a sus propiedades no tóxicas y su presencia como fluido supercrítico a baja temperatura y presión (Van Bavel y col., 1995; Hale y col., 1995).

La extracción con fluidos supercríticos se puede llevar a cabo mediante dos tipos de métodos:

a. Método "off-line".- se caracteriza por la realización separadamente de los procesos de extracción y análisis. Existen tres variantes para la realización de la extracción:

- Estática: la muestra se empapa en el fluido supercrítico y al cabo de algún tiempo éste se bombea hacia la columna de retención donde los analitos son concentrados.
- Dinámica: el fluido supercrítico pasa a través de la muestra una sola vez y posteriormente se dirige hacia la columna de retención.
- Recirculación: el fluido pasa repetidamente a través de la muestra y después de algún tiempo va hacia la columna de retención donde se concentran los analitos.

b. Método "online".- los procesos de extracción y análisis se realizan de forma combinada sustituyendo la columna de retención por un instrumento analizador. (Hewlett Packard, 1990; Sandra y col., 1995).

Las ventajas del extractor de fluidos supercríticos frente a otros métodos de extracción utilizados tradicionalmente son la mayor eficacia, rapidez y facilidad de uso así como el menor volumen de solvente necesario.

LEGISLACIÓN ESPAÑOLA RELATIVA A AVES RAPACES

REAL DECRETO 439/1990 DE 30 DE MARZO, POR EL QUE SE REGULA EL CATÁLOGO NACIONAL DE ESPECIES AMENAZADAS

La Ley 4/1989, de 27 de marzo, de conservación de los espacios naturales y de la flora y la fauna silvestres, crea en su artículo 30.1 el catálogo nacional de especies amenazadas, en el que se incluirán, según establece el artículo 29 de la misma ley, las especies, subespecies o poblaciones cuya protección efectiva exija medidas específicas por parte de las administraciones públicas.

Este proceso de catalogación, cuyos efectos son los que determina el artículo 31 de la Ley, es uno de los principios fundamentales de la misma, pues implica que la protección de las especies amenazadas no consista tan solo en medidas positivas por parte de las administraciones públicas para remediar los factores de amenaza sobre las especies de flora y fauna sobre sus hábitats.

Además, el Real Decreto cataloga como especies o subespecies "en peligro de extinción", aquellas que habiendo sido científicamente identificadas como tales, requieren una acción urgente e inmediata para garantizar su conservación. Se prevé la catalogación, como "de interés especial" de determinadas especies, cuya conservación exige la adopción de medidas de protección entre las que se incluyen las especies: *Buteo buteo*, *Tyto alba* y *Strix aluco*.

LEGISLACIÓN EUROPEA RELATIVA A PCBs y PCTs

1. DIRECTIVA 75/439/CEE RELATIVA A LA GESTIÓN DE LOS ACEITES USADOS

En la misma se denominan "aceites usados" a todos los aceites industriales, con base mineral o lubricantes que se hayan vuelto inadecuados para el uso que se les hubiera asignado inicialmente y, en particular, los aceites usados de los motores de combustión y de los sistemas de transmisión, así como los aceites minerales lubricantes, aceites para turbinas y sistemas hidráulicos. No incluye los residuos procedentes de refinerías del petróleo.

El principal objetivo de dicha Directiva es la protección del medioambiente frente a los efectos perjudiciales cuyo origen sea la evacuación, depósito o tratamiento de este tipo de aceites que obliga a garantizar que los "aceites usados" utilizados como combustible no constituyan un residuo tóxico y peligroso y que no contengan policlorobifenilos y policloroterfenilos en concentraciones superiores a 50 ppm.

Posteriormente ha sido modificada por la Directiva 87/101/CEE en la que se exige una mayor efectividad en el control de la eliminación de los aceites mediante su regeneración.

2. DIRECTIVA 75/442/CEE modificada por la DIRECTIVA 91/156/CEE, define el concepto de "residuo" como cualquier sustancia u objeto del cual se desprende o tiene la obligación de desprenderse el poseedor. Entre dichas sustancias se encuentran aquellas materias que, bien se hayan vertido por accidente o bien aquellas que han sido polucionadas (por ejemplo materia polucionada por PCB).

Además esta directiva obliga a los Estados miembros a garantizar la eliminación y la valorización responsable de los mismos y a adoptar medidas encaminadas a limitar su producción.

3. DIRECTIVA 91/689/CEE RELATIVA A LOS RESIDUOS PELIGROSOS

La presente Directiva tiene por objeto aproximar a los Estados miembros en materia de gestión controlada de residuos peligrosos.

A efectos de la presente Directiva se entenderá por "residuo peligroso": cualquier residuo que figure en una lista que se elaborará con arreglo al procedimiento establecido en el artículo 18 de la Directiva 75/442/CEE y tomando como base los Anexos I y II de la presente Directiva, a más tardar 6 meses antes de la fecha de entrada en vigor de la presente Directiva. Tales residuos deberán tener una o más propiedades de las enumeradas en el Anexo III. Dicha lista tendrá en cuenta el origen y composición de los residuos y, cuando corresponda, los valores límite de concentración. En el Anexo I A aparecen las categorías o tipos de residuos peligrosos clasificados según su naturaleza o la actividad que los genera donde se incluyen, entre otros, sustancias que contengan PCB y/o PCT.

4. DIRECTIVA 94/67/CE RELATIVA A LA INCINERACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS

El objetivo de la presente Directiva es establecer medidas y métodos para impedir o reducir tanto como sea posible los efectos sobre el medioambiente, especialmente la contaminación atmosférica, la del suelo y la de las aguas superficiales y subterráneas, así como los riesgos para la salud humana, resultantes de la incineración de residuos peligrosos y, con este fin establecer y mantener las condiciones adecuadas de explotación y los valores límite de emisión para las instalaciones de incineración de residuos peligrosos en la comunidad. La presente Directiva se aplicará sin perjuicio de la legislación comunitaria correspondiente, especialmente la relativa a los residuos peligrosos y a la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores en las instalaciones de incineración.

A efectos de la presente directiva se entenderá por:

"Residuos peligrosos": los residuos sólidos o líquidos, tal y como se establece en el apartado 4 del artículo 1 de la Directiva 91/689/CEE relativa a los residuos peligrosos entre los que se encuentran los PCBs y PCTs. No obstante quedarán excluidos del ámbito de aplicación de la presente Directiva, entre otros, los siguientes residuos peligrosos:

- Los residuos líquidos combustibles, incluidos los aceites usados, tal y como se definen en el artículo 1 de la DIRECTIVA 75/439/CEE relativa a la gestión de aceites usados si cumplen los 3 criterios siguientes:
 - i. Que el contenido en masa de hidrocarburos aromáticos policlorados, por ejemplo, los policlorobifenilos no sobrepase las concentraciones establecidas en la pertinente legislación comunitaria.
 - ii. Que estos residuos no se conviertan en peligrosos por contener otros componentes de los enumerados en el anexo II de la DIRECTIVA 91/689/CEE en cantidades o concentraciones no compatibles con el logro de los objetivos fijados en el artículo 4 de la DIRECTIVA 75/442/CEE.
 - iii. Que el valor calorífico neto sea, como mínimo, de 30MJ por kilogramo.

5. DIRECTIVA 96/59/CE RELATIVA A LA ELIMINACIÓN DE LOS POLICLOROBIFENILOS Y DE LOS POLICLOROTERFENILOS (PCB/PCT)

La presente directiva tiene por objeto la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre la eliminación controlada de los PCB, la descontaminación o eliminación de aparatos que contengan PCB y la eliminación de PCB usados a fin de eliminarlos completamente con arreglo a las disposiciones de la presente Directiva.

A efectos de la presente Directiva se entenderá por:

a- PCB:

- los policlorobifenilos
- los policloroterfenilos
- cualquier mezcla cuyo contenido total de cualquiera de las sustancias anteriormente mencionadas sea superior al 0.005 % en peso

b- "aparatos que contienen PCB": cualquier aparato que contenga o haya contenido PCB (por ejemplo transformadores, condensadores, recipientes que contengan cantidades residuales) y que no haya sido descontaminado. Los aparatos de un tipo que pueda contener PCB se considerarán como si contuvieran PCB a menos que se pueda razonablemente presumir lo contrario.

c- "PCB usado": cualquier PCB considerado como residuo con arreglo a la directiva 75/442/CEE.

d- "poseedor": la persona física o jurídica que esté en posesión de PCB, PCB usados o de aparatos que contengan PCB.

e- "descontaminación": el conjunto de operaciones que permiten que los aparatos, objetos, materiales o fluidos contaminados por PCB puedan reutilizarse, reciclarse o eliminarse en condiciones seguras y que podrá incluir la sustitución, entendiéndose por ésta toda operación de sustitución de los PCB por fluidos adecuados que no contengan PCB.

f- "eliminación": las operaciones previstas en el Anexo II A de la Directiva 75/442/CEE.

Además esta Directiva obliga a los Estados miembros a adoptar, sin perjuicio de sus obligaciones internacionales, las medidas necesarias para garantizar la eliminación de PCB usados y la descontaminación o eliminación de PCB y aparatos que contengan PCB lo antes posible. Para los aparatos y los PCB contenidos en los mismos que estén sometidos a inventario de conformidad con lo dispuesto en el apartado 1 del artículo 4, la descontaminación y la eliminación se efectuarán a más tardar a finales del año 2010.

LEGISLACIÓN ESPAÑOLA SOBRE LOS RESIDUOS TÓXICOS Y PELIGROSOS

Con el ingreso de España en la UE (Unión Europea) se aconseja el dictado de una Legislación Nacional específica, así en la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, inspirada en la Directiva 78/319/CEE, se insiste en la prevención de los posibles riesgos para la salud humana, los recursos naturales y el medioambiente, y se definen de igual forma los conceptos de residuo tóxico y peligroso. Entre este tipo de residuos se incluyen los PCBs y PCTs, regulados por el:

- **REAL DECRETO 833/1988**, de 20 de julio y la ORDEN de 14 de abril de 1989 del Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo sobre gestión de los policlorobifenilos y policloroterfenilos que en su Anexo I referido a los tipos de residuos peligrosos incluye los productos que contengan policlorobifenilos (PCB) y policloroterfenilos (PCT), definiendo PCB como los policlorobifenilos, policloroterfenilos y las mezclas que contengan policlorobifenilos o policloroterfenilos, incluyendo los aceites usados, cuyo contenido en PCB sea superior al 0.005 % de peso.



Antecedentes bibliográficos

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS

FRONTERA, M. A. y col. (1991) presentan los resultados obtenidos al estudiar los compuestos menos polares (hidrocarburos alifáticos, lípidos, esteroides y terpenos) del extracto de éter de petróleo de flores y tallos con hojas de la maleza. Realizan la purificación a través de sílica gel e identifican los hidrocarburos (C₁₉ hasta C₃₃) mediante cromatografía gaseosa con columna empacada y con detector de ionización de llama. El resultado más elevado que encuentran es en el C₂₉ tanto en la flor como en tallos con hojas con unos valores de 43 y 21 % respectivamente.

SERRAZANETTI, G. P. y col. (1991) determinan hidrocarburos alifáticos (C₁₅ hasta C₃₀) en plancton del Mar Adriático para evaluar su distribución, concentración y el origen de estos compuestos. Realizan la extracción mediante saponificación de los lípidos con potasa alcohólica, encontrando una concentración media de 8.4 µg/g peso seco.

LÓPEZ-ÁVILA, V. y col. (1992) describen un procedimiento de extracción con fluidos supercríticos de hidrocarburos del petróleo de varias muestras de suelo; realizan la extracción a 340 atm. y 80 °C usando CO₂ supercrítico a un flujo entre 1-2 mL/min. Recogen el extracto en tetracloroetileno, purifican con sílica gel y realizan el análisis por espectrometría de infrarrojos. La exactitud del método es del 80 %, la precisión es ± 20 % y el límite de detección 10 µg/g.

GERE, D. R. y col. (1993) examinan, aplicando sistemas de extracción por fluidos supercríticos, muestras de problemas medioambientales comunes: productos del petróleo cedidos de tanques de almacenamiento subterráneos y PCBs de aceite. Los contaminantes son extraídos mediante SFE con CO₂, trampa ODS e iso-octano como solvente y analizados por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones y detector de ionización de llama, cromatografía líquida de alta resolución y cromatografía de gases con detector de masas.

QUINTERO, S. y DÍAZ, C. (1994) investigan la presencia de hidrocarburos alifáticos en 3 especies de pescados de las Islas Canarias, mediante extracción en Soxhlet, saponificación con potasa alcohólica y posterior centrifugación. Purifican con sílica y alúmina y eluyen con hexano. Son identificados por cromatografía gaseosa con columna SPB-5 y detector de ionización de llama. El valor medio más elevado que encuentran de hidrocarburos alifáticos totales es de 12,812 mg/kg peso fresco.

GRANBY, K y SPLIID, N. H. (1995) determinan hidrocarburos y algunos compuestos organoclorados en mejillones de Dinamarca. Los hidrocarburos (C₁₂ hasta C₃₆) son extraídos mediante saponificación con etanol y KOH y posteriormente purifican a través de columna cromatográfica de alúmina activada. Los identifican mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama y columna BP-5. Obtienen un porcentaje de recuperación del 92 ± 16 % y encuentran una concentración que oscila entre 7.5 y 108 ppm peso seco.

FAZIO, G. (1995) investiga la presencia de los hidrocarburos alifáticos C₂₀, C₂₂ y C₂₄ en músculo de pescado del Mar Ligure (Italia), mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama. Encuentran concentraciones que oscilan entre 13 y 276 µg/kg.

ÁLVAREZ, M. E. y col. (1996) investigan la polución debida a hidrocarburos alifáticos en muestras de rodaballos y salmones después del accidente del petrolero "Aegean Sea" mediante extracción en Soxhlet con hexano:diclorometano (1:1), purifican con minicolumnas de florisil y los identifican por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama y columna RSL-200. El nivel más elevado encontrado es 189.6 mg/kg peso total en salmones.

CARRIL, S. y col (1996) desarrollan un procedimiento de extracción/concentración de multicomponentes para el enriquecimiento de PCBs, PCTs e hidrocarburos alifáticos (pristano, C₁₈, C₁₉, C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₈, C₃₂ y C₃₆) en hígado de cerdo. Estos componentes del extracto enriquecido eran entonces purificados a través de "sep-pack" de sílica, eluidos con hexano y analizados simultáneamente por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones, detector de ionización de llama y columna capilar RSL-200. Las medias de las recuperaciones están en un rango entre 81.5 % para pristano y 93 % para PCBs; RSD % (0.9-6.7). El método es preciso y reproducible.

GUTIÉRREZ, E. A. y col. (1996) analizan contaminantes orgánicos en sedimentos recogidos en 39 estaciones entre octubre y noviembre de 1992. Los hidrocarburos alifáticos se extraen por Soxhlet y se analizan por cromatografía gaseosa usando detector de ionización de llama y columna DB-5. Los hidrocarburos alifáticos incluyen la suma de alcanos normales de n-C₁₀ a n-C₃₄ más pristano y fitano y sus concentraciones oscilan entre 0.130 y 2.9 ppm.

CHESLER, S. N. y col. (1997) evalúan un método analítico basado en extracción con fluidos supercríticos (CO₂), con trampa de acero inoxidable y hexano como solvente seguido por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama; lo comparan con extracción mediante Soxhlet y determinan la contaminación con gasoil de muestras estándar de suelos con un nivel de hidrocarburos totales del petróleo de 100 µg/g. Mientras que ambos métodos de extracción tienen la misma desviación estándar relativa del 3 %, el extractor de fluidos supercríticos requiere mucho menos tiempo, usa menor cantidad de disolventes orgánicos y proporciona mejores recuperaciones de los hidrocarburos más volátiles n-C₁₀ al n-C₁₂.

KISS, G. y col. (1997) presentan los resultados de la determinación de hidrocarburos volátiles en muestras de aerosol atmosférico, precipitados y sedimentos recogidos en el Lago Balaton. Los n-alcenos son extraídos en un baño de ultrasonidos con n-hexano, purificados con cartuchos de sílica y analizados por cromatografía de gases con detector de masas con columna capilar SPB-1. Encuentran unas concentraciones que oscilan entre 1.5 y 41.6 ng/m³.

LIANG, S. y TILOTTA, D. C. (1998) describen el uso de argon supercrítico para la extracción de hidrocarburos del petróleo de muestras de suelos. Realizan sobrecargas en arena, marga y barro obteniendo porcentajes de recuperación que aumentan con el incremento de presión y/o temperatura en el extractor de fluidos supercríticos, consiguiendo los mejores resultados a 500 atm. y 150 °C. Realizan el análisis por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama con columna DB-1 y confirman la identificación de los picos por cromatografía de gases con detector de masas. Específicamente la extracción con CO₂ y argon supercríticos tienen similar porcentaje de recuperación y reproducibilidad pero el argon requiere un poco más de tiempo de extracción (7 minutos más).

MORSELLI y col. (1998) analizan hidrocarburos alifáticos mediante extracción por fluidos supercríticos con CO₂ modificado con acetona a 227 bar. y 80 °C usando una trampa ODS y como solvente hexano. Analizan el extracto con un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama y columna de metilsilicona, obteniendo un porcentaje de recuperación medio del 80 %.

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE PCBs y PCTs

HALE, R. C. y col. (1990) extraen Aroclor₅₄₃₂ de sedimentos y ostras con diclorometano en Soxhlet seguido de purificación mediante columnas de florisil, cuantifican por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones y columna DB-5 y confirman la identificación por cromatografía de gases con detector de masas. Las concentraciones encontradas en sedimentos y ostras eran tan elevadas como 250000 µg/kg y 35000 µg/kg respectivamente, expresados en materia fresca.

HALE, R. C. y col. (1991) separan PCTs del material lipídico de pescados mediante cromatografía de gel-permeación con 2 columnas empaquetadas con resinas S-X3 y S-X8. Los PCTs son analizados con un cromatógrafo de gases equipado con un sistema de detección de conductividad electrolítica y una columna DB-5. Encuentran valores de Aroclor₅₄₆₀ del orden de 26 mg/kg en sedimentos de río y de Aroclor₅₄₃₂ entre 35-250 mg/kg en pescados y sedimentos respectivamente.

MULCAHEY, L. J. y col. (1991) evalúan distintas fases sólidas utilizadas como trampas para la extracción por fluidos supercríticos (off-line) con CO₂. Determinan la eficacia de trampas de fase normal y reversa con hidrocarburos, fenoles y "test mezcla". Estas trampas fueron posteriormente usadas para la extracción de PCBs en sedimentos de río. Investigan también fases de fritado de polietileno y hexano "ice-cold" como solvente de elución para la extracción de PCBs en muestras de tejidos biológicos. Otro tipo de trampa usada es una superficie sólida como cuentas de acero inoxidable y cuentas de cristal o también un sorbente de fase-sólida, el cual, la mayoría de las veces es material cromatográfico empaquetado. Para los 5 PCBs individuales estudiados usan trampa de diol y las condiciones son 350 atm. de presión, temperatura termostaticada a 50 °C y temperatura de la trampa -50 °C. Usando CO₂ como fluido supercrítico obtienen un porcentaje de recuperación entre 44.65 % para los PCBs 52 y 65 % para el PCB₁₇₀ mientras que si añaden 0.8 % de tolueno como modificador obtienen unos valores que oscilan entre 29 % para los PCBs₅₂ y 47 % para el PCB₁₃₈.

TANABE, S. y col. (1991) analizan PCBs en grasa de cerdo mediante extracción en Soxhlet y cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones. Consiguen porcentajes de recuperación superiores al 90 % y el límite de detección es 10 µg/kg. La concentración media encontrada es 0.01 mg/kg en peso total.

DAVID, F. y col. (1992) optimizan las condiciones de extracción con fluidos supercríticos de muestras sobrecargadas con PCBs para superar las interacciones soluto-matriz, que son responsables de recuperaciones más bajas en muestras reales comparadas con muestras sobrecargadas. Los porcentajes de recuperación oscilan entre el 32 % para una densidad del CO₂ de 0.29 g/mL y el 102 % para una densidad del 0.7 g/mL en muestras de sedimentos sobrecargados.

FURTON, K. G. y LIN, Q. (1992) muestran el efecto de las dimensiones de la celdilla de extracción sobre la eficacia del extractor de fluidos supercríticos al ser dependiente del tipo de sorbente usado. Para el sorbente octadecilsilano hay un aumento significativo en las recuperaciones de PCBs en el extractor de fluidos supercríticos cuando las dimensiones de las celdillas son más anchas, mientras que cuando se usa como sorbente el Florisil no se observa este efecto. Además la recuperación disminuye proporcionalmente con el número de átomos de cloro de los PCBs estudiados para el sorbente octadecilsilano, no observándose tal efecto para el Florisil. El mayor porcentaje de recuperación es de 42.8 % usando florisil como sorbente y CO₂ a 60 °C y 2000 psi. La identificación y cuantificación se realiza con un cromatógrafo de gases obteniendo unos niveles de recuperación entre 40.1 y 42.8 % con una desviación estándar entre 0.4 y 1.6 %.

HAWTHORNE, S. B y col. (1992) comparan recuperaciones obtenidas mediante el extractor de fluidos supercríticos para polucionantes naturales, incluyendo policlorobifenilos de sedimentos con material estándar de referencia (SRM 1939) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) de lodo con restos de petróleo de suelo de las vías del ferrocarril, usando difluorclorometano (Freón-22), N₂O y CO₂ supercríticos. El CO₂ da lugar a las recuperaciones más bajas para cada muestra, mientras que el difluorclorometano consigue las más altas, probablemente debido a su alto momento dipolar. La eficacia de extracción obtenida en 30-45 min. usando difluorclorometano supercrítico generalmente es igual o mayor que la obtenida realizando durante 18-32 horas extracción con solventes líquidos. La modificación con metanol mejora las recuperaciones de los PCBs del sedimento (la media es 90 %) usando acetona para recoger el extracto. Los resultados de este estudio muestran la capacidad del extractor de fluidos supercríticos para interactuar con el lugar de adsorción en las matrices de sólidos ambientales. Todos los extractos fueron analizados por cromatografía de gases con columna DB-5.

JOHANSEN, H. R. y col. (1992) utilizan un extractor de fluidos supercríticos directamente acoplado a un cromatógrafo de gases para la extracción selectiva de PCBs en matrices lipídicas de diferentes especies biológicas (bacalao y cangrejo) usando alúmina básica como adsorbente selectivo. Las recuperaciones obtenidas están entre el 70 y 96 % \pm 3 y 6 %. El método ha sido aplicado a muestras con grandes diferencias en contenido graso y éste no parece influir en la ejecución del análisis. La temperatura de la trampa era de -30 °C y la temperatura del análisis 220 °C; la densidad del CO₂ de 0.69 g/mL a una temperatura de 60 °C y presión de 14.5 MPa. Tiempo de extracción = 45 minutos.

VAN DER VELDE, E. G. y col. (1992) comparan la extracción por fluidos supercríticos con otras técnicas tradicionales para la extracción de PCBs y pesticidas organoclorados en suelo. El uso de CO₂ a 50 °C y 20 MPa, 10 min. de extracción estática seguida de 20 min. de extracción dinámica y elución con

iso-octano fueron las condiciones óptimas encontradas. Usan como material test 2 tipos de suelo con bajo y alto contenido en carbón orgánico respectivamente, conteniendo 16 PCBs y pesticidas organoclorados con un ancho rango de volatilidad y polaridad a un nivel de 5 µg/kg de materia seca. El extractor de fluidos supercríticos da buenos porcentajes de extracción para los PCBs y pesticidas organoclorados variando entre el 85 y 105 % con una reproductibilidad del 5 % para cada componente en ambos tipos de suelo. Para la separación y cuantificación usan un cromatógrafo de gases con una columna capilar de sílica Ultra-2.

KANNAN, K. y col. (1993a; 1993b) investigan la presencia de PCBs en muestras de diferentes tejidos de marsopas y delfines mediante extracción en Soxhlet y cromatografía gaseosa. El nivel de concentración más elevado se encuentra en muestras de grasa con 42 mg/kg.

MILLS, A. G. y JEFFERIES, T. M. (1993) investigan las condiciones de extracción por fluidos supercríticos requeridas para extraer PCBs y grasa de leche encontrando que aunque la extracción es rápida (10 min.), las condiciones requeridas son tan idénticas que no hay separación de PCBs y grasa. La combinación SFE-SFC permite la resolución de PCBs en grasa de leche en 15 minutos recogidos en etilenglicol a -10 °C. Los extractos fueron analizados por cromatografía de gases con detector de masas con una columna OY-1.

NEWTON, I. y col. (1993) determinan los niveles de PCBs en hígado de 5 especies de aves rapaces mediante extracción líquido-líquido con hexano:acetona, purificación con alúmina y posterior análisis por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones. Las recuperaciones de sobrecargas con aproximadamente 2 mg/kg de PCBs oscilan entre 94-106 %. El límite de detección es alrededor de 0.01 mg/kg. Obtienen valores de PCBs que oscilan entre 0.98-7.88 µg/g en materia fresca.

SOMERS, J. D. (1993) determina PCBs en muestras de tejido adiposo de cormoranes mediante la extracción con diclorometano:ciclohexano (1:1) separando los residuos por cromatografía de gel permeación e identificándolos por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones y columna SPB-608. El valor más elevado que encuentran es de 2.03 mg/kg peso total.

TANG, P. H. (1993) separan un grupo de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), policlorobifenilos, pesticidas organoclorados y ésteres de ftalato en agua reactiva que no contiene partículas, por extracción en fase sólida y extracción con CO₂ supercrítico con una trampa de acero inoxidable recogiendo los en acetona. Finalmente el extracto es analizado por cromatografía de gases con detector de masas con una columna capilar DB-5625. El tiempo total de análisis se acorta mediante el uso de extracción por fluidos supercríticos en lugar de la elución líquido-solvente. Además, el solvente residual generado es minimizado usando extracción por fluidos supercríticos. Obtienen unos porcentajes de recuperación entre 72 y 116 % con una RSD % entre 3 y 34.

ÁLVAREZ, M. E. y col. (1994) determina PCBs en mejillones de Galicia, mediante extracción en Soxhlet con hexano:diclorometano (1:1), purifican con florisil y eluyen con hexano. Realizan la identificación y cuantificación por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones. El porcentaje de recuperación es del 99 % y la concentración media encontrada 113 µg/kg.

COBB, G. P. y col. (1994) desarrollan un método para evaluar PCBs en huevos y tejidos de garzas. Homogeneizan las muestras con hexano y cloruro de metileno, posteriormente centrifugan y purifican el sobrenadante con florisil. Realizan la identificación por cromatografía gaseosa con una columna DB-5 y detector de captura de electrones. El límite de detección para los PCB₁₃₈ y PCB₁₈₀ es 0.5 pg y el límite de cuantificación 1pg en ambos casos. La concentración media de PCB₁₃₈ y PCB₁₈₀ es 98.1 y 79.2 ng/g respectivamente.

DJORDJERIC, M. V. y col. (1994) desarrollan un método analítico preciso y altamente reproducible para el aislamiento de pesticidas organoclorados y PCBs en tejido adiposo (≥ 50 mg) mediante extracción por fluidos supercríticos con CO_2 y CO_2 modificado con diclorometano, purificando el extracto obtenido con una columna de alúmina y usando como solvente ciclohexano. Realizan el análisis por cromatografía gaseosa con una columna DB-5. El método puede ser utilizado para estudios epidemiológicos sobre el significado de estos polucionantes medioambientales en la etiología del cáncer de mama. Encuentran niveles de PCBs de 223 ± 145 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

DUARTE-DAVIDSON, R. y JONES, K. C. (1994) presentan detalladamente la exposición a PCBs congéneres-específicos en la población de UK. La ingesta promedio de ΣPCBs en la población contemporánea de UK era estimada sobre 0.53 $\mu\text{g}/\text{persona}/\text{día}$. El consumo de alimentos correspondía al 97 % de la exposición a PCBs con pescado (32 %), leche y derivados lácteos (24 %), vegetales (24 %), carne y grasa animal (15 %). El patrón del congénere para diferentes productos alimenticios era diferente, los vegetales presentan compuestos clorados más bajos, mientras que en alimentos grasos como el pescado, productos lácteos y carne, presentan compuestos altamente clorados.

FALANDYSZ, J. (1994) determina congéneres individuales de PCBs en músculo pectoral de águilas mediante la digestión de las muestras con potasa alcohólica, purifican con una columna cromatográfica de sílica gel y los identifican por cromatografía de gases con detector de masas y con columna capilar DB-1701. Encuentran unas concentraciones de PCBs totales que oscilan entre 7 y 480 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso fresco.

FORSYTH, D. J. y col. (1994) investigan la presencia de PCBs en huevos de 5 especies de colimbo mediante cromatografía gaseosa, obteniendo un límite de detección de 0.01 mg/kg. Los niveles medios encontrados oscilan entre 0.19 y 9.96 mg/kg peso fresco.

GERE, D. R. (1994) extrae PCBs con fluidos supercríticos en muestras de suelo, aguas residuales, sedimentos de referencia certificados y tejidos de pescado. El tiempo de extracción es inferior a 2 horas y los extractos son inyectados en un cromatógrafo de gases con un detector de captura de electrones o con un detector de masas. La trampa usada es Florisil 60/80 mesh, una presión de 3161 psi (218 bar) y como solvente heptano:diclorometano:heptano. Obtienen unos porcentajes de recuperación entre 87-108 % con una RDS entre 1.3-19 %.

GRIMVALL, E. y ÖSTMAN, C. (1994) investigan 7 fases estacionarias de sílica considerando sus propiedades de retención para un número de polucionantes ambientales halogenados, incluyendo 26 congéneres individuales de PCBs. No se encontró una relación simple estructura-tiempo de retención para los PCBs pero un número de fases demostraron selectividad similar para los congéneres investigados. Los tiempos de retención de compuestos con carbonos alifáticos eran influenciados sustancialmente por la presencia de hidrógenos con propiedades ácidas debido a efectos inductivos de átomos de cloro y oxígeno adyacentes. El análisis se hace por cromatografía líquida de alta resolución con detector UV seguido de cromatografía de gases con una columna DB-5 y detector de captura de electrones.

HATANO, Y. y HATANO, A. (1994) comparan los efectos tóxicos en pollos expuestos a 0.01 ó 0.03 ppm de PCBs con los de un "blanco". Investigan la presencia de estos compuestos en el hígado mediante extracción por Soxhlet con hexano y análisis por cromatografía gaseosa con columna SE-30 y detector de captura de electrones observando que los pollos expuestos a PCBs durante su desarrollo ven disminuido su crecimiento, al mismo tiempo que aumenta el daño histopatológico y la presencia de malformaciones.

HIETANIEMI, V. y KUMPULAINEN, J. (1994) determinan PCBs en muestras de leche, queso y huevos representativos de la dieta en Finlandia mediante extracción por Soxhlet con acetona-hexano-dietileter y éter de petróleo (5.5:2.5:1:9) y posterior análisis por cromatografía gaseosa con detector

selectivo de masas. El límite de detección es 0.5 µg/kg y el porcentaje de recuperación oscila entre 83 ± 7.6 para el PCB₁₇₀ y 102 ± 0.7 para el PCB₂₈. El valor más elevado que encuentran es 9.1 para el PCB₁₅₃ en queso.

JOHANSEN, H. R. y col. (1994) desarrollan un método para determinar non-orto y mono-orto policlorobifenilos en muestras biológicas usando un extractor de fluidos supercríticos acoplado a un cromatografo de líquidos de alta resolución y a un cromatógrafo de gases con una columna DB-5 y con detector de captura de electrones o detector de masas. La temperatura del restrictor del extractor de fluidos supercríticos es de 280 °C y el adsorbente es alúmina activada a 190 °C. La media de las recuperaciones realizadas en hepatopáncreas de cangrejo oscila entre 71-101 % mientras que en suero de sangre humana y leche varía entre 35-57 % y 76-87 % respectivamente. La desviación estándar relativa de los análisis completos está comprendida entre 5-16 %.

MASON, C. F. y MACDONALD, S. M. (1994) determinan PCBs en excrementos de nutrias mediante cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones. El límite de cuantificación es 0.01 mg/kg y las concentraciones que encuentran oscilan entre 0.23 y 46.55 mg/kg.

PEREIRA, W. E. y col. (1994) investigan la presencia de PCBs en hígado de róbalo mediante cromatografía gaseosa-espectrometría de masas con una columna DB5-MS. Las concentraciones de PCBs totales que encuentran oscilan entre 35 y 270 µg/kg peso fresco.

ZASADOWSKI, A. (1994) presenta los resultados obtenidos al estudiar el contenido de PCBs en grasa de jabalíes y ciervos mediante cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones de extracto disuelto en hexano. La concentración media encontrada en jabalíes es 21.8 y en ciervos 9.7 µg/kg.

ALLEY, E. G. (1995) propone un método que combina la extracción de PCBs y su separación de cantidades relativamente altas de grasa en muestras biológicas mediante fluidos supercríticos. Realiza la extracción con una densidad de CO₂ de 6000 psi a 65 °C, trampa de acero inoxidable y hexano como solvente, obteniendo un porcentaje medio de recuperación en huevos de gallina del 91 % y una RSD % de 12. Realizan el análisis por cromatografía de gases con una columna OV-2100.

CHEVRENIL, M. y col. (1995) estudian la acumulación de compuestos organoclorados en pescados de 2 especies diferentes, el ciprino (*Rutilus rutilus*) y la perca (*Perca fluviatilis*) en 2 estaciones situadas en la dársena de pesca del Sena. Realizan una técnica de digestión con ácido perclórico seguido de extracción con hexano. El análisis era realizado por cromatografía de gases de alta resolución con una columna SPB-5. Los límites de detección están en un rango de 0.5- 2 µg/kg y los valores encontrados fueron 7500 µg/kg en el ciprino y 9800 µg/kg en la perca expresado en peso seco.

DIRKSEN, S. y col. (1995) investigan la relación existente entre la supervivencia de las crías de cormoranes en áreas polucionadas de los ríos Rhine y Mense y las concentraciones de hidrocarburos clorados (DDE, PCBs), encontrando correlaciones significativas. Determinan los congéneres individuales de PCBs 28, 52, 101, 138, 153 y 180 mediante cromatografía gaseosa capilar usando detector de captura de electrones y obtienen unos niveles en el pescado regurgitado por cormoranes entre 140 y 2500 µg/kg de PCBs 101, 138 y 180.

ELKIN, B. T. y BETHKE, R. W. (1995) determinan PCBs y pesticidas en cárbos de 5 zonas diferentes de Canadá, mediante extracción con rotavapor y análisis por cromatografía gaseosa. El total de PCBs oscila entre 6.24 µg/kg y 31.68 µg/kg. Los congéneres 153 y 138 son los mayoritarios de los 43 analizados. El límite de detección es 0.02 µg/kg peso húmedo y las recuperaciones > 90 %.

EZZELL, J. L. (1995) describe el uso de un nuevo tipo de trampa para extracción por fluidos supercríticos: matrices de discos de fibra de vidrio unidas a una superficie de partículas de sílica modificada. Obtienen altas recuperaciones en la extracción de PCBs en suelos con y sin el uso de co-solventes. La cuantificación de los extractos se realiza por cromatografía gaseosa con columna Rtx-5 y estándar interno usando el congénere de PCB₂₀₇ para los extractos de PCBs. Realizan la extracción con CO₂ a 55 °C recogiendo los extractos en acetona. Obtienen porcentajes de recuperación entre 93 % para el PCB₅₂ y 99 % para el PCB₁₈₀.

GABRIELSEN, G. W. y col. (1995) analizan PCBs y pesticidas organoclorados en vísceras de gaviotas encontradas muertas y en los huevos que usan como alimento, encontrando bajos niveles de pesticidas y muy elevadas concentraciones de PCBs; la suma de las concentraciones de 21 congéneres de PCBs en tejido hepático era de 0.8-32.3 mg/kg (peso fresco), en cerebro 0.9-29.5 mg/kg, en riñón 0.4-21.4 mg/kg y en músculo 0.5-6.0 mg/kg. Señalan que una evaluación toxicológica de los resultados de PCBs es difícil aunque no se puede excluir la contribución de éstos a la muerte de las aves.

KLEIRANE, L. y col. (1995) investigan la presencia de pesticidas organoclorados y PCBs en muestras de grasa de 34 marsopas macho mediante calentamiento de la muestra a 100 °C, purificación con columnas de alúmina/sílica gel y determinación gas-cromatográfica con detector de captura de electrones. Detectan 16 congéneres de PCBs o grupos de congéneres en todos los animales con unas concentraciones entre 3.7 y 65.3 µg/g peso lipídico siendo los mayoritarios los números 147/123, 153, 138/163/164, 182/187 y 180. Se encontraron diferencias significativas entre el número de congéneres de PCBs en grasa de recién nacidos y otras marsopas.

MUIR, D. C. G. y col. (1995) analizan PCBs y pesticidas organoclorados en muestras de grasa de morsa de Canadá, extraídos en un molino de bolas con hexano, purificados a través de columnas de Florisil y cuantificados por cromatografía de gases-detector de captura de electrones. En las muestras, 19 de los 53 congéneres individuales de PCBs analizados se encuentran en concentraciones superiores a 1000 ng/g. Los niveles de concentración más elevada se encuentran en muestras de morsa donde las concentraciones medias en grasa de hembras era de 4790 ± 2380 ng/g de la suma de PCBs.

ÓLAFSDÓTTIR, K. y col. (1995) investigan la distribución de organoclorados en Islandia en muestras de músculo e hígado de halcones, recogidas en un período de 10 años. La extracción la realizan con solventes y los congéneres individuales de PCBs y pesticidas los determinan por cromatografía gaseosa con detector selectivo de masas (detector de masas) y columna HP Ultra-1 y Ultra-2. El límite de cuantificación es menor de $1\mu\text{g}/\text{kg}$ para los pesticidas y los congéneres individuales de PCBs.

POOH, K. G. y col. (1995) examinan residuos organoclorados y metales pesados en visones salvajes de Canadá. En muestras procedentes de 24 visones de 5 sitios distintos analizan 63 organoclorados (43 congéneres de PCBs y 20 pesticidas) en muestras de grasa e hígado, y residuos de 10 metales pesados en muestras de hígado y riñón. Realizan la extracción de PCBs en un rotavapor, los purifican a través de columnas de Florisil y los analizan mediante cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones. Todos los PCBs se recuperan en un porcentaje $> 90\%$. Los límites de detección son 0.02 ng/g peso húmedo. La concentración media de los 43 PCBs está en un rango entre 5.32 y 27.67 ng/g. No hay diferencias significativas en organoclorados entre ambos sexos.

SAVINOVA, T. N. y col. (1995) estudian los niveles de organoclorados en 3 especies de aves marinas: pato marino, gaviota tridáctila y gaviota hiperbórea en el área del Mar Barents, encontrando los valores más altos de organoclorados en el tejido graso seguido de hígado, músculo y cerebro, siendo los PCBs los contaminantes mayoritarios en todas las especies. El límite de cuantificación fue de 10 µg/kg (peso fresco) para los PCBs. Los niveles medios de PCBs en tejido hepático fueron 3-24, 119-729 y 398-1843 µg/kg para el pato marino, la gaviota tridáctila y la gaviota hiperbórea respectivamente.

VAN BAVEL, B. y col. (1995) presentan la extracción con fluidos supercríticos de 36 PCBs en tejido adiposo humano, seguido de análisis por cromatografía de gases de alta resolución-espectrometría de masas de baja resolución con una columna DB-5. La extracción selectiva de los PCBs es realizada usando CO₂ supercrítico con una densidad de 0.9 g/mL (281 bar) a 40 °C. Comparado con el método tradicional de extracción líquida seguida de purificación, el extractor de fluidos supercríticos es no sólo más rápido (2 horas comparado con 3 días) sino que también utiliza bajas cantidades de solventes orgánicos (4 mL comparado con 500 mL). Las recuperaciones de 7 PCBs con marcador C¹³ son entre 83 y 106 %. La repetibilidad en el análisis de 36 PCBs en 6 muestras idénticas es excelente, con una RSD % media más baja del 10 %.

ZABIK, M. E. y col. (1995) determinan pesticidas y PCBs totales en salmones crudos con piel y pelados y cocinados, recogidos en los Lagos Hudson y Michigan así como en filetes de carpas recogidas en los Lagos Erie y Hudson. Realizan la extracción con disolventes orgánicos y los analizan por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones. El límite de detección de los PCBs es 0.025 ppm y la variabilidad de los análisis 6.6 ± 11.3 %.

ÁLVAREZ, M. E. y col. (1996) comparan dos métodos para la determinación de PCBs y PCTs en mejillones de Galicia. Realizan la extracción en Soxhlet con acetonitrilo o con hexano:diclorometano (1:1) y la identificación por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones y columna RSL-200. Obtienen mejores resultados con la última mezcla (99 ± 2.5 y 59.5 ± 8.3 para PCBs y PCTs respectivamente)

BUCHOLSKI, K. A. y col. (1996) presentan un método rápido y seguro para la determinación de distintos congéneres de PCBs en fluidos del cuerpo humano y en tejidos. La purificación de la muestra y enriquecimiento selectivo de analitos se realizan mediante una columna de cromatografía líquida sin paso previo de extracción con solventes. Los analitos son determinados por cromatografía de gases con detector de masas con columna Ultra-2 ó cromatografía de gases-detector de captura de electrones con 2 columnas: DBS-MS y DB-1701. Obtienen unos porcentajes de recuperación entre 78 y 112 % con RSD % entre 3 y 8.

BRESSA, G. y col. (1996) determinan la concentración de PCBs mediante la extracción con acetonitrilo en ultrasonidos seguida por análisis con cromatografía de gases con detector de masas con columna SE-30 en muestras de músculo de esturión (*Acipenser naccarii*). Los niveles medios de PCBs después de 24 meses de crianza eran 28.4 ± 2.1 µg/kg en peso seco. Estos valores eran despreciables comparados con los observados en otras especies de pescados del río Po.

ELLIOTT, J. E. y col. (1996) analizan, mediante rotavapor y cromatografía gaseosa con una columna DB-5 en hígados de 75 águilas (*Haliaeetus leucocephalus*) la presencia de PCBs y pesticidas organoclorados. Las concentraciones obtenidas eran entre 1 y 190 mg/kg para el DDE y superior a 72 mg/kg para el total de PCBs. Las recuperaciones obtenidas están entre 82 y 94 %.

FOCARDI, S. y col. (1996) determinan las concentraciones de PCBs mediante Soxhlet con hexano y posterior análisis por cromatografía gaseosa con columna SBP-5 en muestras de hígado y músculo de pescado y aves de diferentes localizaciones en el río Biobio (Chile Central). Obtienen un porcentaje de recuperación que oscila entre 92 y 104 %. Las muestras recogidas cerca de la desembocadura del río, contienen altas concentraciones de PCBs (0.7-4.3 mg/kg), reflejando el masivo uso de estos xenobióticos en las áreas urbana e industrial de Concepción y Talcanano. La mayoría de los residuos de PCBs en pescado y aves son congéneres entre penta- y heptaclorobifenilos. En aves, el congénere predominante es el PCB₁₈₀.

HALE, R. C. y col. (1996) aplican extracción por fluidos supercríticos usando CO₂ a 355 bar. y trampa de acero inoxidable para analizar PCBs en 644 filetes de pescado y 8 muestras de mesenterio obtenidas de cadáveres de quebrantahuesos de Virginia; los extractos son analizados por cromatografía gaseosa con una columna DB-5 y detector de captura de electrones previa purificación a través de columnas de Florisil. Obtienen un límite de cuantificación de 1µg/kg. Los porcentajes medios de recuperación son 92.8 % (SD= 11.6) para el PCB₃₀, 92 % (SD= 14.3) para el PCB₆₅ y 99.7 % (SD= 15.2) para el PCB₂₀₄. Las concentraciones medias de los PCBs totales fueron mucho más altas en las aves que en el pescado, 30.400 y 414 µg/kg respectivamente. Los PCBs mayoritarios en el quebrantahuesos poseían grados más altos de cloración que en el pescado.

LEE, J. S. y col. (1996) determinan pesticidas organoclorados y PCBs mediante Soxhlet en grasa e hígado de ballenas recogidas en Alaska y el Mar Bering ruso. Los organoclorados predominantes en la grasa son los PCBs con una concentración entre 5.7 y 41 µg/g (peso lipídico), en machos y de 0.57 a 16 µg/g en hembras. Los niveles de residuos de PCBs, DDTs y derivados del clordano en machos aumentan con la edad, mientras que en hembras disminuía nítidamente después de la madurez sugiriendo la transferencia de organoclorados en grandes cantidades durante la lactancia.

La cuantificación de organoclorados se realiza con un cromatógrafo de gases equipado con un detector de captura de electrones y columna capilar DB-1. El porcentaje de recuperación de organoclorados por este método fue 100 ± 13 % para insecticidas y 102 ± 15 % para PCBs.

MORA, M. A. (1996) estudia las concentraciones de compuestos organoclorados y metales traza y evalúan sus posibles efectos nocivos en huevos de pájaros que anidan en el ecosistema acuático de Laguna Madre recogidos durante 1993 y 1994. Los extractos de los huevos son analizados por cromatografía gaseosa y espectrometría de masas. Los límites de detección más bajos son de 1 ng/g (peso fresco). La mediana de los niveles de DDE y PCBs en huevos de 4 especies era alrededor de 1 ng/g (peso fresco). Las recuperaciones obtenidas eran alrededor del 80 % en todos los casos.

PASTOR, D. y col. (1996) estudian la bioacumulación de organoclorados (DDTs, PCBs y HCB) en 3 especies de pescados del Delta del Ebro realizando la extracción con Soxhlet usando hexano/diclorometano y cuantificando por cromatografía gaseosa con una columna DB-5 y detector de captura de electrones. Las especies, salmonete (*Mullus barbatus*), mújel (*Mugil cephalus*) y róbalo (*Dicentrarchus labrax*) fueron seleccionadas por sus hábitats característicos y su comportamiento alimenticio para investigar su potencial como bioindicadores en estudios de polución. Los niveles más altos de PCBs (20.3 ± 9 ng/g peso fresco) y DDTs (16.8 ± 1 ng/g) se encuentran generalmente en el salmonete y podría ser debido al alto contenido lipídico de estas especies. Los resultados indican que la acumulación de compuestos organoclorados en pescados costeros de la misma área depende del contenido en lípidos, hábitat, ingesta alimenticia, velocidad de desarrollo y metabolismo de cada especie.

VAN DER HOFF, G. R. y col. (1996) describen un método de purificación para compuestos organoclorados en muestras grasas basado en cromatografía líquida en fase-normal y separan policlorobifenilos (PCBs) de la matriz grasa con una columna empaquetada y los analizan por cromatografía de gases con una columna SE-54 o HP-1. El método muestra unas recuperaciones medias de 80-110 % en un rango de concentración de 1-510 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con una desviación estándar relativa más baja del 10 %. Los límites de detección están en un rango de 0.5-50 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

YANG, Y. y BAUMANN, W. (1996) analizan PCBs en muestras de polvo de suelo recogidas de carreteras, calles, estación de gasolina, un túnel peatonal y estaciones de ferrocarril en algunas ciudades de Alemania. Extraen cuantitativamente 9 PCBs mediante fluidos supercríticos con CO_2 a 200 bar. y 40 °C y los analizan por cromatografía de gases con detector de masas con una columna SE-54-CB-0.25 e inyectan "on-column". Los porcentajes de recuperación oscilan entre 97 y 102 %. Los valores más altos de PCBs de 1 a 4 $\mu\text{g}/\text{g}$ se encontraron en las muestras de la autopista A60 cerca de Mainz, mientras que en casi todas las otras muestras se detectaron sólo de 0.1 a 1 $\mu\text{g}/\text{g}$.

HILLERY, B. R. y col. (1997) determinan las características de retención de 209 congéneres de PCBs con una fase estacionaria de p,p-cianobifenil usando cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones. Los factores de respuesta se determinan con relación al PCB₂₀₉. Separan en esta fase varios congéneres que habitualmente coeluyen en otras fases usadas para el análisis de PCBs, incluyendo el 138, 163 y 164. De los 209 congéneres, 61 se separaron usando la fase p, p-cianobifenil en conjunción con cromatografía de gases-detector de captura de electrones. Cuando usan cromatografía gaseosa con detector de masas, el número de congéneres determinados aumenta a 133. Por otro lado cromatografía de gases con detector de masas se usó con la fase p,p-cianobifenil para caracterizar 3 mezclas de PCBs: Aroclor₁₂₄₂, Aroclor₁₂₅₄ y Aroclor₁₂₆₀.

YOO, W.J. y TAYLOR, L.T. (1997) comparan la extracción con CO₂ ó CHF₃ supercríticos con una trampa ODS y como solvente iso-octano de 21 congéneres de PCBs en muestras de mejillón liofilizado con la extracción tradicional mediante Soxhlet. Obtienen mejores porcentajes de recuperación con un tiempo prolongado de extracción estática con CO₂ en los PCBs 8, 18 y 95 que el Soxhlet, no existiendo diferencias significativas en los demás congéneres. Los extractos son analizados por cromatografía de gases con detector de captura de electrones y cromatografía de gases con detector de masas equipados con una columna DB-5.

ECHARRI, I. y col. (1998) determinan 22 policlorobifenilos individuales, incluyendo los non-orto-CBs más tóxicos en 52 muestras de mamíferos marinos (focas delfines y marsopas). Aislan los non-orto-clorobifenilos y mono-orto-bifenilos de los di- y tri- orto- clorobifenilos usando columna cromatografía líquida de alta resolución de pirenilsílica previa extracción en Soxhlet y posterior determinación por cromatografía gaseosa con una columna CPSil₈CB y con detector de captura de electrones obteniendo valores hasta 13.297 µg/kg en materia grasa.

KLEIVANE, L. y col. (1998) obtienen grasa de 72 ballenas del nordeste del Atlántico en julio y agosto de 1992 y evalúan los polucionantes organoclorados entre ellos PCBs. La concentración de PCBs está en un rango entre 0.6-20.8 µg/g expresado en materia grasa. Realizan la extracción con un homogeneizador de ultrasonidos, purifican con ácido sulfúrico y posteriormente lo inyectan en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones y columna SPB-5. Obtienen una recuperación en muestras sobrecargadas entre 80-110 % y el límite de detección para diferentes congéneres de PCBs varía entre 0.005-0.017 µg/g.

NEWSOME, W. H. y col. (1998) analizan 40 congéneres de PCBs en alimentos grasos mediante cromatografía gaseosa con espectrometría de masas. Extraen la grasa con acetona y hexano seguida de cromatografía de gel-permeación y analizan los PCBs por cromatografía gaseosa usando una columna DB-5. El límite de cuantificación es inferior a 13 pg/g para la mayoría de los congéneres individuales de PCBs. Las concentraciones más elevadas se encuentran en pescado fresco (14114 pg/g expresado en materia fresca)

SCHANTZ, M. M. y col. (1998) comparan la extracción mediante fluidos supercríticos con la extracción tradicional de Soxhlet para la determinación de congéneres de PCBs en 3 materiales de referencia estándar: SRM 1941a (sedimentos orgánicos marinos), SRM 1944 (sedimentos de tuberías de New York /New Jersey) y SRM 2974 [tejidos de mejillón (*Mytilus edulis*) liofilizado]. Las muestras son analizadas por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones y con columna DB-1701. Llegan a la conclusión de que el extractor de fluidos supercríticos tiene varias ventajas respecto al Soxhlet para la determinación de PCBs incluyendo el reducido tiempo de extracción (50 min. comparado con 18-24 h.) y la poca cantidad de solvente orgánico usado (7.5 mL comparado con 250 mL).

SINGH, A. K. y col. (1998) analizan PCBs en muestras de suelo sobrecargado, agua o plasma usando cromatografía de gases con detector de masas con columna HP-5. Las muestras de agua y plasma se extraen por un método en fase sólida usando columnas de florisil y las muestras de suelo con agua, metanol o diclorometano. El porcentaje de recuperación del método era entre 60-105 % para las muestras de agua y sólo del 2-60 % para el plasma. En las muestras de suelo sobrecargado con los polucionantes se obtenía una recuperación entre 1-30 % extrayendo con agua y 65-100 % extrayendo con metanol o diclorometano.

BACON C. E. y col. (1999) comparan la cantidad de pesticidas organoclorados, PCBs y dibenzofuranos policlorados en tejido hepático de nutrias de California, Islas Aleutianas y Alaska extrayendo con hexano:diclorometano y analizando por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones y columna DB-5 y DB-17. Los niveles de PCBs totales en nutrias de Islas Aleutianas (310 µg/kg) eran 1.7 veces más altos que en las de California (190 µg/kg) y 38 veces más que en las de Alaska (8 µg/kg).

BISHOP, C. y col. (1999) investigan la concentración de residuos organoclorados y sus efectos polucionantes en huevos y pollos de golondrinas. Determinan los PCBs mezclando la muestra con sulfato sódico en una columna cromatográfica y eluyen con hexano; purifican con Florisil obteniendo 3 fracciones y analizan la 1ª por cromatografía gaseosa con una columna DB-5. La máxima concentración de PCBs encontrada era 11.1 µg/g en huevos.

EWINS, P. J. y col. (1999) determinan niveles de contaminantes organoclorados y el espesor del caparazón de huevos de águilas blancas (*Pandion haliaetus*) de 3 a 15 años de edad en Michigan durante los años 1980-89. Los compuestos organoclorados eran extraídos con diclorometano: hexano y analizados por cromatografía gaseosa con columna DB-5 obteniendo unos límites de detección para los congéneres de PCBs individuales entre 0.001-0.002 mg/g. Encuentran unos valores de PCBs totales que oscilan entre 957 y 4490 µg/kg en materia fresca.

McCONNELL, L. L. y col. (1999) analizan pesticidas organoclorados y policlorobifenilos en muestras de aire en Winsconsin, mediante Soxhlet y cromatografía de gases con detector de captura de electrones. Los porcentajes de recuperación obtenidos estaban en un rango de 89 ± 13 %. La concentración media de PCBs es de 330 pg/m³ y el límite de detección 46 ng.

NAJAM, A. R. y col. (1999) presentan un método analítico para identificar y cuantificar 29 congéneres específicos de PCBs y 15 pesticidas clorados en suero humano realizando la extracción con solventes orgánicos y el análisis por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones y 2 columnas capilares DB-5 y DB-1701. Obtienen un porcentaje de recuperación entre el 39 y 126 % y los límites de detección oscilan entre 0.21 y 0.51 ng/mL para los congéneres individuales de PCBs.

PAIN, D. J. y col. (1999) presentan los resultados de un análisis de contaminantes y el espesor del caparazón de 13 huevos de halcones de la Isla de Oleron. Analizan residuos organoclorados extrayéndolos con hexano-acetona y los analizan por cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones. El límite de detección era de 0.001 µg para los congéneres de PCBs individuales.





objetivo

OBJETIVO

En esta memoria se pretende realizar un estudio en aves rapaces procedentes de los Centros de Recuperación de Fauna Salvaje de la Xunta de Galicia orientado a la determinación de hidrocarburos alifáticos, policlorobifenilos y policloroterfenilos.

Estas aves corresponden a especies protegidas y de interés especial lo que dificulta la obtención de especímenes para su estudio científico.

Para ello se ha puesto a punto un método de extracción mediante fluidos supercríticos que permita separar los hidrocarburos alifáticos, policlorobifenilos y policloroterfenilos de forma simultánea identificándolos mediante cromatografía gaseosa con detectores de ionización de llama y de captura de electrones.

La presencia de estos compuestos en las aves, situadas en los últimos eslabones de la cadena trófica representan una gran amenaza para el bienestar de los organismos, incluido el hombre, de ahí el gran interés de su utilización como bioindicadores del medio ambiente.



Parte experimental

PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIAL y APARATOS:

- Extractor Soxhlet
- Placas Petri (\varnothing 9 cm)
- Cartuchos de celulosa WHATMAN
- Desecadores de vidrio con sílica gel
- Papel de filtro WHATMAN 541 (\varnothing 4 μ m)
- Cartuchos de sílica Sep-Pak® Plus WATERS
- Plato poroso
- Vidrio de reloj
- Otro material de uso corriente en laboratorio
- Extractor de fluidos supercríticos HP 7680A
- Cromatógrafo de gases CE Instruments 8000 Top equipado con detector de captura de electrones ^{63}Ni y detector de ionización de llama e inyector automático AS 800, conectado a un ordenador personal
- Estufa eléctrica Heraeus T-340
- Placas calefactoras Combimax 230 A
- Balanza analítica Salter ER-120 A con una aproximación de 0.1 mg
- Arcon congelador Edesa
- Ordenador personal Pentium AOC Spectrum (CPU: 120 MHz; RAM: 16 MB; disco duro: 1.2 GB), con los programas:
 - Chrom-Card versión 1.18 para Windows 95 versión 4.00
 - Microsoft Office 97
 - Statgraphics 2.0
 - Harvard Graphics 4.0
 - ACD.Labs 3.60 (www.ACDlabs.com)
 - Winfirst 3.57
 - MassLab 1.3
 - Chapman&Hall. The Combine Chemical Dictionary 2.2 (Diciembre, 1998)

2. REACTIVOS

- Ácido clorhídrico para análisis MERCK
- n-Hexano, calidad análisis de residuos MERCK
- Éter de petróleo, calidad análisis de residuos MERCK
- Metanol Scharlau
- Patrones de hidrocarburos alifáticos:
 - Pristano (2, 6, 10, 14-tetrametil-pentadecano) ALLTECH
 - C₁₈ (n-Octadecano) ALLTECH
 - C₁₉ (n-Nonadecano) CHEM SERVICE
 - C₂₀ (n- Eicosano) CHEM SERVICE
 - C₂₂ (n- Docosano) CHEM SERVICE
 - C₂₄ (n- Tetracosano) ALLTECH
 - C₂₈ (n- Octacosano) ALLTECH
 - C₃₂ (n- Dotriacontano) ALLTECH
 - C₃₆ (n- Hexatriacontano) ALLTECH
- Patrones de policlorobifenilos y policloroterfenilos:
 - Aroclor₁₂₆₀ MONSANTO IBÉRICA S.A.
 - Aroclor₅₄₆₀ CHEM SERVICE
 - PCB₁₀₁ (2, 2', 4, 5, 5') CHEM SERVICE
 - PCB₁₃₈ (2, 2', 3, 4, 4', 5') CHEM SERVICE
 - PCB₁₈₀ (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5') CHEM SERVICE
 - PCB₂₀₆ (2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6) CHEM SERVICE
- Gases de la Sociedad Española de Oxígeno:
 - Gas portador: nitrógeno N-50
 - Gas auxiliar: nitrógeno N-50
 - Aire sintético puro N-50
 - Hidrógeno N-50
 - CO₂ sifón
 - CO₂ SCF supercrítico

3. MUESTRAS

Las muestras proceden de los Centros de Recuperación de Fauna Salvaje de la Xunta de Galicia: Oleiros (A Coruña), El Veral (Lugo), Rodicio (Ourense) y Cotorredondo (Pontevedra) (Fig. 37). Fueron facilitadas por el Departamento de Parasitología de la Facultad de Farmacia de Santiago de Compostela, consistentes en alícuotas muy diferentes, de vísceras congeladas envueltas en papel de aluminio y a su vez clasificadas por cada animal en bolsas de plástico. Para su estudio se han utilizado cantidades variables debido al diferente tamaño de las muestras, cogiendo siempre que ha sido posible 0.5 g que es el valor recomendado por varios investigadores (Furton y col., 1993; Gere y col., 1993).

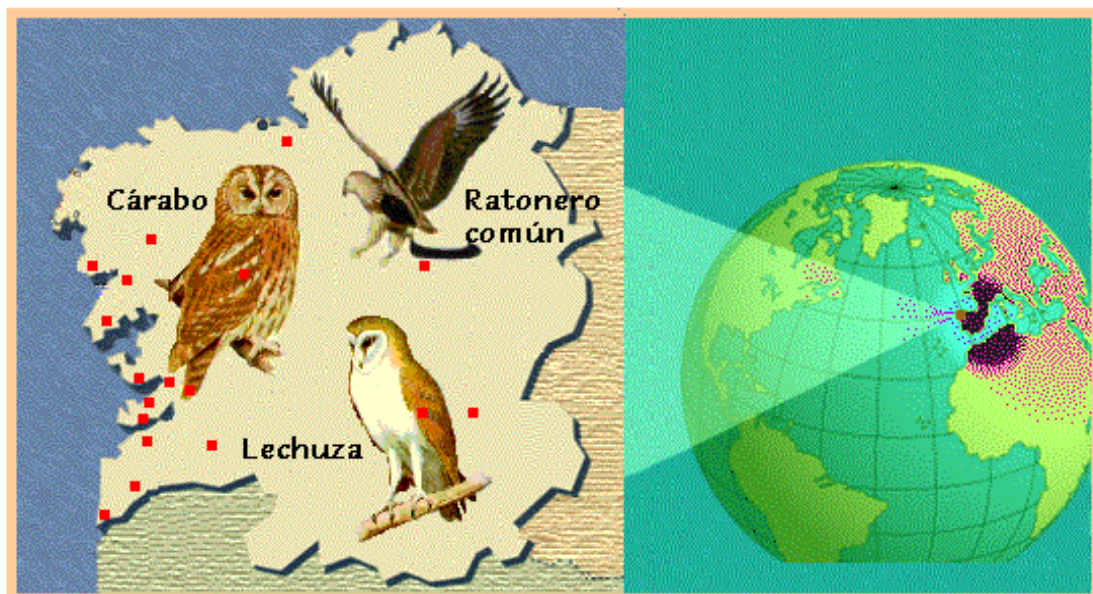


Figura 37: Localización geográfica del área de muestreo

Como consecuencia de la pequeña cantidad de muestra disponible, no ha sido posible determinar conjuntamente los parámetros de humedad, grasa, hidrocarburos, PCBs y PCTs.

En 145 muestras se han investigado la humedad y los analitos objeto de este estudio y en las 87 muestras restantes se ha determinado el porcentaje de humedad y grasa, seleccionando, en este caso muestras de las que no se disponía de datos suficientes para realizar su posterior estudio estadístico.

Las vísceras analizadas en un total de 232 corresponden a: riñón, pulmón, músculo, intestino, corazón e hígado de 3 especies de aves: ratonero común (*Buteo buteo* L), lechuza común (*Tyto Alba* Scopoli) y cárabo (*Strix aluco* L). En las tabla II y III se recogen las características de cada una de ellas.

Tabla II: Características de las muestras analizadas cromatográficamente

| ESPECIE | NOMBRE COMUN | CÓDIGO | PROVINCIA | LUGAR DE RECOGIDA | SEXO | EDAD | FECHA MUERTE | CAUSA MUERTE |
|--------------------|--------------|------------------|------------|-------------------|------|-------|--------------|--------------|
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra1 ¹ | A CORUÑA | OLEIROS | H | A | 25/12/93 | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra2 | A CORUÑA | NOIA | M | A | 01/03/94 | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra3 | A CORUÑA | NEGREIRA | M | A | 30/11/94 | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra4 | A CORUÑA | POBRA | H | A | 06/03/95 | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra5 | LUGO | SARRIA | M | A | 15/10/93 | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra6 ² | OURENSE | CASTRO CALDELAS | H | A | 14/04/94 | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra7 | OURENSE | CASTRO CALDELAS | M | INMAT | 05/12/93 | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra8 | OURENSE | CASTRO CALDELAS | M | A | 25/04/94 | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra9 | PONTEVEDRA | SALVATERRA | H | A | 07/12/93 | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | Ra10 | PONTEVEDRA | BUEU | M | A | 18/12/93 | DISPARO |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le1 | PONTEVEDRA | VIGO | M | A | 19/03/94 | GOLPEADO |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le2 ³ | PONTEVEDRA | PONTECALDELAS | H | A | 15/06/95 | GOLPEADO |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le3 | PONTEVEDRA | AS NEVES | H | A | 27/04/96 | DESCONOCIDA |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le4 | PONTEVEDRA | CANGAS | M | A | 25/05/96 | ATROPELLO |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le5 | PONTEVEDRA | PONTEVEDRA | M | A | 29/12/96 | DESCONOCIDA |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le6 ² | A CORUÑA | MUROS | H | INMAT | 2/11/85 | ATROPELLO |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le7 | A CORUÑA | SANTIAGO | M | A | 26/08/91 | GOLPEADO |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le8 | OURENSE | OURENSE | H | A | 07/11/93 | DESCONOCIDA |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le9 | OURENSE | OURENSE | M | A | 10/01/95 | GOLPEADO |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | Le10 | PONTEVEDRA | VIGO | H | A | 05/11/94 | ATROPELLO |
| <i>Strix aluco</i> | Cárabo | Ca1 | PONTEVEDRA | A GUARDA | M | A | 18/11/94 | ATROPELLO |
| <i>Strix aluco</i> | Cárabo | Ca2 | PONTEVEDRA | SANXENXO | H | A | 02/11/94 | ATROPELLO |
| <i>Strix aluco</i> | Cárabo | Ca3 | PONTEVEDRA | CANGAS | H | A | 25/11/94 | ATROPELLO |
| <i>Strix aluco</i> | Cárabo | Ca4 | PONTEVEDRA | PONTEVEDRA | M | A | 21/12/95 | DISPARO |
| <i>Strix aluco</i> | Cárabo | Ca5 | PONTEVEDRA | BUEU | H | A | 15/04/96 | DISPARO |

1: Sin muestra de intestino y músculo

2: Sin muestra de intestino

3: Sin muestra de músculo

Tabla III: Características de las muestras sometidas a análisis de humedad y grasa

| ESPECIE | NOMBRE COMUN | CÓDIGO | PROVINCIA | LUGAR DE RECOGIDA | SEXO | EDAD | FECHA DE MUERTE | CAUSA DE MUERTE |
|--------------------|--------------|--------|------------|-------------------|------|------|-----------------|-----------------|
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | GR1 | -- | -- | H | A | -- | -- |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | GR2 | PONTEVEDRA | BUEU | H | A | 12/9/95 | ENFERMEDAD |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | GR3 | -- | -- | M | A | 3/08/93 | ENFERMEDAD |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | GR4 | -- | -- | M | A | -- | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | GR4 | -- | -- | M | A | -- | DISPARO |
| <i>Buteo buteo</i> | Ratonero | GR5 | LUGO | SARRIA | M | A | 15/10/93 | DISPARO |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | GL1 | -- | -- | H | A | 11/12/91 | -- |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | GL2 | -- | -- | H | A | -- | -- |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | GL3 | -- | -- | M | A | -- | -- |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | GL4 | PONTEVEDRA | VIGO | M | A | 20/3/94 | -- |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | GL5 | -- | COVELO | H | A | 26/11/95 | GOLPEADO |
| <i>Tyto alba</i> | Lechuza | GL6 | -- | CASTRELO DO MIÑO | H | A | -- | ATROPELLO |
| <i>Strix aluco</i> | Cárabo | GC1 | PONTEVEDRA | MOAÑA | H | A | 2/11/94 | ATROPELLO |
| <i>Strix aluco</i> | Cárabo | GC2 | -- | -- | M | A | -- | -- |
| <i>Strix aluco</i> | Cárabo | GC3 | -- | -- | M | A | -- | GOLPEADO |
| <i>Strix aluco</i> | Cárabo | GC4 | -- | -- | M | A | 6/01/94 | -- |

4. DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD

Procedimiento:

Inicialmente se dejan descongelar las muestras a temperatura ambiente, se trocea cada víscera y se pesa en placa Petri previamente tarada y se introduce en una estufa a temperatura de 70 °C hasta peso constante. Posteriormente se pasa a un desecador con sílica gel durante 45 minutos y se calcula la humedad por diferencia de pesada. Cuando las muestras pesan menos de 1g el peso constante se obtiene después de 14 horas en la estufa y cuando pesa más (hasta 5 g), el tiempo debe ser de 20 horas.

5. DETERMINACIÓN DE LA GRASA

La grasa se determina en 87 muestras, siguiendo el método oficial de análisis (Método Oficial Español, BOE 29-8-79) basado en la extracción de la grasa de la muestra previamente hidrolizada y desecada por medio de éter de petróleo, eliminación del disolvente por evaporación, desecación del residuo y posterior pesada después de enfriar.

6. EXTRACCIÓN DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS, PCBs y PCTs

El esquema del extractor supercrítico se recoge en la figura 38.

Se ha utilizado anhídrido carbónico supercrítico como fluido de extracción, alúmina parcialmente desactivada al 10 % como adsorbente y columna de retención de acero inoxidable (stainless steal)

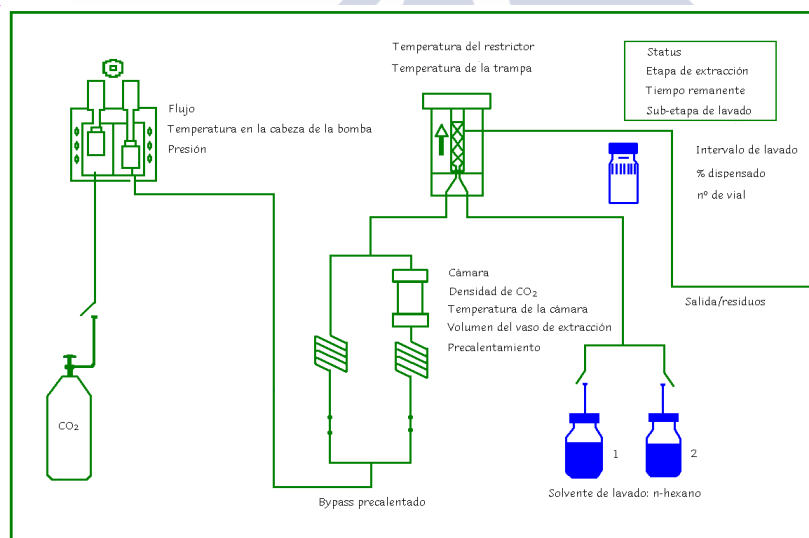


Figura 38: Esquema básico del extractor supercrítico HP 7680 A

Para la activación de la alúmina se ha introducido en la estufa a 100 °C durante 4 horas, enfriándola posteriormente en desecador e hidratándola con agua milliQ hasta el 10 %, para desactivarla parcialmente.

Para la preparación de la muestra se toman 0.5 g de muestra desecada, triturada y homogeneizada que se pesan sobre 3 g de alúmina desactivada al 10 %. Se introducen en el "thimble" o vaso de extracción del equipo SFE, se añaden 200 µL de metanol como modificador y 1 g más de alúmina, colocando en cada extremo del vaso una circunferencia de papel de filtro Whatman 541 ajustados a su diámetro interno, con objeto de proteger los tapones.

Las condiciones de trabajo han sido las que aparecen en la figura 39.

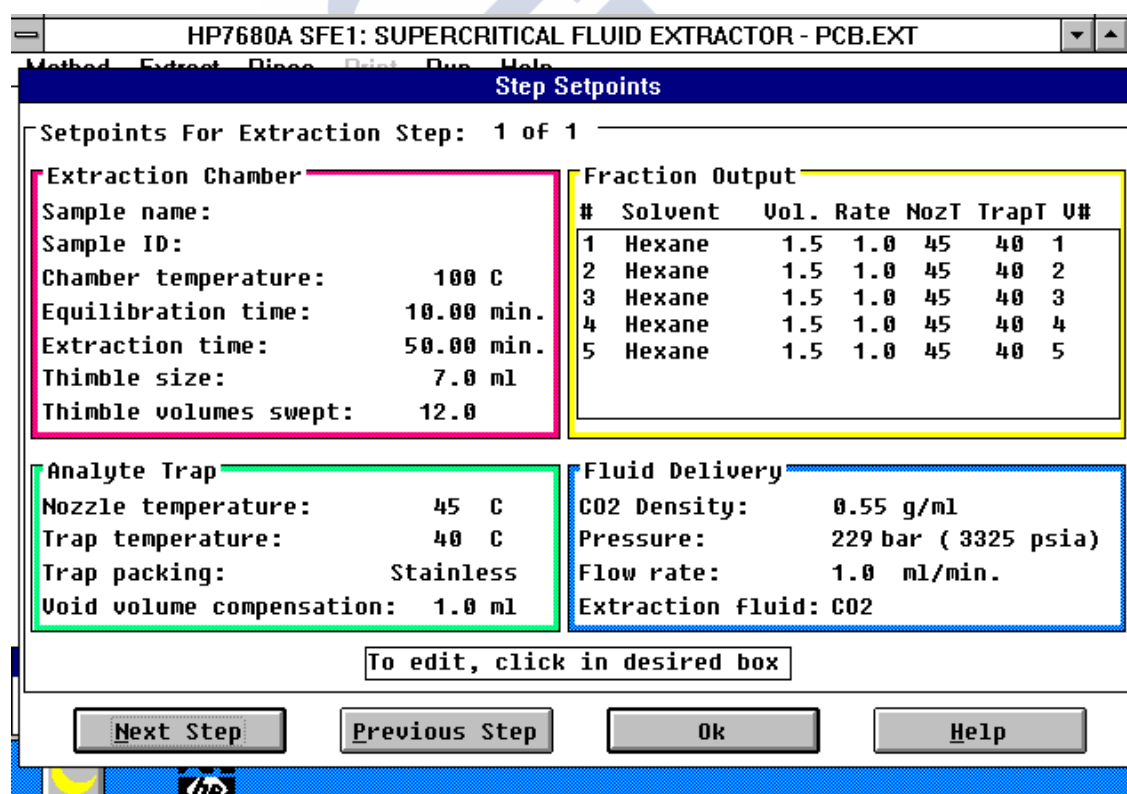


Figura 39: Condiciones del SFE para realizar la extracción

7. PURIFICACIÓN

El eluato obtenido en la extracción se concentra a 1 mL mediante corriente de aire, se pasa a través de una minicolumna sep-pak de adsorción rellena de sílica y se eluye con hexano hasta un volumen final de 10 mL (Fig. 40). Se evapora la solución resultante a sequedad con aire y el residuo se redissuelve en 1 mL de n-hexano, quedando así preparado para el análisis por cromatografía de gases.

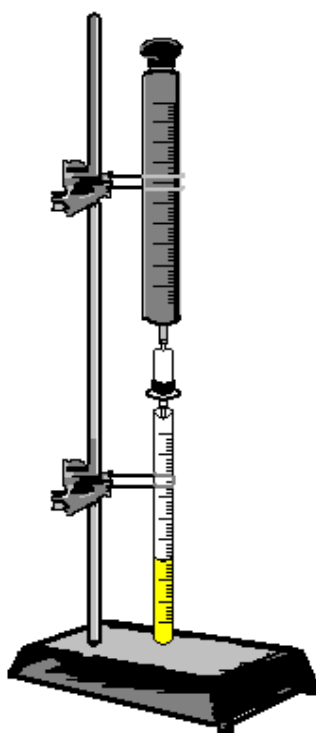


Figura 40: Esquema del sistema de purificación

8. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Se analizan hidrocarburos alifáticos, PCBs y PCTs simultáneamente mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama para los hidrocarburos y detector de captura de electrones para PCBs y PCTs; se utiliza una columna capilar SGL-5 de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 5 % difenilmetilsilicona como fase estacionaria, que va conectada mediante una unión "Y-Splitter" OHIO VALLEY de vidrio Ref. ML-200 a cada detector (Fig. 41).

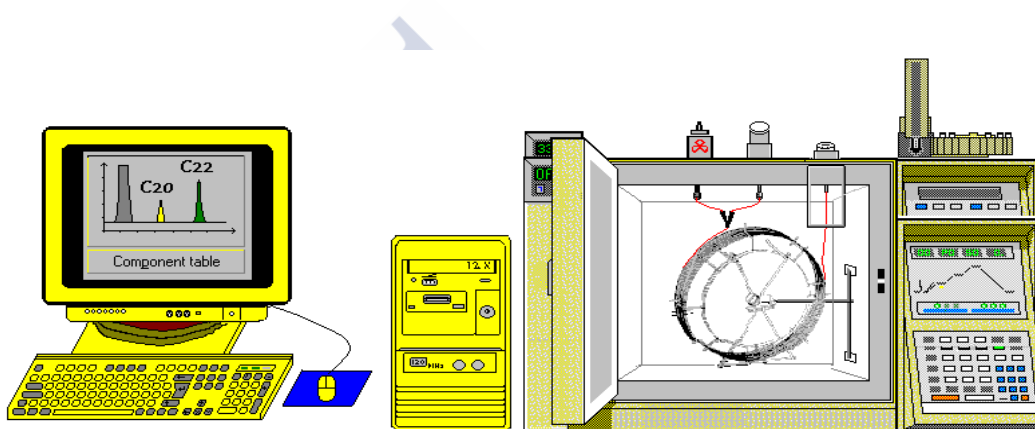


Figura 41: Cromatógrafo de gases y ordenador

CONDICIONES ANALÍTICAS

El gas portador es nitrógeno a una presión en cabeza de la columna de 14.7 psi y un flujo de 1mL/min.

Se inyecta 1 μ L en modo "split-splitless", abriéndose la válvula del inyector 60 seg. después de la inyección con una relación de flujo 30:1.

La temperatura del inyector se mantiene a 280 °C mientras que la de los detectores es de 320 °C

La temperatura de la estufa se inicia a 50 °C durante 1 minuto, aumentándose hasta 175 °C a razón de 20 °C/min. y posteriormente a 3 °C/min. hasta alcanzar 320 °C, manteniendo finalmente esta temperatura durante 15 minutos. La duración total del análisis es de 70 minutos.

IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS, PCBs Y PCTs

La identificación se realiza comparando los tiempos de retención de cada pico (Fig. 42-44) obtenido en el cromatograma de la muestra con el de un patrón inyectado antes o después de cada grupo de muestras en las mismas condiciones cromatográficas.

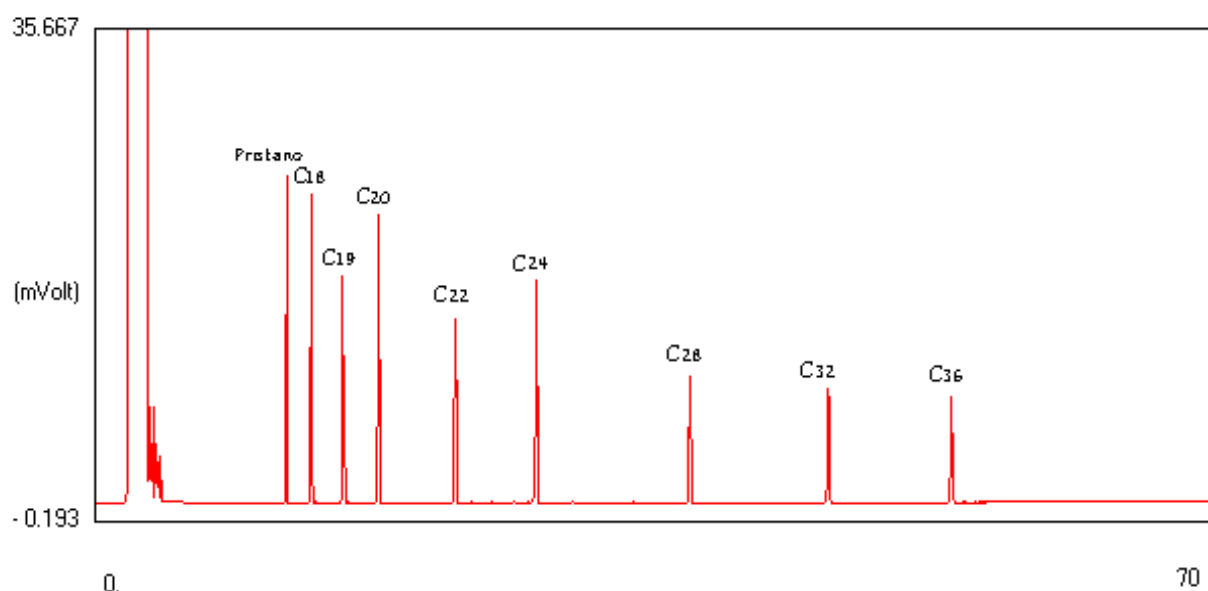


Figura 42: Cromatograma de un patrón de hidrocarburos alifáticos con detector de ionización de llama

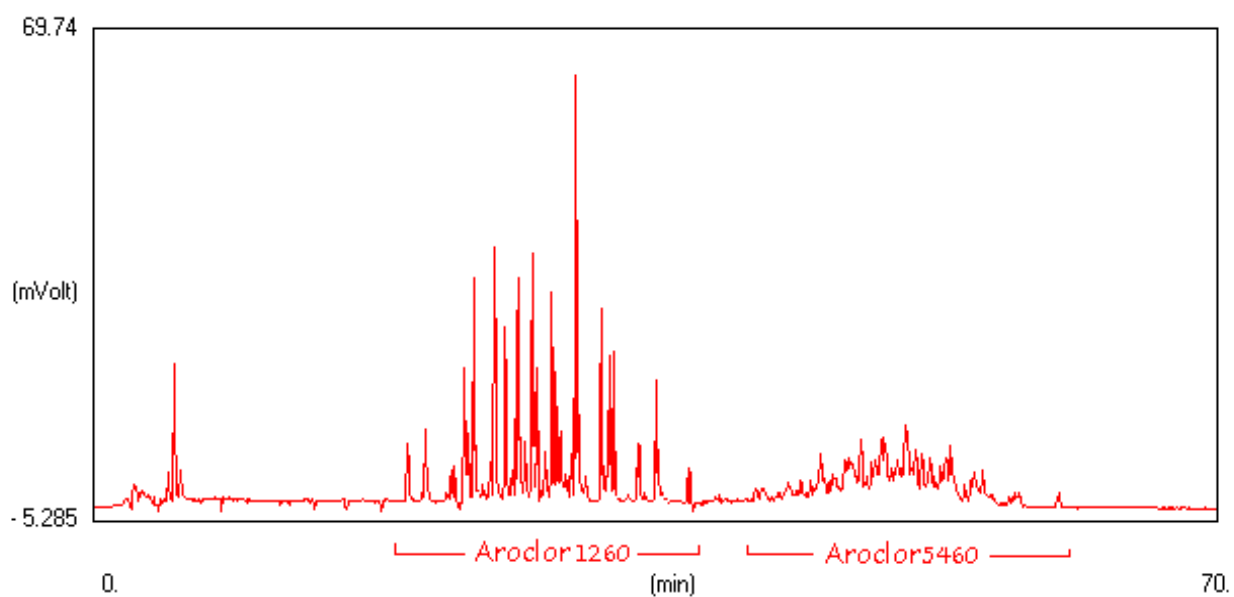


Figura 43: Cromatograma de un patrón de Aroclor1260 y Aroclor5460 con detector de captura de electrones

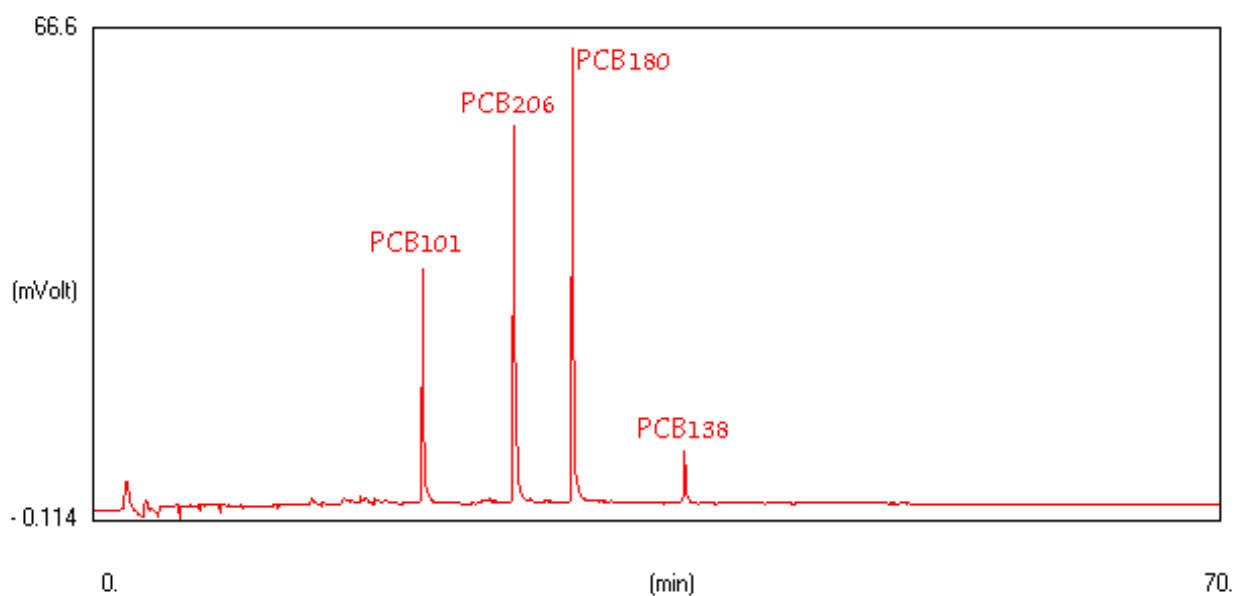


Figura 44: Cromatograma de un patrón de PCBs individuales con detector de captura de electrones

La cuantificación se lleva a cabo con el método del estándar externo, relacionando el factor de respuesta del patrón con área y concentración conocidos con el de la muestra.

$$FR_p = A_p/C_p \qquad FR_m = A_m/C_m$$

Ambos factores de respuesta coinciden cuando se parte del mismo analito:

$$A_p/C_p = A_m/C_m \qquad C_m = (A_m \times C_p)/A_p$$

La cuantificación de otros hidrocarburos expresados en C_{18} se ha realizado a partir del cromatograma patrón de n-alcenos (Fig. 45).

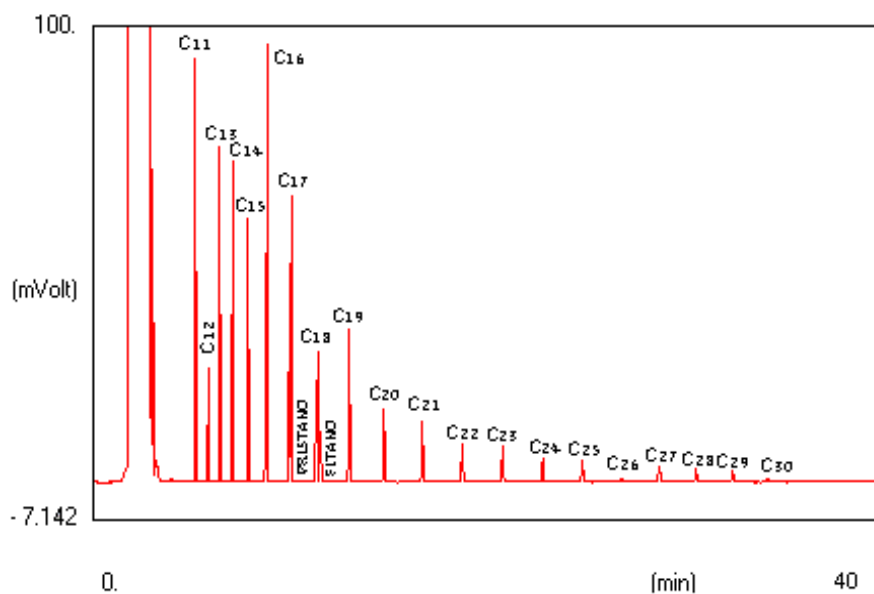


Figura 45: Cromatograma de un patrón de n-alcenos con detector de ionización de llama

PRECISIÓN DE LA TÉCNICA DE INYECCIÓN

La precisión del inyector automático se determina inyectando 6 veces una solución patrón con 16 mg/L de hidrocarburos alifáticos, 6 mg/L de Aroclor₁₂₆₀, 12 mg/L de Aroclor₅₄₆₀ y 0.3 mg/L de los congéneres individuales PCB₁₀₁, PCB₂₀₆, PCB₁₈₀ y PCB₁₃₈. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas IV y V.

Tabla IV: Precisión de la técnica de inyección de hidrocarburos alifáticos

| | Pristano | C18 | C19 | C20 | C22 | C24 | C28 | C32 | C36 |
|--------------|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| RSD % | 0.95 | 0.99 | 1.00 | 0.83 | 1.22 | 1.48 | 1.46 | 2.54 | 2.72 |

Tabla V: Precisión de la técnica de inyección de PCBs y PCTs.

| | Aroclor 1260 | Aroclor 5460 | PCB 101 | PCB 206 | PCB 180 | PCB 138 |
|--------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| RSD % | 2.11 | 1.66 | 0.45 | 0.20 | 0.41 | 1.33 |

CALIBRACIÓN DE LOS DETECTORES

Se inyectaron 3 escalas de 7 concentraciones diferentes de patrones de hidrocarburos alifáticos (entre 0.090 y 38.7 mg/L), Aroclor₁₂₆₀ (0.00896-12.5 mg/L), Aroclor₅₄₆₀ (0.26-13.2 mg/L) y PCBs individuales (0.0020-1.84 mg/L), obteniendo los coeficientes de regresión lineal recogidos en las tablas VI y VII. (Fig. 46-48)

Tabla VI: Coeficientes de correlación de las rectas de calibrado de los hidrocarburos

| | Pristano | C18 | C19 | C20 | C22 | C24 | C28 | C32 | C36 |
|----------|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| r | >0.9991 | >0.9989 | >0.9992 | >0.9991 | >0.9995 | >0.9995 | >0.9988 | >0.9985 | >0.9969 |

Tabla VII: Coeficientes de correlación de las rectas de calibrado de PCBs y PCTs

| | Aroclor 1260 | Aroclor 5460 | PCB 101 | PCB 206 | PCB 180 | PCB 138 |
|---|--------------|--------------|---------|---------|---------|---------|
| r | >0.9950 | >0.9966 | >0.9978 | >0.9969 | >0.9953 | >0.9966 |

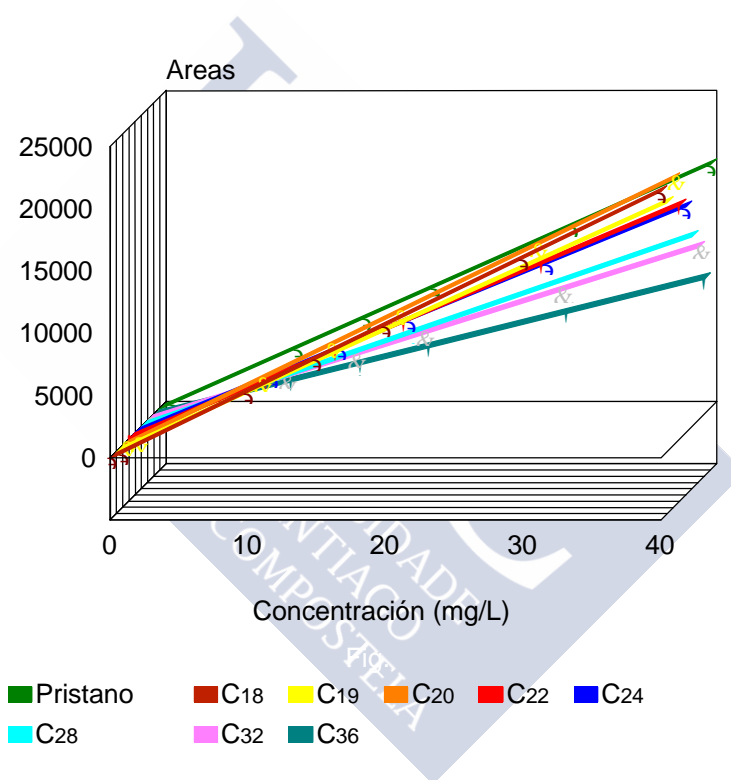


Figura 46: Rectas de calibrado de hidrocarburos alifáticos

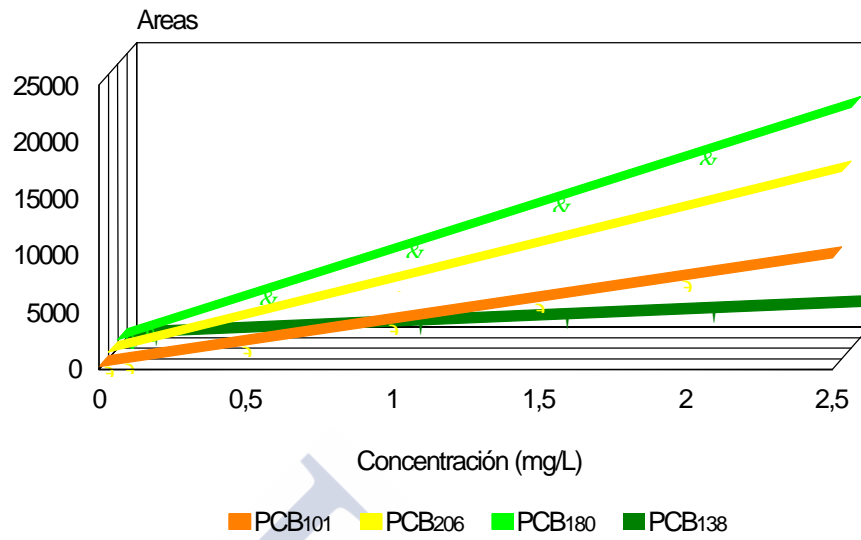


Figura 47: Rectas de calibrado de PCBs individuales

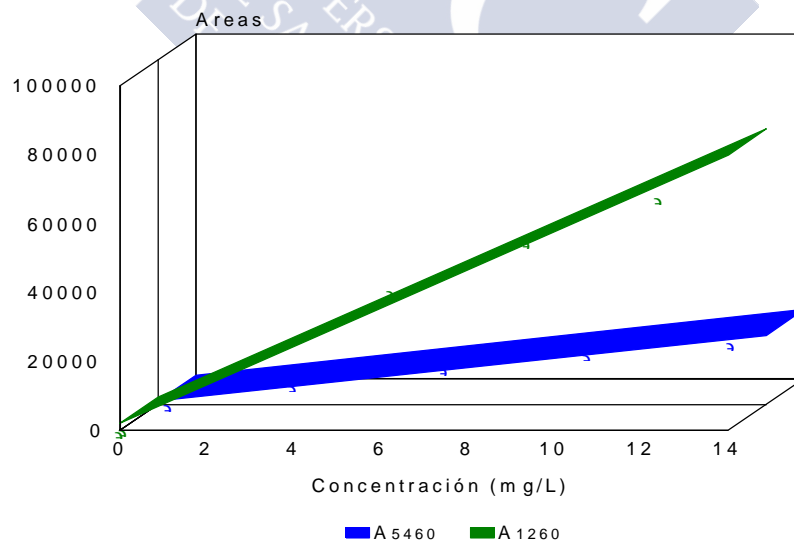


Figura 48: Rectas de calibrado de Aroclor1260 y Aroclor5460



Resultados y discusión

RESULTADOS y DISCUSIÓN

METODOLOGÍA

1. HUMEDAD y GRASA

Inicialmente, se ha hecho un estudio con muestras comerciales de hígado de pollo fresco para conocer el número de horas que deben permanecer en estufa a temperatura de 70 °C para alcanzar peso constante (la diferencia de pesada entre dos determinaciones simultáneas no debe ser superior a 0.1 g de agua por 100 g de muestra). Se han hecho determinaciones sobre la misma muestra, con tres cantidades diferentes de pesada en muestra fresca: 0.5, 2 y 5 g. La temperatura se ha fijado a 70 °C para evitar modificaciones en la grasa, ya que las sustancias objeto de este estudio presentan un alto carácter lipofílico y a temperaturas más altas se observaba una separación de la misma. El estudio se ha empezado en 12 horas, incrementándose cada 2 horas hasta un total de 24, alcanzándose peso constante en 14 horas si la muestra es inferior a 1 g y 20 horas si es superior.

Se han determinado los porcentajes de humedad y grasa en vísceras de las 3 especies de aves rapaces estudiadas: ratonero, lechuza y cárabo.

En la tabla VIII se recogen los resultados estadísticos de humedad y grasa y en las siguientes (IX-XI) el porcentaje de humedad para la totalidad de las muestras (232) y la cantidad de grasa (sss) para las 87.

En dichas tablas se observa que la media de la humedad es del orden del 76 % con un 4 de RSD %, mientras que el contenido en grasa un valor medio próximo al 11 % con RSD de 7%. Por vísceras, en el hígado es donde se encuentra la mayor cantidad de grasa y el menor porcentaje de humedad y el músculo es la que posee menos grasa. No se observan diferencias significativas entre sexos ni entre las diferentes especies (Fig. 49-51).

Tabla VIII: Estadística de humedad y grasa

| | Humedad n=232 | Grasa n=87 |
|-----------------|------------------|---------------|
| \bar{X} | 75.75 | 10.98 |
| σ_{n-1} | 4.65 | 7.26 |
| MEDIANA | 74.87 | 9.43 |
| MODA | 76.56 | 9.43 |
| VARIANZA | 21.65 | 52.79 |
| MINIMO | 57.14 | 0.18 |
| MAXIMO | 86.87 | 39.44 |
| CI | 72.50 | 6.12 |
| CS | 78.69 | 13.54 |
| ASIMETRIA | -0.51 | 1.57 |
| APLASTAMIENTO | 1.52 | 2.95 |

Tabla IX: Valores medios (%) de humedad y grasa en función de la víscera

| % | CORAZON | HIGADO | INTESTINO | MUSCULO | PULMON | RIÑON |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| HUMEDAD | n=41 74.91 | n=41 72.83 | n=32 79.39 | n=38 74.10 | n=39 77.78 | n=41 76.26 |
| GRASA | n=16 12.71 | n=16 13.49 | n=10 10.60 | n=14 8.46 | n=15 11.29 | n=16 9.81 |

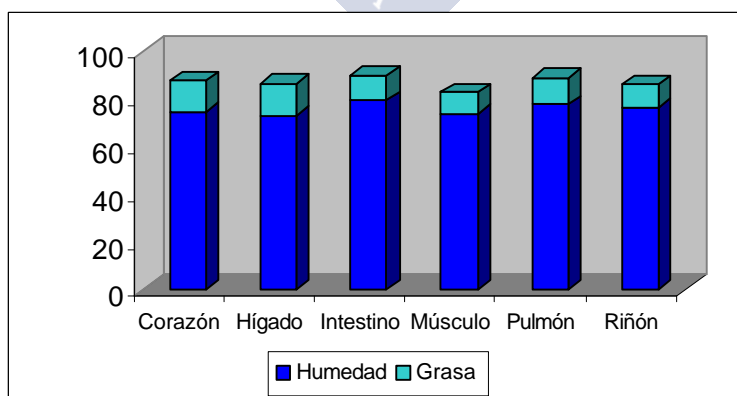


Figura 49: Valores medios (%) de humedad y grasa en función de la víscera

Tabla X: Valores medios (%) de humedad y grasa en función del sexo

| % | SEXO | |
|----------------|----------------|----------------|
| | HEMBRA | MACHO |
| HUMEDAD | n=108 75.17 | n=124 76.25 |
| GRASA | n= 39 12.16 | n= 48 10.33 |

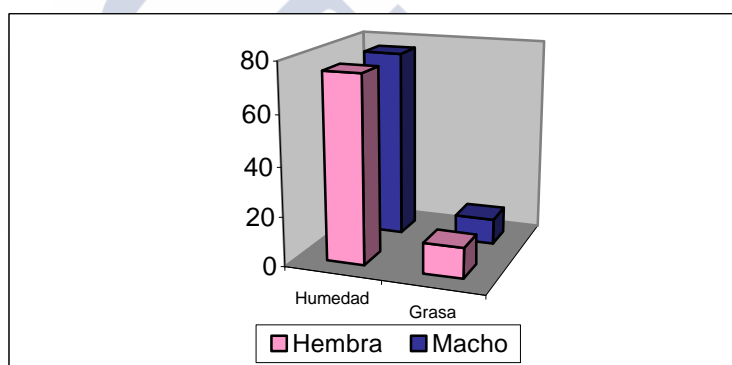


Figura 50: Valores medios (%) de humedad y grasa en función del sexo

Tabla XI: Valores medios (%) de humedad y grasa en función de la especie

| % | RATONERO | LECHUZA | CÁRABO |
|----------------|---------------|---------------|---------------|
| HUMEDAD | n=89 75.81 | n=92 76.04 | n=51 75.10 |
| GRASA | n=32 11.54 | n=34 11.61 | n=21 9.81 |

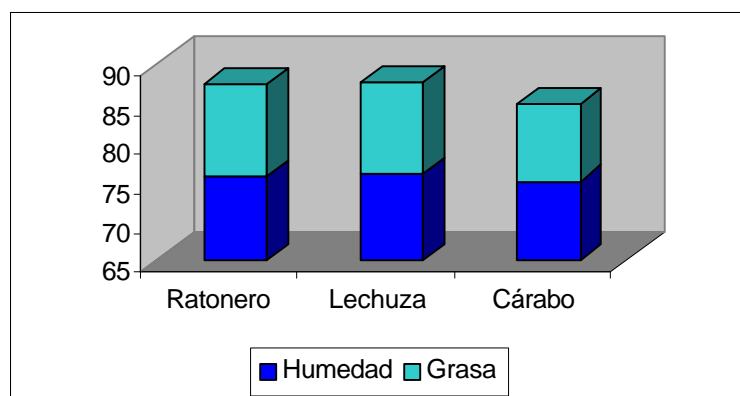


Figura 51: Valores medios (%) de humedad y grasa en función de la especie

2. EXTRACCIÓN

El uso de adsorbentes en la técnica de extracción por fluidos supercríticos es aconsejado en la mayor parte de los trabajos, por favorecer la separación de los analitos y ejercer una primera purificación, al retener los compuestos interferentes evitando así su salida junto con el analito.

Se han probado distintos adsorbentes con el fin de conocer su respuesta: alúmina parcialmente desactivada con un 10 % de agua ya usada por Gere y col. (1993), Johansen y col. (1994), Van Bavel y col. (1995), Yoo y col. (1997); sílica activada al 15 % y alúmina purificada en Soxhlet con hexano usadas en varios trabajos en este Departamento (Laffón y col., 1997), obteniendo menos picos interferentes con la primera. La respuesta de la alúmina en el detector de captura de electrones es mínima ya que sólo aparece un pico a un tiempo de retención de 14.7 min. que no coincide con los PCBs y PCTs estudiados, por el contrario en el detector de ionización de llama aparecen varios picos, coincidiendo, el mayor, con el mismo tiempo de retención que en el detector de captura de electrones aunque tampoco interfieren con los hidrocarburos analizados (Fig. 52-53).

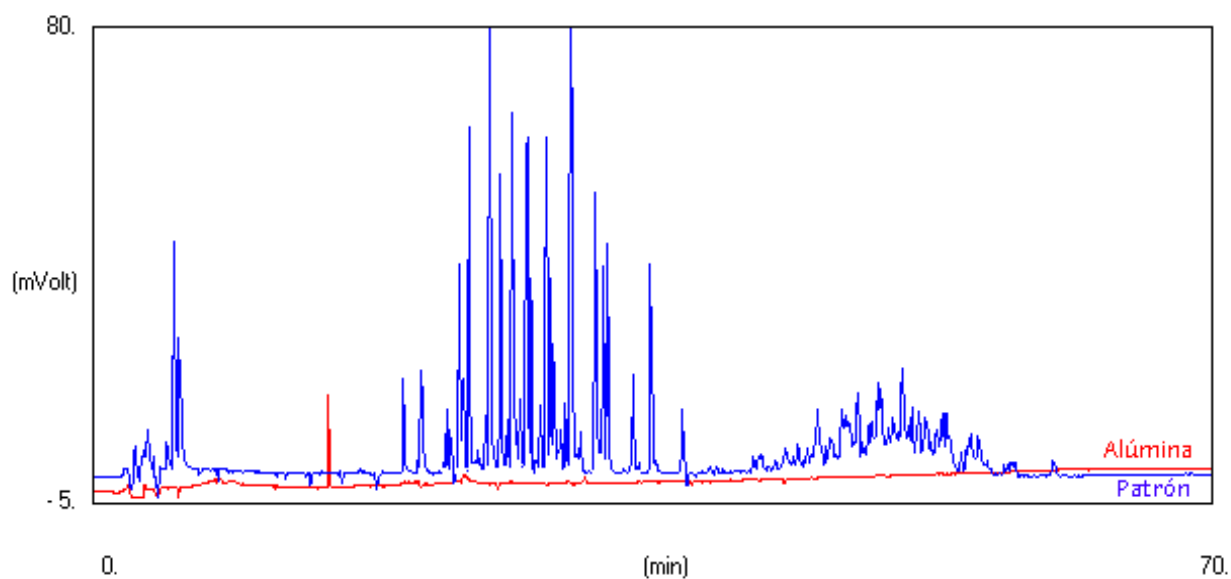


Figura 52: Overlay de cromatograma patrón de PCBs y PCTs y cromatograma de la alúmina con ECD.

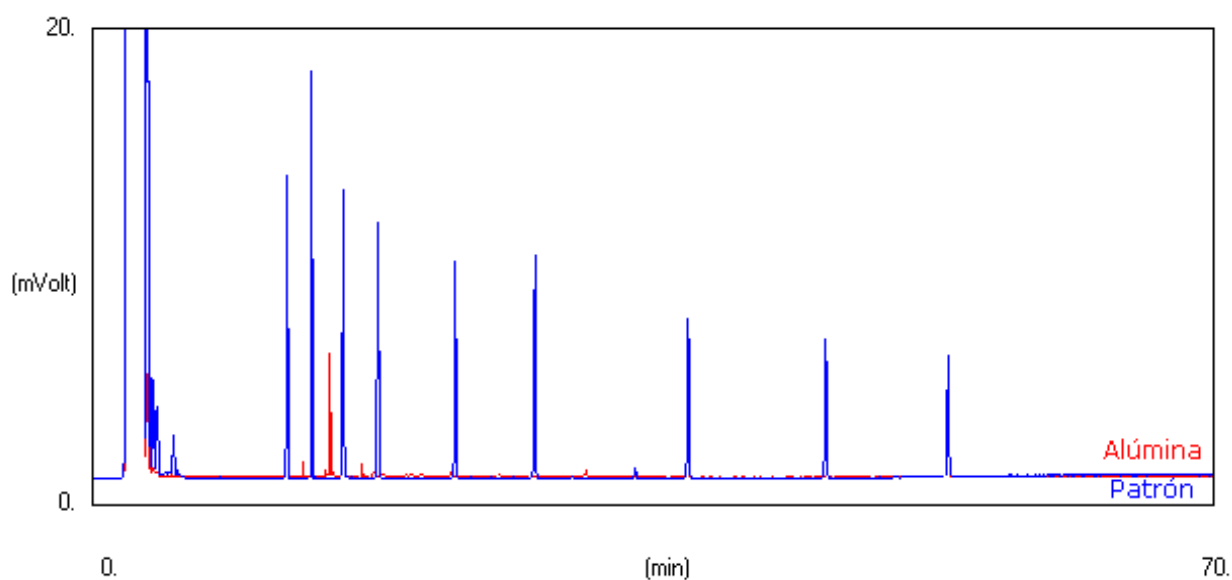


Figura 53: Overlay de cromatograma patrón de hidrocarburos alifáticos y cromatograma de alúmina con FID.

El flujo de CO₂ utilizado por la mayoría de los investigadores está comprendido entre 0,5 y 4 mL/min ; se ha elegido 1 mL/min ya que es el valor que se usa con más frecuencia en la determinación de estos compuestos (David y col., 1992; Bernal y col., 1995; Fernández y col., 1996; Morselli y col., 1998; Schantz y col., 1998), obteniendo resultados satisfactorios.

El uso de modificadores del CO₂ se recomienda de forma general ya que mejora los porcentajes de recuperación. Uno de los más utilizados es el metanol (Hawtorne y col., 1992; Janda y col., 1993; Fernández y col., 1996) añadido directamente a la muestra previo a la colocación del papel de filtro. Aunque en las determinaciones directas de los analitos sobre alúmina no se encontraron mejoras apreciables, se optó por su utilización en las muestras ya que en éstas sí favorece la separación del analito de la matriz.

Se han ensayado distintas condiciones de temperatura, densidad y presión de CO₂ en la extracción (Tabla XII) para conseguir los resultados óptimos, utilizando como muestra alúmina sobrecargada con 2 niveles de concentración de hidrocarburos alifáticos (C₁₈-C₃₆), Aroclor₁₂₆₀ y Aroclor₅₄₆₀.

Tabla XII: Condiciones ensayadas en el SFE para realizar la extracción

| | | |
|--|--|---|
| T ^a cámara= 50 °C T ^a restrictor= 45 °C T ^a trampa=40 °C d= 0.55 g/mL P= 115 bar. Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C | T ^a cámara= 50 °C T ^a restrictor= 45 °C T ^a trampa=40 °C d= 0.65 g/mL P= 134 bar. Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C | T ^a cámara= 75 °C T ^a restrictor= 45 °C T ^a trampa=40 °C d= 0.55 g/mL P= 172 bar. Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C |
| T ^a cámara= 100 °C T ^a restrictor= 45 °C T ^a trampa=30 °C d= 0.65 g/mL P= 290 bar. Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C | T ^a cámara= 100 °C T ^a restrictor= 45 °C T ^a trampa=40 °C d= 0.65 g/mL P= 290 bar. Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C | T ^a cámara= 100 °C T ^a restrictor= 45 °C T ^a trampa=40 °C d= 0.70 g/mL P= 334 bar Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C |
| T ^a cámara= 75 °C T ^a restrictor= 45 °C T ^a trampa=40 °C d= 0.75 g/mL P= 283 bar Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C | T ^a cámara= 75 °C T ^a restrictor= 45 °C T ^a trampa=40 °C d= 0.65 g/mL P= 211 bar. Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C | |
| T ^a cámara= 100 °C T ^a restrictor= 75 °C T ^a trampa=50 °C d= 0.55 g/mL P= 229 bar. Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C | T ^a cámara= 100 °C T ^a restrictor= 45 °C T ^a trampa=40 °C d= 0.55 g/mL P= 229 bar Flujo= 1 mL/min T ^a elución restrictor=45 °C T ^a elución trampa=40 °C | |

En cuanto al tiempo de extracción, se ha determinado que 10 min. de extracción estática son suficientes para empapar la muestra con el fluido supercrítico, y en 50 min. de extracción dinámica se recuperan todos los analitos, comprobando que tiempos superiores no mejoran los resultados.

De las distintas trampas (octadecilsilano, diol, florisil...) que se pueden utilizar para la recogida de los analitos, se ha seleccionado una trampa de bolas de acero inoxidable ya utilizada por Tang y col. (1993), Alley y col. (1995), Hale y col. (1996), Chesler y col. (1997), Liang y col. (1998). Como solvente de elución se ha utilizado el n-hexano, ya empleado para la extracción de PCBs, PCTs e hidrocarburos en todo tipo de muestras por varios investigadores como Porter y col. (1992), Djordjevic y col. (1994), Bernal y col. (1995), Fernández y col. (1996), Chesler y col. (1997), Morselli y col. (1998), sin embargo otros autores utilizan acetona (Ezzel y col., 1995), iso- octano (Yoo y col., 1997), tolueno (Yang y col., 1996), etc. La elución completa de los analitos retenidos en la trampa se ha conseguido con un volumen total de 7.5 mL recogido en 5 viales.

Para las condiciones de trabajo finalmente seleccionadas, recogidas en la parte experimental, se han obtenido porcentajes de recuperación en alúmina superiores al 93 % para todos los analitos en los 2 niveles de concentración estudiados excepto para el pristano y C18 (26-57 %) (Tabla XIII). Estos valores son, de todas maneras, mucho mejores que los recogidos en la bibliografía (Johansen y col., 1992; López- Ávila y col., 1992; Tang y col., 1993; Djorjevic y col., 1994).

Los resultados de RSD % para los hidrocarburos de cadena más corta (pristano-C₂₀) oscilan entre 4.6 y 12.5 % mientras que para el resto son inferiores al 4 %; para el Aroclor 5460 está por debajo del 2 % y en el Aroclor 1260 oscila entre 2-5 % dependiendo de la concentración añadida.

Tabla XIII: RSD % y % de recuperación obtenidas al someter por sextuplicado al procedimiento experimental una muestra de alúmina sobrecargada con los analitos investigados

| Componente | Cantidad añadida (µg) | Cantidad media encontrada. (n=6) (µg) | Recuperación (%) | RSD % |
|------------|-----------------------|---------------------------------------|------------------|-------|
| Pristano | 22.6 | 5.9 | 26 | 12.5 |
| | 10.5 | 5.2 | 50 | 12.6 |
| C18 | 23.2 | 13.2 | 57 | 6.7 |
| | 10.8 | 5.2 | 49 | 11.1 |
| C19 | 21.1 | 19.8 | 94 | 6.6 |
| | 9.8 | 7.6 | 78 | 10.0 |
| C20 | 23.6 | 22.9 | 97 | 4.6 |
| | 11.0 | 10.2 | 93 | 6.5 |
| C22 | 18.4 | 17.8 | 97 | 3.7 |
| | 8.6 | 8.4 | 98 | 0.76 |
| C24 | 23.1 | 22.4 | 97 | 3.0 |
| | 10.8 | 10.5 | 98 | 1.76 |
| C28 | 22.1 | 21.4 | 97 | 3.2 |
| | 10.3 | 10.2 | 98 | 1.3 |
| C32 | 21.2 | 20.8 | 98 | 3.9 |
| | 10.3 | 10.1 | 98 | 0.41 |
| C36 | 21.2 | 21.0 | 99 | 1.6 |
| | 9.9 | 9.8 | 98 | 1.1 |
| A1260 | 6.2 | 5.8 | 94 | 5.4 |
| | 1.0 | 0.98 | 98 | 2.1 |
| A5460 | 6.6 | 6.5 | 98 | 1.1 |
| | 1.0 | 0.96 | 96 | 1.81 |

3. PURIFICACIÓN

Se han purificado los extractos obtenidos a través de cartuchos Sep-Pak de sílica eluyendo con hexano, siguiendo las pautas recomendadas por Carril y col. (en prensa), López-Ávila y col. (1992), Najam y col. (1999), aunque otros autores utilizan florisil (Lee y col., 1996) o ácido sulfúrico (Pastor y col., 1996).

4. ANÁLISIS GAS- CROMATOGRÁFICO

COLUMNA y DETECTORES

Se ha seleccionado, para el análisis cromatográfico, una columna capilar semipolar SGL-5 ya utilizada por nosotros para el análisis de estos analitos en muestras biológicas (Carril y col., 1996).

La columna va unida mediante una "Y-splitter" a 2 detectores: detector de ionización de llama para determinar los hidrocarburos y detector de captura de electrones para los PCBs y PCTs, cuyos cromatogramas se obtienen simultáneamente con una sola inyección (Fig. 54).

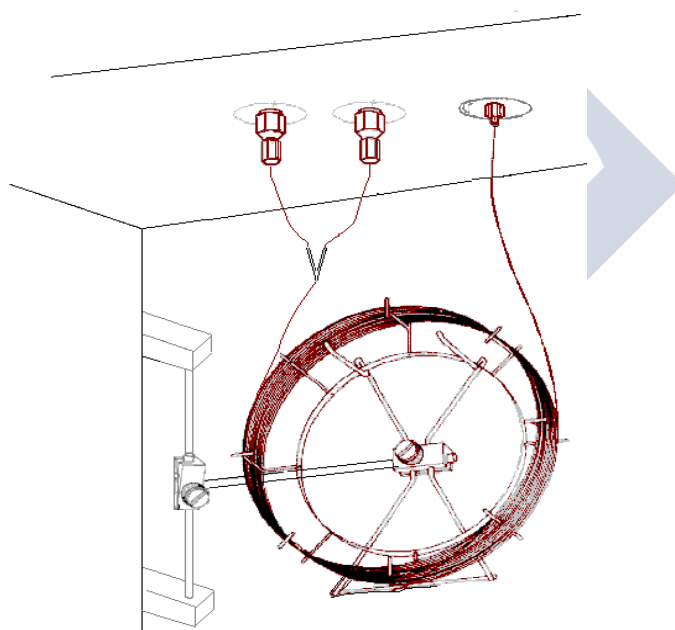


Figura 54: Columna capilar y su conexión con el inyector y detectores

LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Los límites de detección y cuantificación se calculan según el método propuesto por Knoll (1985) y los resultados obtenidos se recogen en las tablas XIV y XV para hidrocarburos alifáticos y PCBs y PCTs, respectivamente, encontrando que el LD para los hidrocarburos oscila entre 8.2 y 44 $\mu\text{g/L}$ para el pristano y C₃₆ respectivamente y el LQ entre 24 y 113 $\mu\text{g/L}$ para los mismos hidrocarburos. Los Aroclor presentan LD y LQ más bajos, siendo el PCB₂₀₆ el mejor detectado.

Tabla XIV: Límites de detección y cuantificación de los hidrocarburos alifáticos

| | Pristano | C ₁₈ | C ₁₉ | C ₂₀ | C ₂₂ | C ₂₄ | C ₂₈ | C ₃₂ | C ₃₆ |
|------------------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| LD ($\mu\text{g/L}$) | 8.2 | 10 | 14 | 11 | 14 | 16 | 21 | 25 | 44 |
| LQ ($\mu\text{g/L}$) | 24 | 30 | 42 | 33 | 42 | 48 | 62 | 73 | 113 |

Tabla XV: Límites de detección y cuantificación de PCBs y PCTs

| | Aroclor ₁₂₆₀ | Aroclor ₅₄₆₀ | PCB ₁₀₁ | PCB ₂₀₆ | PCB ₁₈₀ | PCB ₁₃₈ |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| LD ($\mu\text{g/L}$) | 0.622 | 2.75 | 0.59 | 0.47 | 0.66 | 3.60 |
| LQ ($\mu\text{g/L}$) | 1.81 | 8.02 | 1.75 | 1.37 | 1.90 | 10.52 |

RECUPERACIÓN y PRECISIÓN DEL MÉTODO

0.5 g de hígado de pollo, previamente analizado para comprobar que no contenía los analitos investigados, se sobrecargaron con 2-3 niveles de concentración de soluciones patrón de hidrocarburos alifáticos, Aroclor₁₂₆₀, Aroclor₅₄₆₀ y los 4 PCBs individuales, por sextuplicado, para determinar la precisión del método, obteniendo porcentajes de recuperación superiores al 88 % en todos los casos excepto en el pristano y C₁₈ (53-78 %). Los valores de RSD % son siempre inferiores a 9 salvo para el pristano, C₂₈ y C₃₂ que dependiendo del nivel de sobrecarga superan este valor (Tabla XVI) (Fig. 55 y 56).

Tabla XVI: RSD % y % de recuperación obtenidas al someter por sextuplicado al procedimiento experimental una muestra de hígado de pollo sobrecargada con los analitos investigados

| Componente | Cantidad añadida (μg) | Cantidad media encontrada. (n= 6) (μg) | Recuperación (%) | RSD % |
|--------------------|---------------------------------------|---|---------------------|-------|
| Pristano | 22.6 | 14.2 | 63 | 11.7 |
| | 10.5 | 5.5 | 53 | 14.9 |
| | 0.949 | 0.673 | 71 | 4.4 |
| C18 | 23.2 | 18.5 | 80 | 7.4 |
| | 10.8 | 8.4 | 78 | 7.4 |
| | 0.975 | 0.916 | 94 | 2.4 |
| C19 | 21.1 | 18.5 | 88 | 6.2 |
| | 9.8 | 8.2 | 84 | 8.6 |
| | 0.887 | 0.576 | 65 | 7.1 |
| C20 | 23.6 | 22.4 | 95 | 2.8 |
| | 11.0 | 10.2 | 93 | 6.9 |
| | 0.993 | 0.973 | 98 | 1.8 |
| C22 | 18.4 | 17.6 | 96 | 2.3 |
| | 8.6 | 7.7 | 90 | 4.6 |
| | 0.775 | 0.736 | 95 | 4.2 |
| C24 | 23.1 | 22.4 | 97 | 2.6 |
| | 10.8 | 9.7 | 90 | 4.2 |
| | 0.972 | 0.563 | 58 | 3.8 |
| C28 | 22.1 | 20.9 | 95 | 5.3 |
| | 10.3 | 8.7 | 85 | 4.5 |
| | 0.932 | 0.689 | 74 | 16.3 |
| C32 | 21.2 | 20.9 | 98 | 3.4 |
| | 10.3 | 8.7 | 85 | 6.3 |
| | 0.930 | 0.725 | 78 | 28.16 |
| C36 | 21.2 | 21.2 | 100 | 5.4 |
| | 9.9 | 8.3 | 84 | 9.3 |
| Aroclor260 | 6.2 | 5.7 | 93 | 2.8 |
| | 1.0 | 0.91 | 91 | 4.9 |
| | 0.0089 | 0.0084 | 95 | 5.1 |
| Aroclor5460 | 6.6 | 5.9 | 90 | 4.1 |
| | 1.0 | 0.8 | 83 | 8.8 |
| PCB101 | 1.06 | 0.932 | 98 | 2.9 |
| | 0.025 | 0.024 | 94 | 4.0 |
| PCB206 | 1.00 | 0.98 | 98 | 6.8 |
| | 0.025 | 0.023 | 92 | 4.3 |
| PCB180 | 0.94 | 0.912 | 97 | 3.9 |
| | 0.023 | 0.021 | 92 | 3.8 |
| PCB 38 | 0.92 | 0.809 | 88 | 3.7 |
| | 0.023 | 0.018 | 81 | 7.9 |

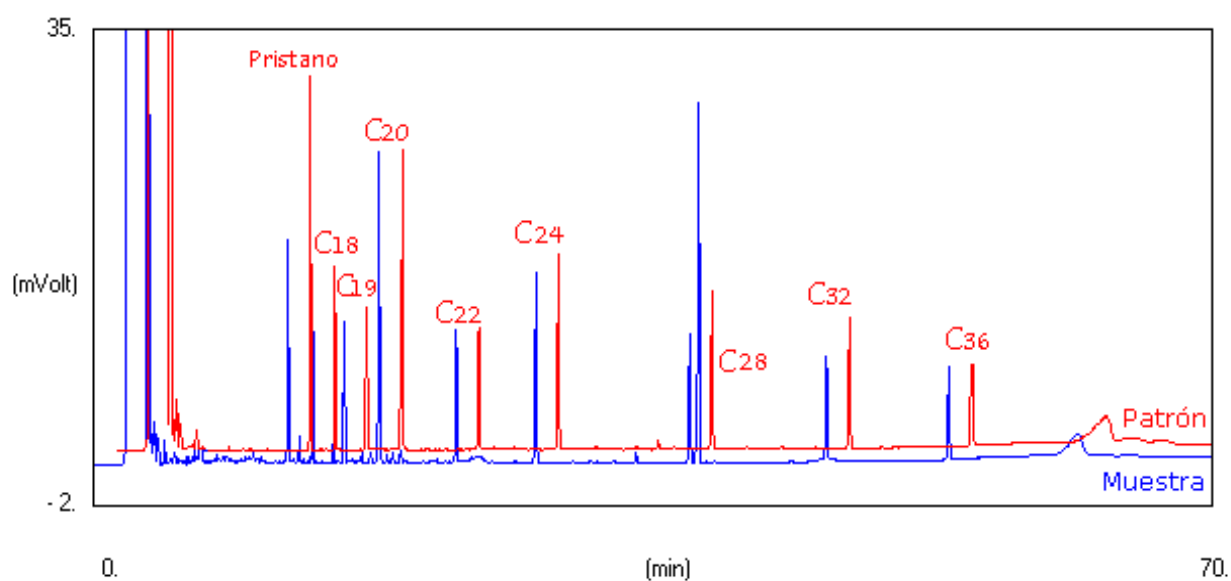


Figura 55: Overlay de: cromatograma patrón de hidrocarburos alifáticos y cromatograma de una muestra de hígado de pollo sobrecargada con hidrocarburos alifáticos

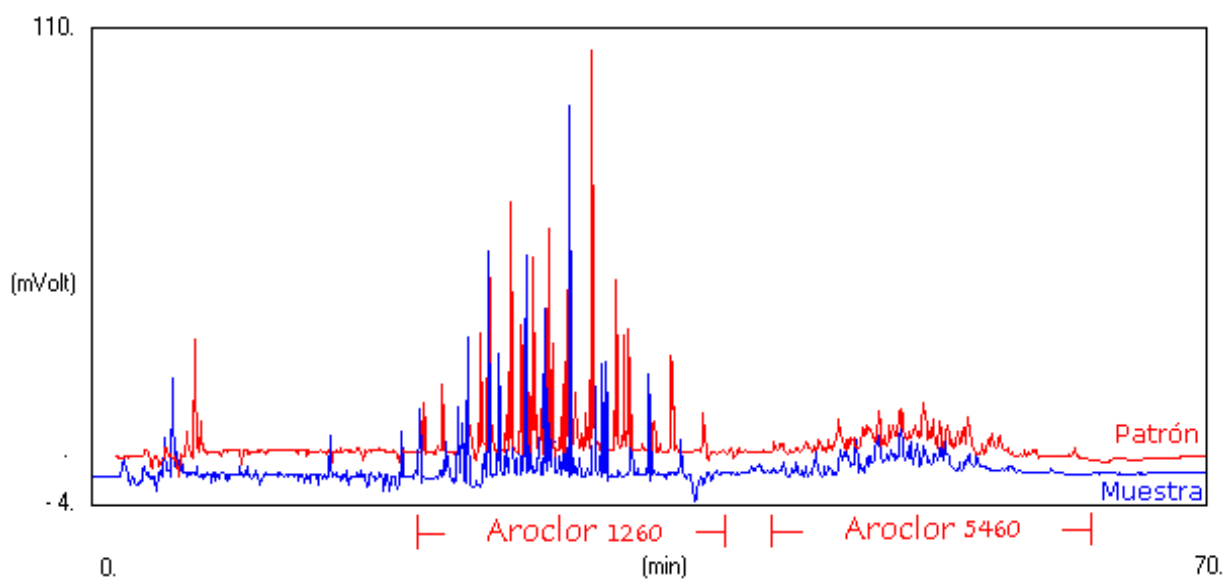


Figura 56: Overlay de: cromatograma patrón de PCBs y PCTs y cromatograma de una muestra de hígado de pollo sobrecargada con PCBs y PCTs

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS

Se han estudiado 9 hidrocarburos alifáticos que junto con sus tiempos de retención aparecen en la tabla XVII

Tabla XVII: Tiempos de retención de los hidrocarburos alifáticos en cromatografía de gases-detector de ionización de llama

| | Pristano | C ₁₈ | C ₁₉ | C ₂₀ | C ₂₂ | C ₂₄ | C ₂₈ | C ₃₂ | C ₃₆ |
|-----------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| TR (min.) | 12.1 | 13.8 | 15.8 | 18.0 | 22.8 | 27.8 | 37.3 | 45.9 | 53.6 |

Para la cuantificación de estos compuestos, es necesario, una vez obtenido el cromatograma correspondiente, restar el blanco de la alúmina.

En las tablas XVIII-XX se recogen los niveles de concentración de los hidrocarburos alifáticos presentes en las muestras analizadas expresados en el hidrocarburo correspondiente cuando se trata de la cuantificación individual o en C₁₈ cuando se cuantifican los hidrocarburos totales, el fitano y los picos no identificados y todos ellos expresados en mg/kg de materia seca.

Se ha identificado la presencia de fitano, hidrocarburo utilizado junto con el pristano para conocer la degradación microbiana, aunque en este caso lo hemos encontrado sólo en tres muestras:

- Intestino de ratonero (Ra2): 0.00557 mg/kg sss
- Músculo de ratonero (Ra4): 0.0373 mg/kg sss
- Pulmón de lechuza (Le2): 35.1 mg/kg sss. (Fig. 57)

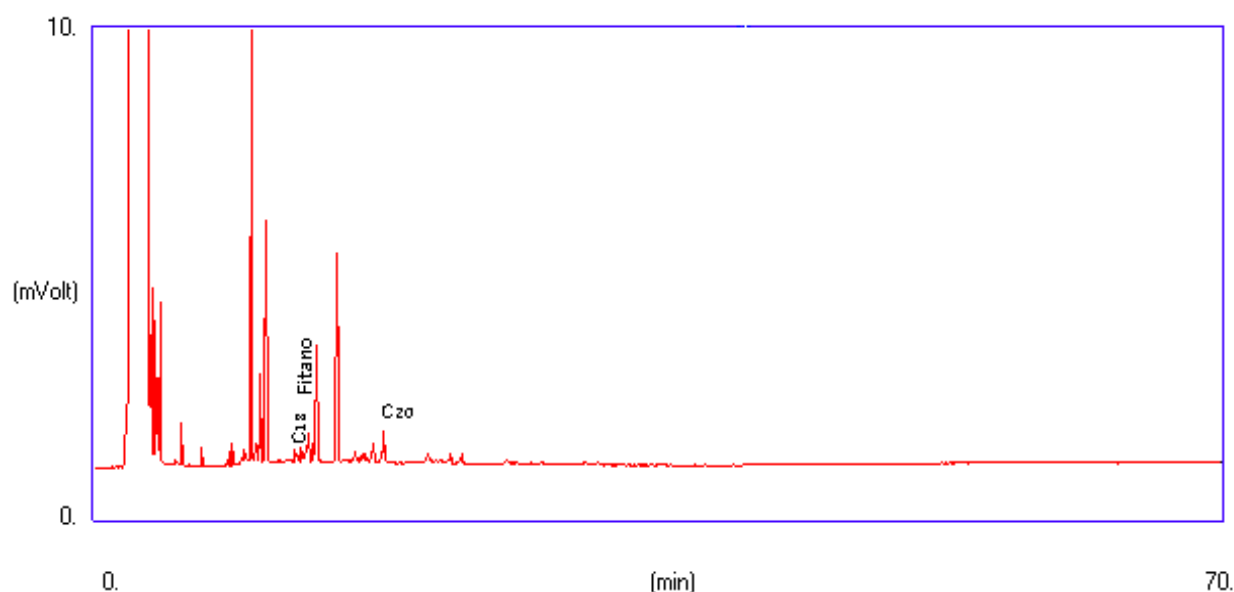


Figura 57: Cromatograma de muestra de pulmón de lechuga Le2 en cromatografía de gases- detector de ionización de llama.

Se ha aplicado el programa informático "Statgraphics" a los resultados obtenidos en las muestras de las 3 especies analizadas que se recogen en las tablas XXI-XXIII.

Con relación a los hidrocarburos individuales, los valores medios más elevados corresponden al C₂₀ y C₁₈ en ratonero y lechuga y al C₁₈ en cárbabo mientras que los menores al pristano, C₁₉ y C₃₂ en ratonero y lechuga con un valor no detectable de pristano, C₁₉, C₂₀ y C₂₂ en cárbabo.

El cuartil inferior de las muestras no presenta ningún hidrocarburo individual y en el superior sólo hay C₁₈.

En cuanto a los totales identificados y picos no identificados, en el ratonero se encuentran los valores más altos y los más bajos en el cárbabo.

Tabla XVIII: Resultados de hidrocarburos alifáticos (mg/kg sss) en muestras de ratonero (Ra)

| Código | Viscera | Prist. | C18 | C19 | C20 | C22 | C24 | C28 | C32 | C36 | HCTotales | PNI |
|--------|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|
| Ra1 | Hígado | 0.355 | 0.370 | ND | 1.2 | 0.593 | 0.287 | 0.337 | 0.324 | 0.331 | 5.46 | 9.44 |
| Ra2 | Hígado | 0.631 | 0.477 | 0.075 | 0.875 | 0.452 | 0.187 | ND | 0.222 | ND | 4.65 | 42.5 |
| Ra3 | Hígado | 0.275 | 8.07 | 2.56 | 0.493 | 0.425 | 0.342 | ND | 0.427 | 3.23 | 16.4 | 625 |
| Ra4 | Hígado | 0.155 | 0.442 | ND | 0.502 | 0.242 | ND | 0.217 | 0.496 | 0.412 | 2.82 | 130 |
| Ra5 | Hígado | 0.431 | 2.29 | ND | 1.19 | 0.952 | 0.356 | ND | ND | 1.69 | 7.18 | 231 |
| Ra6 | Hígado | ND | 0.295 | ND | 0.240 | 0.176 | ND | 0.410 | ND | ND | 3.73 | 108 |
| Ra7 | Hígado | NQ | 0.556 | ND | 0.547 | 0.443 | ND | ND | 0.345 | ND | 2.48 | 8.31 |
| Ra8 | Hígado | ND | 0.615 | ND | 1.73 | 0.896 | ND | ND | ND | ND | 5.79 | 7.63 |
| Ra9 | Hígado | 0.198 | 4.73 | 0.425 | 3.33 | 0.594 | ND | ND | ND | ND | 7.52 | 133 |
| Ra10 | Hígado | ND | 2.23 | 0.229 | 1.96 | ND | ND | ND | ND | ND | 6.91 | 54.0 |
| Ra1 | Corazón | 2.39 | 2.01 | 0.424 | 4.61 | 2.66 | 1.38 | ND | 0.680 | NQ | 21.5 | 141 |
| Ra2 | Corazón | 0.610 | 0.461 | 0.148 | 0.937 | 0.478 | 0.191 | ND | 0.224 | ND | 4.76 | 122 |
| Ra3 | Corazón | ND | 1.11 | ND | 1.46 | 0.890 | ND | ND | ND | 1.52 | 6.61 | 186 |
| Ra4 | Corazón | ND | 0.443 | ND | 0.614 | 0.340 | ND | 0.375 | 0.374 | 0.248 | 3.04 | 4.08 |
| Ra5 | Corazón | ND | 0.741 | ND | 1.30 | 0.732 | 0.315 | 0.682 | ND | ND | 5.37 | 145 |
| Ra6 | Corazón | 0.077 | 0.586 | ND | 0.662 | 0.371 | 0.265 | ND | ND | ND | 2.97 | 5.94 |
| Ra7 | Corazón | 0.369 | 1.31 | ND | 1.77 | ND | 2.41 | ND | ND | ND | 6.79 | 57.6 |
| Ra8 | Corazón | ND | 0.930 | ND | 2.05 | 1.09 | ND | ND | ND | ND | 7.23 | 7.84 |
| Ra9 | Corazón | ND | 0.672 | ND | 0.905 | ND | ND | 1.34 | ND | ND | 1.23 | 35.4 |
| Ra10 | Corazón | 0.165 | 0.906 | ND | 1.17 | ND | ND | 3.01 | ND | ND | 5.06 | 40.4 |
| Ra1 | Pulmón | 4.99 | 2.08 | ND | 5.22 | 3.02 | 1.71 | 1.90 | 1.77 | 1.18 | 28.6 | 49.0 |
| Ra2 | Pulmón | 1.18 | 0.764 | ND | 2.07 | 1.11 | 0.469 | 0.790 | 0.887 | 0.763 | 10.4 | 28.9 |
| Ra3 | Pulmón | ND | 2.65 | NQ | 4.52 | 3.35 | 2.34 | 5.24 | 5.71 | 4.54 | 29.8 | 61.6 |
| Ra4 | Pulmón | ND | 0.890 | ND | 0.965 | 0.666 | ND | 0.764 | 0.854 | 0.817 | 5.55 | 25.8 |
| Ra5 | Pulmón | 0.268 | 1.86 | ND | 1.53 | 1.05 | 0.453 | ND | ND | ND | 7.53 | 113 |
| Ra6 | Pulmón | ND | 0.740 | ND | 1.663 | 1.17 | ND | ND | NQ | ND | 5.66 | 46.6 |
| Ra7 | Pulmón | ND | 1.31 | ND | 1.62 | ND | ND | ND | ND | ND | 7.80 | 9.98 |
| Ra8 | Pulmón | ND | 2.84 | ND | 4.791 | 2.27 | ND | ND | ND | ND | 19.0 | 24.9 |
| Ra9 | Pulmón | ND | 1.93 | ND | 2.63 | 0.807 | ND | ND | ND | ND | 2.07 | 83.7 |
| Ra10 | Pulmón | ND | 1.83 | 0.849 | 2.64 | 1.60 | ND | ND | ND | ND | 10.3 | 25.1 |
| Ra2 | Intestino | 0.642 | 0.524 | 0.059 | 0.819 | 0.485 | 0.241 | 0.371 | 0.541 | 0.453 | 4.98 | 35.9 |
| Ra3 | Intestino | ND | 1.05 | ND | 1.34 | 0.732 | ND | ND | NQ | 0.793 | 5.67 | 30.2 |
| Ra4 | Intestino | 0.059 | 0.164 | NQ | 0.270 | 0.191 | ND | ND | ND | ND | 1.06 | 1.27 |
| Ra5 | Intestino | ND | 0.530 | ND | 0.862 | 0.540 | ND | ND | ND | ND | 3.20 | 16.1 |
| Ra7 | Intestino | ND | 0.985 | ND | 1.49 | ND | ND | 5.81 | ND | ND | 6.55 | 7.78 |
| Ra8 | Intestino | ND | 1.28 | ND | 0.620 | ND | ND | ND | ND | ND | 2.06 | 13.7 |
| Ra9 | Intestino | ND | 0.595 | ND | 0.734 | 0.467 | ND | ND | ND | ND | 2.64 | 7.40 |
| Ra10 | Intestino | ND | 0.790 | ND | 1.49 | 0.815 | ND | ND | ND | ND | 4.48 | 11.2 |
| Ra1 | Riñón | 2.80 | 1.56 | ND | 3.31 | 1.85 | 0.747 | 0.354 | 0.504 | 0.698 | 16.7 | 61.9 |
| Ra2 | Riñón | 1.18 | 0.994 | NQ | 1.94 | 1.05 | 0.437 | 0.185 | 0.413 | 0.340 | 9.40 | 57.7 |
| Ra3 | Riñón | ND | 2.16 | ND | 3.20 | 1.84 | 0.948 | 1.34 | 2.41 | 1.26 | 17.3 | 47.7 |
| Ra4 | Riñón | 0.189 | 1.26 | ND | 1.50 | 0.992 | ND | ND | 0.442 | 1.09 | 7.42 | 54.0 |
| Ra5 | Riñón | 0.268 | 1.49 | ND | 1.53 | 1.05 | 0.453 | ND | ND | ND | 5.74 | 61.2 |
| Ra6 | Riñón | 0.307 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.51 | 2.97 |
| Ra7 | Riñón | ND | 1.41 | ND | 1.62 | ND | ND | ND | ND | ND | 5.92 | 6.52 |
| Ra8 | Riñón | ND | 1.01 | ND | 2.25 | 1.21 | ND | ND | ND | ND | 7.85 | 8.06 |
| Ra9 | Riñón | ND | 2.71 | ND | 2.63 | 0.807 | ND | ND | ND | ND | 8.54 | 51.0 |
| Ra10 | Riñón | NQ | 4.28 | ND | 5.47 | 3.07 | 3.280 | 27.8 | ND | ND | 28.3 | 31.7 |
| Ra2 | Músculo | ND | 0.237 | ND | 0.280 | 0.191 | 0.105 | 0.230 | 0.341 | 0.289 | 5.13 | 1.72 |
| Ra3 | Músculo | ND | 0.696 | NQ | 1.14 | 0.821 | 0.223 | ND | ND | 1.53 | 21.8 | 137 |
| Ra4 | Músculo | 0.037 | 0.342 | NQ | 0.392 | 0.209 | 0.098 | 0.119 | 0.080 | ND | 1.93 | 2.85 |
| Ra5 | Músculo | ND | 0.495 | NQ | 0.589 | 0.354 | 0.135 | ND | ND | ND | 2.45 | 147 |
| Ra6 | Músculo | 0.138 | 0.542 | ND | 0.917 | 0.531 | ND | ND | ND | ND | 3.28 | 2.58 |
| Ra7 | Músculo | ND | 16.73 | ND | 31.65 | 14.01 | ND | ND | ND | ND | 125.55 | 93.52 |
| Ra8 | Músculo | ND | ND | ND | 0.709 | ND | ND | ND | ND | ND | 1.14 | 0.67 |
| Ra9 | Músculo | ND | 0.557 | ND | 0.796 | ND | ND | ND | ND | ND | 3.21 | 24.75 |
| Ra10 | Músculo | ND | 0.516 | ND | 0.725 | 0.274 | ND | ND | ND | ND | 2.57 | 5.58 |

Tabla XIX: Resultados de hidrocarburos alifáticos (mg/kg sss) en muestras de lechuga (Le)

| Código | Viscera | Prist. | C18 | C19 | C20 | C22 | C24 | C28 | C32 | C36 | H Ctotales | PNI. |
|--------|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|
| Le1 | Corazón | 0.377 | 2.61 | ND | 5.00 | 2.85 | ND | ND | ND | ND | 18.2 | 22.5 |
| Le2 | Corazón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 59.3 |
| Le3 | Corazón | ND | 0.855 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 10.5 |
| Le4 | Corazón | ND | ND | ND | 0.293 | ND | ND | ND | ND | 1.89 | 3.36 | 14.5 |
| Le5 | Corazón | ND | ND | ND | ND | ND | 0.603 | ND | ND | ND | 0.360 | 53.8 |
| Le6 | Corazón | ND | ND | ND | ND | 3.14 | 4.56 | 5.60 | 6.66 | 6.57 | 10.6 | 2.10 |
| Le7 | Corazón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 5.54 |
| Le8 | Corazón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 3.55 |
| Le9 | Corazón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.88 | 36.8 |
| Le10 | Corazón | ND | 1.48 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.68 | 61.1 |
| Le1 | Hígado | ND | 4.13 | 0.458 | 0.656 | ND | ND | ND | ND | ND | 11.5 | 98.9 |
| Le2 | Hígado | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 20.8 |
| Le3 | Hígado | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 31.1 |
| Le4 | Hígado | ND | 3.38 | ND | 1.05 | ND | ND | ND | ND | ND | 6.60 | 136 |
| Le5 | Hígado | ND | 6.25 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 8.92 | 348 |
| Le6 | Hígado | ND | 1.78 | ND | 0.281 | ND | ND | ND | ND | ND | 3.34 | 218 |
| Le7 | Hígado | ND | 1.14 | ND | 0.257 | ND | ND | ND | 0.334 | ND | 2.24 | 65.8 |
| Le8 | Hígado | ND | 0.729 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 3.35 | 179 |
| Le9 | Hígado | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.600 | 39.1 |
| Le10 | Hígado | ND | 6.64 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 21.4 | 344 |
| Le1 | Músculo | NQ | ND | ND | 0.660 | 0.727 | ND | 1.57 | ND | ND | 1.55 | 35.5 |
| Le3 | Músculo | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.159 | ND | ND | 0.480 | 46.78 |
| Le4 | Músculo | ND | 0.329 | ND | 0.384 | ND | ND | ND | ND | 0.387 | 1.68 | 24.5 |
| Le5 | Músculo | ND | 0.512 | ND | 0.208 | ND | ND | ND | ND | ND | 1.64 | 32.7 |
| Le6 | Músculo | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.56 |
| Le7 | Músculo | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.28 |
| Le8 | Músculo | ND | NQ | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.0660 | 2.79 |
| Le9 | Músculo | ND | 0.386 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.390 | 2.26 |
| Le10 | Músculo | ND | 0.855 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.61 | 32.4 |
| Le1 | Pulmón | ND | 6.69 | ND | 16.7 | 9.40 | ND | ND | ND | ND | 38.7 | 71.9 |
| Le2 | Pulmón | ND | 7.95 | ND | 3.54 | ND | ND | ND | ND | ND | 11.4 | 78.8 |
| Le3 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 7.16 | 318 |
| Le4 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 48.2 |
| Le5 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | 1.43 | ND | ND | ND | 0.860 | 11.7 |
| Le6 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Le7 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 14.9 |
| Le8 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 5.92 |
| Le9 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 28.5 |
| Le10 | Pulmón | ND | 5.79 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 34.5 | 280 |
| Le1 | Riñón | ND | 2.65 | ND | 5.68 | 4.07 | ND | ND | ND | 7.50 | 19.8 | 17.8 |
| Le2 | Riñón | ND | ND | ND | ND | ND | 1.37 | ND | ND | ND | 1.82 | 49.4 |
| Le3 | Riñón | ND | 2.75 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 2.75 | 28.9 |
| Le4 | Riñón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.64 | 90.7 |
| Le5 | Riñón | ND | 1.38 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 2.86 | 71.8 |
| Le6 | Riñón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.950 | 64.8 |
| Le7 | Riñón | ND | ND | ND | 1.44 | ND | 1.27 | ND | ND | ND | 3.40 | 57.4 |
| Le8 | Riñón | ND | 2.678 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 7.41 | 149 |
| Le9 | Riñón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 10.8 |
| Le10 | Riñón | ND | 0.781 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.780 | 17.6 |
| Le1 | Intestino | ND | 3.54 | ND | 8.74 | 5.68 | ND | ND | ND | ND | 29.4 | 25.0 |
| Le2 | Intestino | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 7.68 |
| Le3 | Intestino | ND | ND | ND | ND | 8.57 | 16.7 | 24.0 | ND | ND | 1.80 | 23.7 |
| Le4 | Intestino | ND | 4.24 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 4.24 | 30.8 |
| Le5 | Intestino | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.51 | 36.1 |
| Le7 | Intestino | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 2.01 |
| Le8 | Intestino | ND | 0.368 | ND | 0.315 | 0.254 | ND | ND | ND | 0.510 | 1.02 | 9.81 |
| Le9 | Intestino | ND | 12.6 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 12.7 | 24.6 |
| Le10 | Intestino | ND | 0.986 | ND | ND | ND | 1.27 | ND | ND | ND | 2.76 | 5.96 |

Tabla XX: Resultados de hidrocarburos alifáticos en muestras (mg/kg sss) de cárbano (Ca)

| Código | Viscera | Pris | C18 | C19 | C20 | C22 | C24 | C28 | C32 | C36 | HCtotales | PNI |
|--------|-----------|------|-------|-----|-----|-----|-------|-------|------|-------|-----------|-------|
| Ca1 | Riñón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 29.6 |
| Ca2 | Riñón | ND | 1.18 | ND | ND | ND | ND | 1.30 | 2.21 | 3.89 | 11.0 | 170 |
| Ca3 | Riñón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 6.99 |
| Ca4 | Riñón | ND | 0.928 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.928 | 0.510 |
| Ca5 | Riñón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 15.3 |
| Ca1 | Hígado | ND | 0.946 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.25 | 167 |
| Ca2 | Hígado | ND | 0.180 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.550 | 76.7 |
| Ca3 | Hígado | ND | 0.369 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.830 | 81.8 |
| Ca4 | Hígado | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 36.9 |
| Ca5 | Hígado | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 24.2 |
| Ca1 | Corazón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.660 | 48.8 |
| Ca2 | Corazón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.13 | 1.72 | 0.840 | 42.8 |
| Ca3 | Corazón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.465 | 0.140 | 0.760 |
| Ca4 | Corazón | ND | 0.433 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.770 | 2.85 |
| Ca5 | Corazón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 41.2 |
| Ca1 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 4.79 |
| Ca2 | Pulmón | ND | 2.03 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 2.03 | 69.7 |
| Ca3 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 113 |
| Ca4 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 16.9 |
| Ca5 | Pulmón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 5.67 |
| Ca1 | Músculo | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 54.4 |
| Ca2 | Músculo | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 22.9 |
| Ca3 | Músculo | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 48.5 |
| Ca4 | Músculo | ND | 1.28 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.28 | 4.09 |
| Ca5 | Músculo | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 17.2 |
| Ca1 | Intestino | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 4.15 |
| Ca2 | Intestino | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.782 | 1.79 | 2.09 | 1.51 | 9.00 |
| Ca3 | Intestino | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 16.4 |
| Ca4 | Intestino | ND | 0.566 | ND | ND | ND | 0.877 | ND | ND | ND | 1.05 | 0.47 |
| Ca5 | Intestino | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 60.9 |

Tabla XXI: Estadística de hidrocarburos alifáticos en las muestras de ratonero sin diferenciar el tipo de víscera

| n= 57 | PRIS | C18 | C19 | C20 | C22 | C24 | C28 | C32 | C36 | HCtotales | PNI |
|----------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|
| \bar{X} | 0.314 | 1.562 | 0.083 | 2.166 | 1.026 | 0.304 | 0.944 | 0.299 | 0.371 | 9.82 | 61.12 |
| σ_{n-1} | 0.821 | 2.433 | 0.361 | 4.178 | 1.925 | 0.662 | 3.811 | 0.849 | 0.823 | 17.10 | 92.75 |
| MEDIANA | ND | 0.909 | ND | 1.337 | 0.594 | ND | ND | ND | ND | 5.67 | 35.39 |
| MODA | ND | ND | ND | 1.534 | ND | ND | ND | ND | ND | 5.66 | 31.69 |
| VARIANZA | 0.674 | 5.919 | 0.131 | 17.46 | 3.708 | 0.439 | 14.52 | 0.721 | 0.678 | 292.5 | 8604 |
| MINIMO | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.51 | 0.67 |
| MAXIMO | 4.991 | 16.733 | 2.559 | 31.65 | 14.02 | 3.28 | 27.89 | 5.715 | 4.545 | 125.5 | 624.7 |
| CI | ND | 0.53 | ND | 0.734 | 0.242 | ND | ND0 | ND | ND | 3.2 | 8.06 |
| CS | 0.268 | 1.83 | ND | 2.049 | 1.051 | 0.287 | 0.354 | 0.341 | 0.34 | 7.85 | 61.88 |
| ASIMETRIA | 4.241 | 4.864 | 6.143 | 6.508 | 5.734 | 3.024 | 6.604 | 5.159 | 3.354 | 5.79 | 4.29 |
| APLASTAMIENTO | 20.282 | 28.007 | 41.01 | 46.16 | 38.13 | 9.316 | 46.64 | 30.64 | 13.20 | 38.62 | 24.32 |

Tabla XXII: Estadística de hidrocarburos alifáticos en las muestras de lechuza sin diferenciar el tipo de víscera

| n= 58 | PRIS | C18 | C19 | C20 | C22 | C24 | C28 | C32 | C36 | HCtotales | PNI |
|----------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-----------|-------|
| \bar{X} | 0.0065 | 1.441 | 0.0079 | 0.779 | 0.601 | 0.469 | 0.557 | 0.121 | 0.291 | 4.93 | 60.39 |
| σ_{n-1} | 0.049 | 2.531 | 0.060 | 2.633 | 1.916 | 2.277 | 3.228 | 0.874 | 1.314 | 8.59 | 83.92 |
| MEDIANA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.53 | 30.94 |
| MODA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 28.97 |
| VARIANZA | 0.0024 | 6.405 | 0.0036 | 6.932 | 3.672 | 5.187 | 10.419 | 0.765 | 1.728 | 73.87 | 7042 |
| MINIMO | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 0 |
| MAXIMO | 0.377 | 12.66 | 0.458 | 16.72 | 9.397 | 16.73 | 24.02 | 6.659 | 7.503 | 38.74 | 347.8 |
| CI | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 10.76 |
| CS | ND | 1.779 | ND | 0.208 | ND | ND | ND | ND | ND | 4.24 | 64.79 |
| ASIMETRIA | 7.616 | 2.392 | 7.616 | 4.727 | 3.562 | 6.723 | 7.039 | 7.587 | 5.001 | 2.50 | 2.32 |
| APLASTAMIENTO | 58 | 6.488 | 58 | 25.05 | 12.61 | 47.78 | 51.327 | 57.69 | 24.67 | 6.16 | 4.83 |

Tabla XXIII : Estadística de hidrocarburos alifáticos en las muestras de cábaro sin diferenciar el tipo de víscera

| n= 30 | PRIS | C18 | C19 | C20 | C22 | C24 | C28 | C32 | C36 | HCtotales | PNI |
|----------------------|------|-------|-----|-----|-----|-------|--------|-------|-------|-----------|-------|
| \bar{X} | ND | 0.264 | ND | ND | ND | 0.029 | 0.069 | 0.171 | 0.272 | 0.761 | 39.79 |
| σ_{n-1} | ND | 0.508 | ND | ND | ND | 0.160 | 0.273 | 0.542 | 0.840 | 2.01 | 45.16 |
| MEDIANA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 23.59 |
| MODA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 17.22 |
| VARIANZA | ND | 0.258 | ND | ND | ND | 0.025 | 0.074 | 0.293 | 0.706 | 4.058 | 2039 |
| MINIMO | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 0.47 |
| MAXIMO | ND | 2.026 | ND | ND | ND | 0.877 | 1.302 | 2.209 | 3.895 | 10.99 | 170.1 |
| CI | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 5.67 |
| CS | ND | 0.369 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.84 | 54.44 |
| ASIMETRIA | ND | 2.128 | ND | ND | ND | 5.477 | 4.038 | 3.139 | 3.489 | 4.81 | 1.72 |
| APLASTAMIENTO | ND | 4.262 | ND | ND | ND | 30 | 16.249 | 9.031 | 12.62 | 24.87 | 2.81 |

En la tabla XXIV podemos observar, para todas las especies en conjunto y sin diferenciar el tipo de víscera que la mayor concentración media corresponde al C₁₈ con un valor de 1.24 mg/kg seguido de C₂₀ (1.16 mg/kg), mientras que el que aparece en menor concentración es el C₁₉, con un valor medio de 0.0360 mg/kg

Estos valores no siguen una distribución normal. En cuanto a totales, los picos no identificados se encuentran en concentración más elevada (56.4 mg/kg) que los identificados (5.98 mg/kg).

Tabla XXIV: Estadística de hidrocarburos alifáticos en todas las muestras sin diferenciar el tipo de víscera

| n= 145 | PRIS | C18 | C19 | C20 | C22 | C24 | C28 | C32 | C36 | HCtotales | PNi |
|----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------|
| \bar{X} | 0.126 | 1.245 | 0.036 | 1.163 | 0.644 | 0.314 | 0.608 | 0.201 | 0.318 | 5.98 | 56.42 |
| σ_{n-1} | 0.535 | 2.268 | 0.232 | 3.205 | 1.744 | 1.502 | 3.145 | 0.805 | 1.045 | 4.65 | 81.34 |
| MEDIANA | ND | 0.524 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 2.45 | 30.8 |
| MODA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 2.85 |
| VARIANZA | 0.286 | 5.145 | 0.054 | 10.27 | 3.041 | 2.256 | 9.892 | 0.649 | 1.092 | 155.77 | 6616.7 |
| MINIMO | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 0 |
| MAXIMO | 4.991 | 16.73 | 2.559 | 31.65 | 14.02 | 16.74 | 27.89 | 6.659 | 7.503 | 120.55 | 624.66 |
| CI | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.39 | 8.31 |
| CS | ND | 1.312 | ND | 1.199 | 0.593 | ND | ND | ND | ND | 6.79 | 61.65 |
| ASIMETRIA | 6.825 | 3.866 | 9.498 | 7.035 | 5.045 | 9.469 | 7.581 | 6.253 | 4.798 | 6.62 | 3.57 |
| APLASTAMIENTO | 53.489 | 19.38 | 99.91 | 60.60 | 30.47 | 101.1 | 60.29 | 43.63 | 25.93 | 58.89 | 18.09 |

En las tablas XXV, XXVI y XXVII se recoge la cantidad de hidrocarburos en cada víscera observándose que los hidrocarburos totales identificados más elevados están en el músculo y pulmón de ratonero, en pulmón e intestino de lechuza y en riñón de cárabo. En la figura 58 se recoge como ejemplo un cromatograma de la muestra de corazón de lechuza Le6.

Tabla XXV: Valores medios de hidrocarburos alifáticos en vísceras de ratonero

| mg/kg | CORAZON n=10 | HIGADO n=10 | INTESTINO n=8 | MUSCULO n=9 | PULMON n=10 | RIÑON n=10 |
|------------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|---------------|
| PRISTANO | 0.362 | 0.204 | 0.109 | 0.019 | 0.643 | 0.474 |
| C18 | 0.917 | 2.007 | 0.741 | 2.235 | 1.691 | 1.688 |
| C19 | 0.057 | 0.329 | 0.007 | ND | 0.0849 | ND |
| C20 | 1.547 | 1.207 | 0.953 | 4.133 | 2.764 | 2.345 |
| C22 | 0.653 | 0.477 | 0.404 | 1.822 | 1.567 | 1.187 |
| C24 | 0.456 | 0.117 | 0.030 | 0.0623 | 0.498 | 0.586 |
| C28 | 0.540 | 0.096 | 0.772 | 0.310 | 0.869 | 2.977 |
| C32 | 0.128 | 0.181 | 0.067 | 0.047 | 0.922 | 0.377 |
| C36 | 0.176 | 0.566 | 0.156 | 0.202 | 0.731 | 0.338 |
| HCtotales | 6.455 | 6.293 | 3.830 | 18.566 | 12.663 | 10.775 |
| PNI | 74.544 | 134.79 | 15.452 | 46.207 | 46.820 | 38.279 |

Tabla XXVI : Valores medios de hidrocarburos alifáticos en vísceras de lechuza

| mg/kg | CORAZON n=10 | HIGADO n=10 | INTESTINO n=9 | MUSCULO n=10 | PULMON n=9 | RIÑON n=10 |
|------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|---------------|---------------|
| PRISTANO | 0.0378 | ND | ND | ND | ND | ND |
| C18 | 0.495 | 2.405 | 2.422 | 0.877 | 1.527 | 1.024 |
| C19 | ND | 0.046 | ND | ND | ND | ND |
| C20 | 0.529 | 0.225 | 1.007 | 1.797 | 0.393 | 0.712 |
| C22 | 0.616 | ND | 1.611 | 1.012 | ND | 0.407 |
| C24 | 0.516 | ND | 2.001 | ND | 0.158 | 0.264 |
| C28 | 0.559 | ND | 2.668 | 0.272 | ND | ND |
| C32 | 0.666 | 0.033 | ND | ND | ND | ND |
| C36 | 0.846 | ND | 0.057 | 0.039 | ND | 0.750 |
| HCtotales | 3.405 | 5.795 | 5.937 | 4.616 | 5.995 | 4.040 |
| PNI | 26.962 | 147.16 | 18.412 | 25.080 | 87.444 | 55.79 |

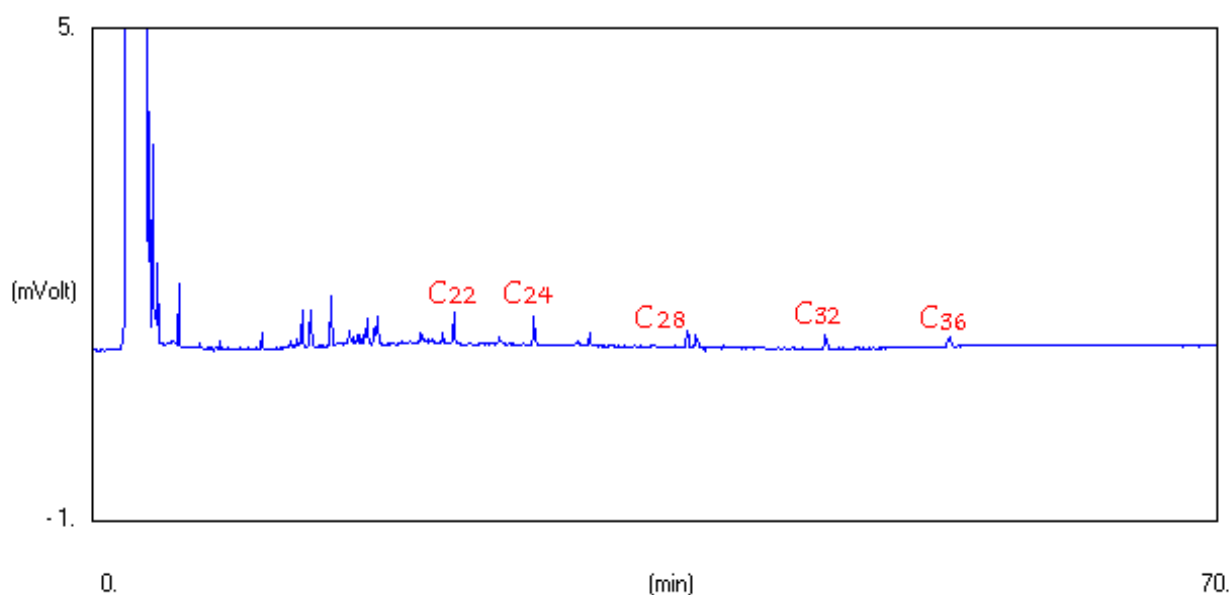


Figura 58: Cromatograma de muestra de corazón de lechuga Le6 en cromatografía de gases-detector de ionización de llama

Tabla XXVII : Valores medios de hidrocarburos alifáticos en vísceras de cárabo

| mg/kg | CORAZON n=5 | HIGADO n=5 | INTESTINO n=5 | MUSCULO n=5 | PULMON n=5 | RIÑON n=5 |
|-----------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------|---------------|--------------|
| PRISTANO | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| C18 | 0.087 | 0.299 | 0.113 | 0.257 | 0.405 | 0.422 |
| C19 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| C20 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| C22 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| C24 | ND | ND | 0.175 | ND | ND | ND |
| C28 | ND | ND | 0.156 | ND | ND | 0.260 |
| C32 | 0.226 | ND | 0.359 | ND | ND | 0.442 |
| C36 | 0.437 | ND | 0.417 | ND | ND | 0.779 |
| HC_{totales} | 0.482 | 0.526 | 0.512 | 0.256 | 0.405 | 2.383 |
| PNI | 27.286 | 77.284 | 18.182 | 29.430 | 42.082 | 44.510 |

En la tabla XXVIII se recogen los valores medios encontrados de hidrocarburos alifáticos en las tres especies estudiadas según la edad observando que en las muestras de ratonero se encuentran valores más elevados de hidrocarburos totales identificados en inmaturos aunque la cantidad de pristano, C₁₉, C₃₂, C₃₆ y picos no identificados es mayor en adultos. Al igual que en el ratonero, en la lechuza los inmaturos contienen cantidades más elevadas de hidrocarburos totales identificados (Fig. 59-62).

Tabla XXVIII: Valores medios de hidrocarburos alifáticos en ratonero, lechuza y cábaro según la edad

| | RATONERO | | LECHUZA | | CÁRABO | |
|-----------------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| | ADULTO n= 51 | INMATURO n= 6 | ADULTO n= 52 | INMATURO n= 6 | ADULTO n= 30 | INMATURO n= 0 |
| PRISTANO | 0.343 | 0.061 | ND | 0.0628 | ND | SM |
| C₁₈ | 1.309 | 3.717 | 1.229 | 3.272 | 0.264 | SM |
| C₁₉ | 0.093 | ND | ND | 0.076 | ND | SM |
| C₂₀ | 1.662 | 6.449 | 0.149 | 6.243 | ND | SM |
| C₂₂ | 0.852 | 2.513 | 0.233 | 3.787 | ND | SM |
| C₂₄ | 0.293 | 0.402 | 0.523 | ND | 0.029 | SM |
| C₂₈ | 0.941 | 0.968 | 0.592 | 0.261 | 0.069 | SM |
| C₃₂ | 0.327 | 0.057 | 0.134 | ND | 0.171 | SM |
| C₃₆ | 0.415 | ND | 0.179 | 1.250 | 0.272 | SM |
| HC_{totales} | 7.931 | 25.848 | 3.207 | 19.866 | 0.761 | SM |
| PNI | 64.709 | 30.616 | 62.135 | 45.275 | 39.796 | SM |

Figura 59: Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de ratonero según la edad

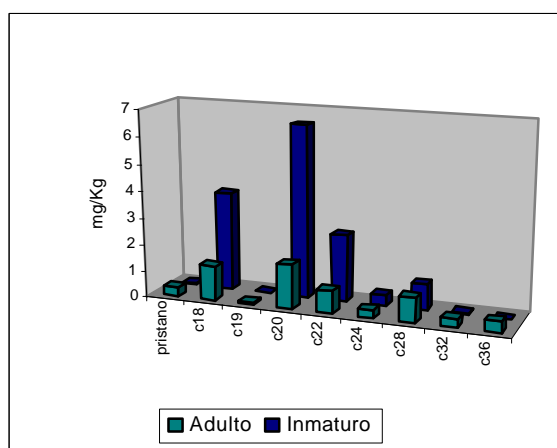


Figura 60: Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de ratonero según la edad

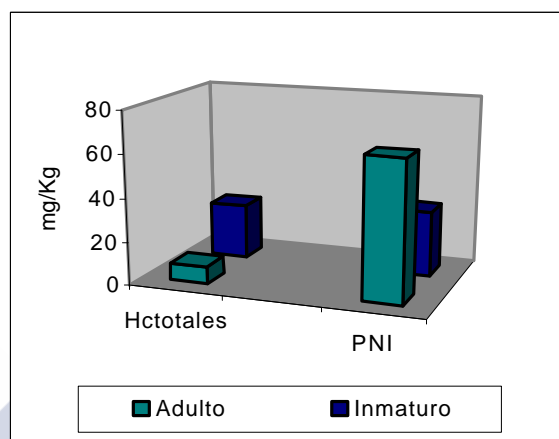


Figura 61: Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de lechuga según la edad

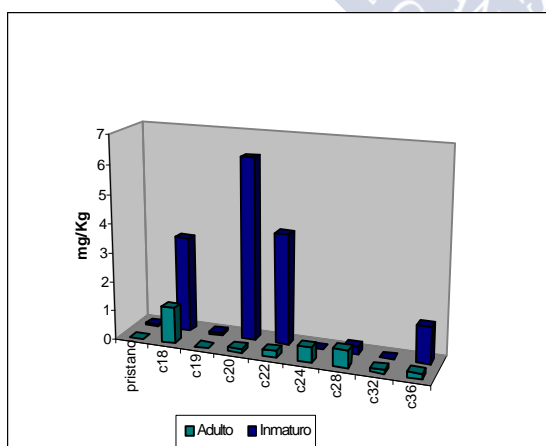
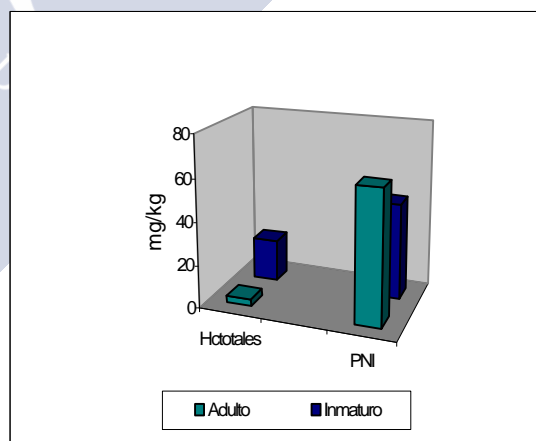


Figura 62: Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de lechuga según la edad



Los valores medios de hidrocarburos alifáticos en relación con la provincia aparecen en la tabla XXIX-XXXI. Las muestras de ratonero procedentes de Lugo son las menos polucionadas, las de Ourense son las que tienen más hidrocarburos totales identificados y en Pontevedra es donde se encuentran valores más elevados de C₂₈. Las muestras de lechuga de A Coruña son las que presentan mayores niveles de hidrocarburos salvo el C₂₄ y C₂₈ que son mayores en Ourense (Fig. 63-66). De cárbago sólo se dispone de muestras de la provincia de Pontevedra.

Tabla XXIX: Valores medios de hidrocarburos alifáticos en ratonero según la provincia

| mg/kg | A CORUÑA n=23 | LUGO n=5 | OURENSE n=18 | PONTEVEDRA n=11 |
|------------------|------------------|-------------|-----------------|--------------------|
| PRISTANO | 0.685 | 0.139 | 0.059 | 0.033 |
| C18 | 1.332 | 1.109 | 1.838 | 1.801 |
| C19 | 0.142 | ND | ND | 0.137 |
| C20 | 1.703 | 1.095 | 3.164 | 1.987 |
| C22 | 1.028 | 0.726 | 1.311 | 0.694 |
| C24 | 0.441 | 0.252 | 0.149 | 0.298 |
| C28 | 0.531 | 0.136 | 0.345 | 3.153 |
| C32 | 0.726 | ND | 0.019 | ND |
| C36 | 0.847 | 0.337 | ND | ND |
| HCtotales | 10.371 | 4.788 | 12.021 | 7.341 |
| PNI | 85.578 | 119.93 | 27.559 | 38.171 |

Figura 63: Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de ratonero según la provincia

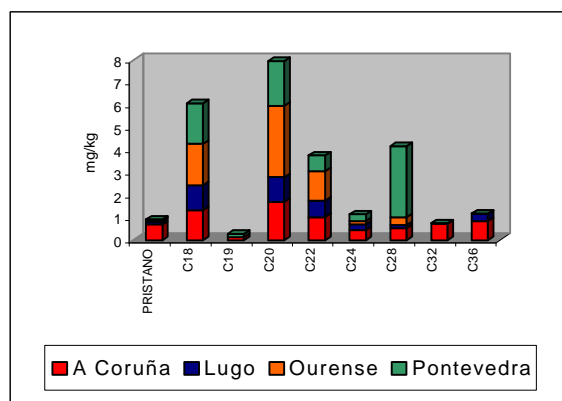


Figura 64: Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de ratonero según la provincia

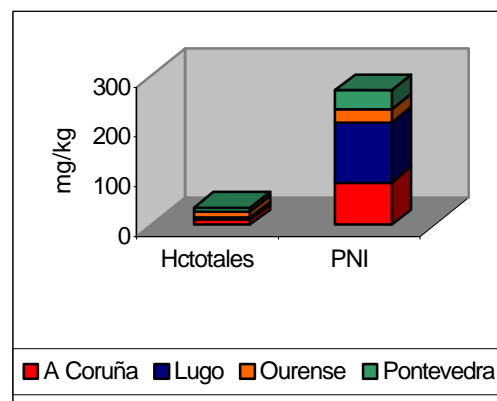


Tabla XXX: Valores medios de hidrocarburos alifáticos en lechuga según la provincia

| mg/kg | A CORUÑA n=11 | LUGO n=0 | OURENSE n=12 | PONTEVEDRA n=35 |
|------------------|------------------|-------------|-----------------|--------------------|
| PRISTANO | 0.034 | SM | ND | ND |
| C18 | 2.507 | SM | 0.964 | 1.269 |
| C19 | 0.0416 | SM | ND | ND |
| C20 | 3.727 | SM | 0.144 | 0.071 |
| C22 | 2.066 | SM | 0.714 | 0.102 |
| C24 | 0.124 | SM | 1.395 | 0.261 |
| C28 | 0.142 | SM | 2.079 | 0.159 |
| C32 | ND | SM | ND | 0.199 |
| C36 | 0.682 | SM | 0.189 | 0.202 |
| HCtotales | 12.041 | SM | 2.392 | 3.565 |
| PNI | 44.320 | SM | 1.811 | 13.197 |

Figura 65: Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de lechuga según la provincia

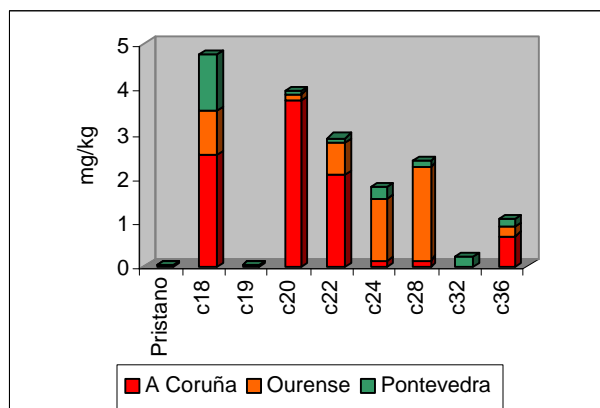


Figura 66: Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de lechuga según la provincia

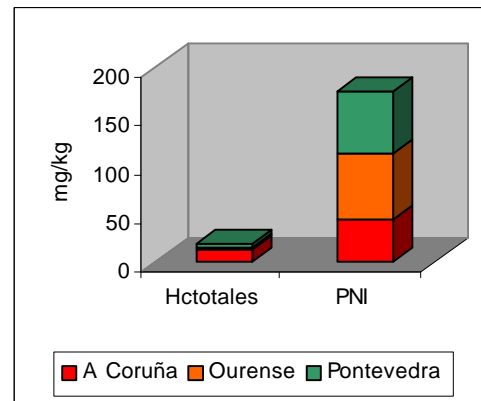


Tabla XXXI: Valores medios de hidrocarburos alifáticos en cárbabo según la provincia

| mg/kg | PONTEVEDRA n=30 |
|------------------|--------------------|
| PRISTANO | ND |
| C18 | 0.264 |
| C19 | ND |
| C20 | ND |
| C22 | ND |
| C24 | 0.029 |
| C28 | 0.069 |
| C32 | 0.171 |
| C36 | 0.272 |
| HCtotales | 0.761 |
| PNI | 39.796 |

En la tabla XXXII se recogen los resultados correspondientes a los valores medios de hidrocarburos alifáticos en las tres especies con relación al sexo. En las muestras de ratonero se observan valores más elevados de todos los analitos, excepto el pristano, en el macho. Las hembras de lechuza tienen valores más elevados de todos los analitos excepto el C₁₈, C₃₂ y C₃₆. Las hembras de cárbabo están más polucionadas en aquellos hidrocarburos que son detectados (Fig. 67-72).

Tabla XXXII: Valores medios de hidrocarburos alifáticos en ratonero, lechuza y cárbabo según el sexo

| | RATONERO | | LECHUZA | | CÁRABO | |
|-----------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | HEMBRA n=21 | MACHO n=36 | HEMBRA n=36 | MACHO n=22 | HEMBRA n=12 | MACHO n=18 |
| PRISTANO | 0.557 | 0.171 | 0.0105 | ND | ND | ND |
| C₁₈ | 1.091 | 1.837 | 1.444 | 1.436 | 0.313 | 0.231 |
| C₁₉ | 0.040 | 0.109 | 0.013 | ND | ND | ND |
| C₂₀ | 1.575 | 2.510 | 1.102 | 0.252 | ND | ND |
| C₂₂ | 0.747 | 1.189 | 0.876 | 0.151 | ND | ND |
| C₂₄ | 0.214 | 0.358 | 0.592 | 0.269 | ND | 0.049 |
| C₂₈ | 0.393 | 1.265 | 0.743 | 0.254 | 0.173 | ND |
| C₃₂ | 0.263 | 0.320 | 0.009 | 0.302 | 0.428 | ND |
| C₃₆ | 0.227 | 0.456 | 0.222 | 0.402 | 0.681 | ND |
| HC_{totales} | 6.448 | 11.782 | 6.299 | 2.690 | 1.407 | 0.329 |
| PNI | 46.682 | 69.543 | 69.809 | 44.980 | 54.926 | 29.708 |

Figura 67: Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de ratonero según el sexo

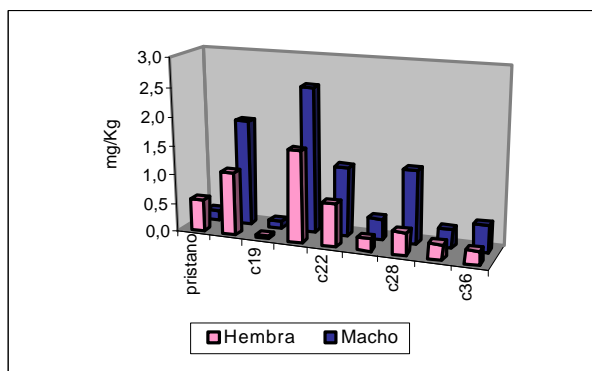


Figura 68: Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de ratonero según el sexo

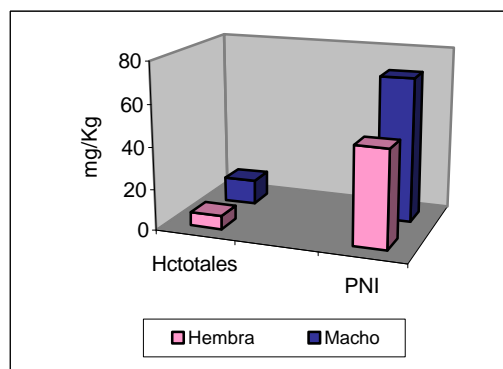


Figura 69: Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de lechuza según el sexo

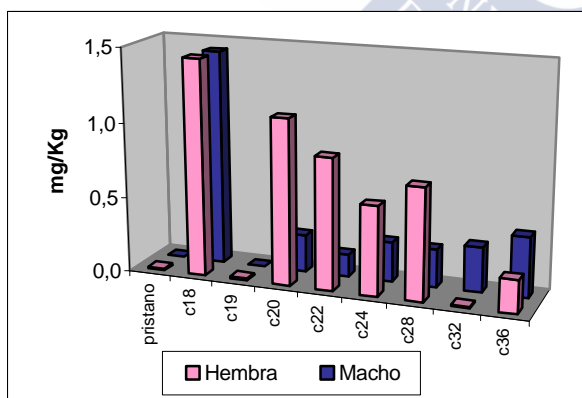


Figura 70: Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de lechuza según el sexo

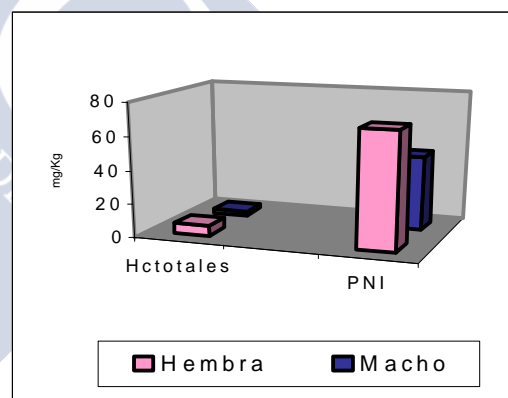


Figura 71: Valores medios de hidrocarburos alifáticos individuales en muestras de cábabo según el sexo

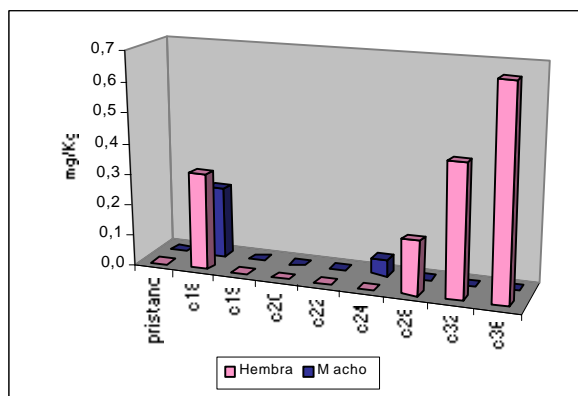
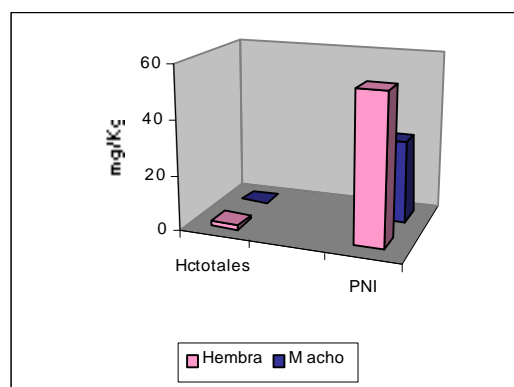


Figura 72: Valores medios de hidrocarburos totales y picos no identificados en muestras de cábabo según el sexo



ANÁLISIS DE LA VARIANZA

Se ha aplicado el análisis de la varianza a las muestras analizadas (intervalo de confianza 95 % y nivel de significación 0.05) con el fin de averiguar si existen diferencias significativas en los niveles de polución entre los seis tipos de vísceras, las cuatro provincias gallegas, la edad, sexo y especie.

En las figuras 73-84 se observa que existen diferencias significativas entre los niveles de concentración de C₁₈ con respecto a la edad; de C₂₀ en función de edad, especie y provincia; de C₂₂ según la provincia; de los hidrocarburos totales identificados en función de la edad y especie y de los picos no identificados según la víscera. También se han observado diferencias significativas entre los niveles de concentración de C₂₀ en ratonero según la edad así como para los hidrocarburos totales identificados en lechuga en función de la edad, provincia y tipo de víscera.

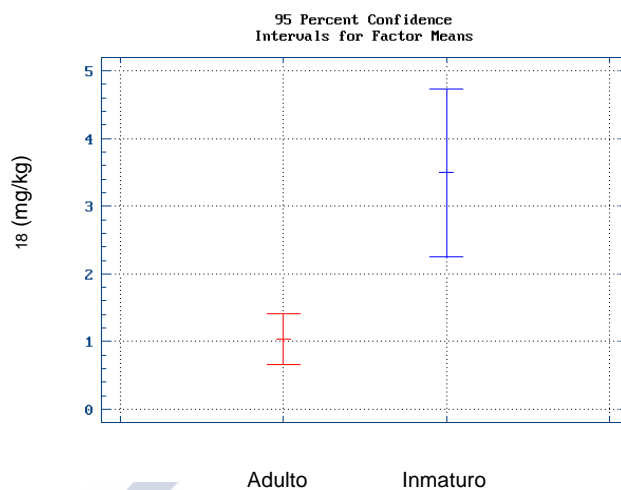


Figura 73: Análisis de varianza del C18 en función de la edad

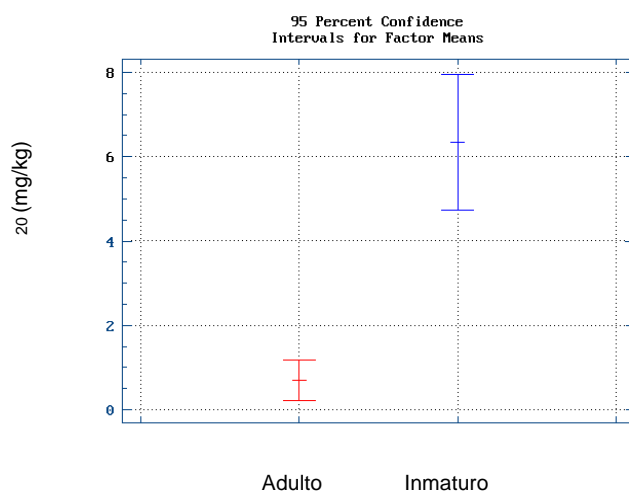


Figura 74: Análisis de varianza del C20 en función de la edad

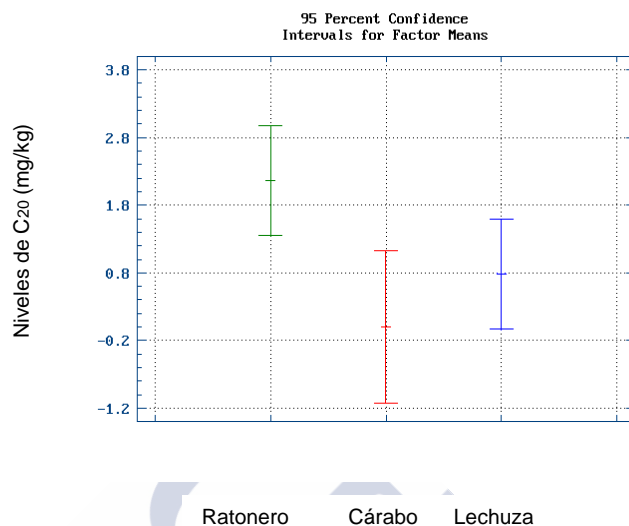


Figura 75: Análisis de varianza del C20 en función de la especie

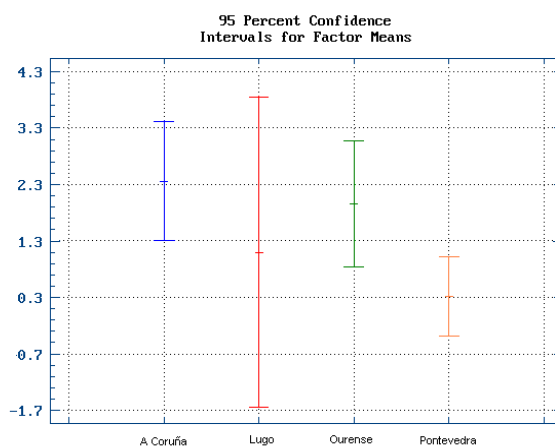


Figura 76: Análisis de varianza del C20 en función de la provincia

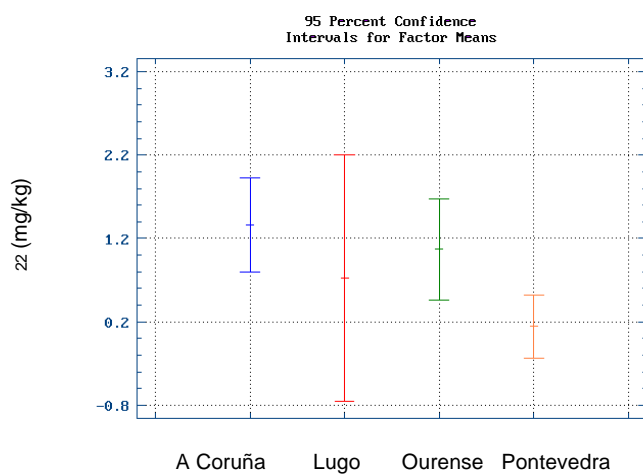


Figura 77: Análisis de varianza de C22 en función de la provincia

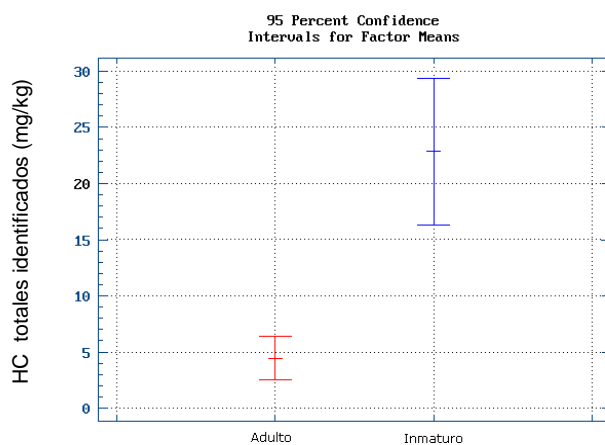


Figura 78: Análisis de varianza de los hidrocarburos totales identificados en función de la edad

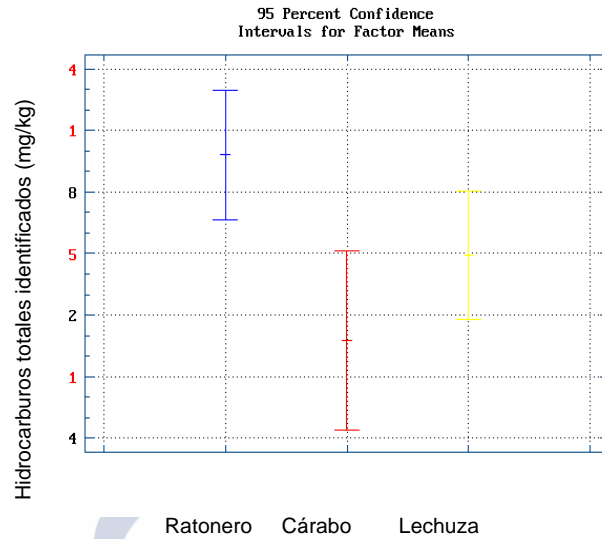


Figura 79: Análisis de varianza de los hidrocarburos totales identificados en función de la especie

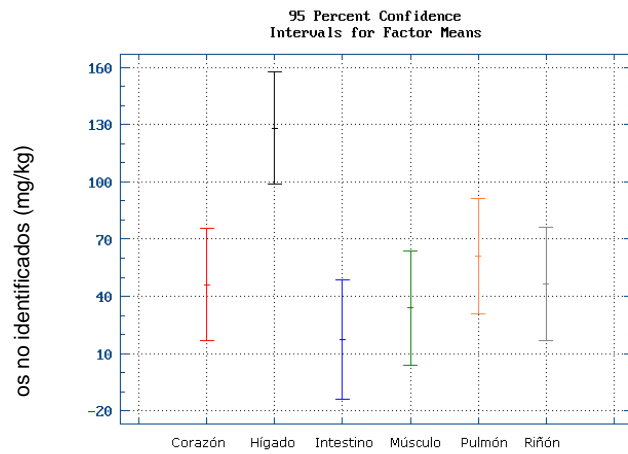


Figura 80: Análisis de varianza de los picos no identificados en función del tipo de viscera

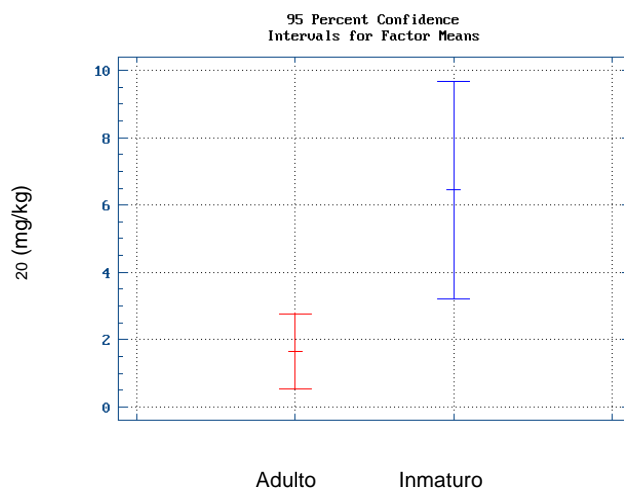


Figura 81: Analisis de la varianza del C20 Ratonero según la edad

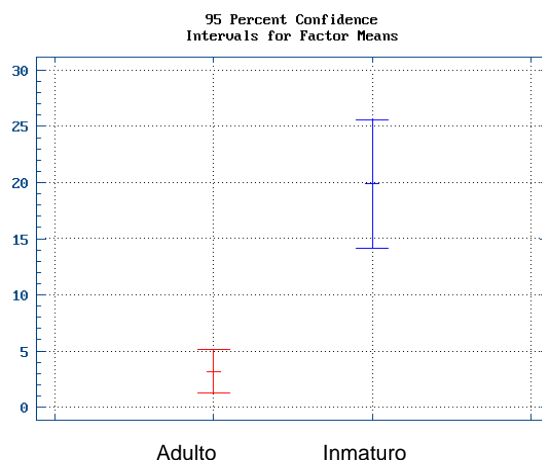


Figura 82: Análisis de varianza de hidrocarburos totales identificados en leche según la edad

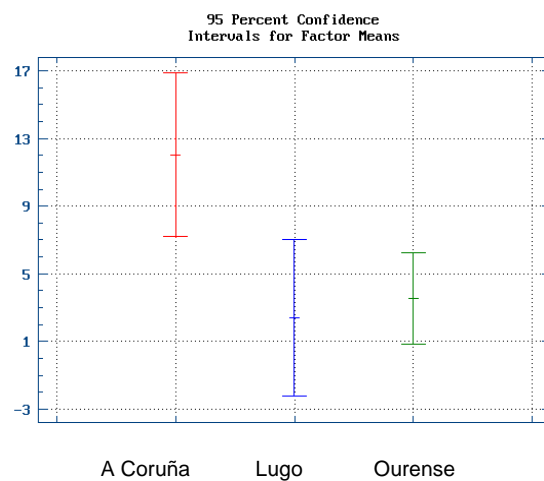


Figura 83: Análisis de varianza de hidrocarburos totales identificados en lechuga según la provincia

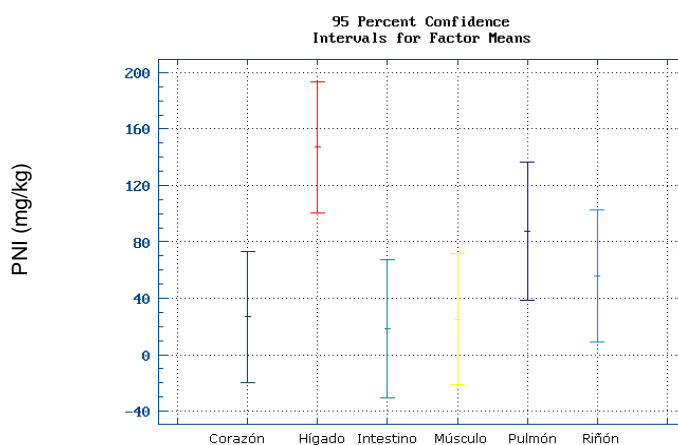


Figura 84: Análisis de varianza de picos no identificados en lechuga según el tipo de viscera

POLICLOROBIFENILOS Y POLICLOROTERFENILOS

Se han estudiado el Aroclor₁₂₆₀ y Aroclor₅₄₆₀ así como algunos congéneres de PCBs individuales 101, 206, 180 y 138 frecuentemente analizados en muestras biológicas en la bibliografía (Hale y col., 1996; Yoo y col., 1997; Schantz y col., 1998; Ewins y col., 1999; Pain y col., 1999; Bishop y col., 1999).

Estos analitos aparecen en el cromatograma con los tiempos de retención recogidos en la tabla XXXIII.

Tabla XXXIII: Tiempos de retención de PCBs y PCTs en cromatografía de gases-detector de captura de electrones

| | Aroclor ₁₂₆₀ | Aroclor ₅₄₆₀ | PCB ₁₀₁ | PCB ₂₀₆ | PCB ₁₈₀ | PCB ₁₃₈ |
|----------|-------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| TR (min) | 19.6- 37.1 | 41.3- 60.2 | 20.9 | 26.6 | 30.2 | 37.2 |

De la misma manera que para los hidrocarburos, para realizar la cuantificación de los totales es necesario restar la respuesta de la alúmina.

En la tablas XXXIV-XXXVI se recogen los resultados correspondientes a los niveles de concentración de PCBs y PCTs presentes en todas las muestras analizadas expresados bien en cada PCB o PCT estudiado o bien en Aroclor₁₂₆₀ cuando se cuantifican los totales en los que se incluyen picos no identificados.

Se ha aplicado también el programa estadístico "Statgraphics" a los resultados encontrados de PCBs y PCTs en todas las muestras analizadas que se recogen en las tablas XXXVII-XXXIX.

De las 3 especies analizadas la más polucionada es la lechuga con un valor medio de Aroclor₁₂₆₀ de 6.57 mg/kg ,siendo el PCB₁₈₀ el más abundante de los PCBs individuales. La varianza más elevada corresponde a los totales y dentro de los PCBs individuales al PCB₁₀₁.

En el ratonero, el cuartil inferior de las muestras presentan PCB₂₀₆, PCB₁₈₀, además de Aroclor₁₂₆₀ y totales, mientras que en el superior se encuentran todos excepto Aroclor₅₄₆₀.

En el cuartil inferior de las muestras de lechuga no aparece PCB₁₀₁, PCB₁₃₈ ni Aroclor₅₄₆₀ y en el superior no se encontró Aroclor₅₄₆₀.

En el cárbabo, el cuartil inferior presenta PCB₂₀₆, PCB₁₈₀, Aroclor₁₂₆₀ y totales, mientras que en el superior no aparece PCB₁₀₁ ni Aroclor₅₄₆₀.

En la tabla XL se observa que el PCB individual que más aparece es el PCB₁₈₀ con un valor medio de 1.05 mg/kg. El cuartil inferior de las muestras presenta niveles de polución inferiores a 1.23 mg/kg mientras que en el superior aparecen valores inferiores a 6.91 mg/kg. En el cuartil inferior no se detecta la presencia de PCB₁₀₁, PCB₁₃₈, ni Aroclor₅₄₆₀ (excepto 1 muestra), mientras que, considerando el cuartil superior, están todos presentes

En las tablas XLI-XLIII aparecen los valores medios de PCBs y PCTs según el tipo de víscera para cada especie.

La víscera más polucionada en ratonero es el riñón con un valor medio de 7.73 mg/kg de totales y donde el PCB₁₈₀ se encuentra en mayor cantidad (Tabla XLI) seguida por el músculo, mientras que la víscera menos contaminada es el intestino. En la figura 85 se recoge un cromatograma de muestra de riñón de ratonero Ra1.

De las muestras de lechuga la que tiene más Aroclor 1260 es el hígado, con un valor medio de 8.05 mg/kg y entre los PCBs individuales el más abundante es el PCB₁₈₀ también en dicha víscera mientras que el músculo junto con el intestino son las vísceras menos polucionada (Tabla XLII). El intestino de esta especie es la única muestra donde aparece Aroclor₅₄₆₀ con 13.38 mg/kg. (Fig. 86)

Tabla XXXIV: Resultados de PCBs y PCTs(mg/kg sss) en muestras de ratonero

| Código | Viscera | Aroclor1260 | Aroclor5460 | Totales | PCB101 | PCB206 | PCB180 | PCB138 |
|--------|-----------|-------------|-------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Ra1 | Higado | 5.25 | ND | 5.92 | ND | 0.330 | 0.986 | 0.103 |
| Ra2 | Higado | 0.422 | ND | 0.528 | ND | 0.0374 | 0.0695 | ND |
| Ra3 | Higado | 10.8 | ND | 15.3 | 0.0110 | 0.595 | 2.16 | 0.381 |
| Ra4 | Higado | 0.0423 | ND | 0.503 | ND | ND | ND | ND |
| Ra5 | Higado | 8.97 | ND | 11.9 | 0.0244 | 0.0228 | 1.58 | ND |
| Ra6 | Higado | 0.140 | ND | 0.900 | 0.00250 | 0.00430 | 0.0171 | ND |
| Ra7 | Higado | 1.58 | ND | 2.08 | ND | 0.0927 | 0.213 | 0.0391 |
| Ra8 | Higado | 1.83 | ND | 2.68 | ND | 0.112 | 0.343 | ND |
| Ra9 | Higado | 11.9 | ND | 12.3 | 0.00990 | 0.433 | 1.81 | 0.307 |
| Ra10 | Higado | 10.3 | ND | 10.8 | ND | 0.455 | 1.47 | 0.371 |
| Ra1 | Corazón | 16.9 | ND | 16.9 | ND | NQ | 3.14 | 0.178 |
| Ra2 | Corazón | 3.12 | ND | 3.59 | 0.00680 | 0.246 | 0.483 | ND |
| Ra3 | Corazón | 6.06 | ND | 7.55 | ND | 0.363 | 1.18 | ND |
| Ra4 | Corazón | 0.397 | ND | 1.49 | ND | 0.0435 | ND | ND |
| Ra5 | Corazón | 2.75 | ND | 3.50 | ND | 0.188 | 0.544 | ND |
| Ra6 | Corazón | 1.87 | ND | 3.94 | 0.0355 | 0.00580 | 0.242 | 0.0522 |
| Ra7 | Corazón | 1.37 | ND | 2.78 | ND | 0.0698 | 0.262 | ND |
| Ra8 | Corazón | 2.88 | ND | 3.91 | 0.0123 | 0.157 | 0.532 | 0.0866 |
| Ra9 | Corazón | 6.73 | ND | 7.24 | ND | 0.259 | 0.983 | 0.152 |
| Ra10 | Corazón | 3.92 | ND | 4.55 | 0.00750 | 0.169 | 0.545 | 0.0978 |
| Ra1 | Pulmón | 11.6 | ND | 11.9 | ND | 0.775 | 2.26 | 0.212 |
| Ra2 | Pulmón | 0.910 | ND | 1.51 | 0.00580 | 0.0777 | 0.153 | ND |
| R3a | Pulmón | 5.42 | ND | 12.3 | ND | 0.359 | 1.0550 | ND |
| Ra4 | Pulmón | 0.359 | ND | 1.49 | ND | 0.0142 | ND | ND |
| Ra5 | Pulmón | 5.30 | ND | 6.74 | 0.280 | 0.354 | 0.967 | ND |
| Ra6 | Pulmón | 0.304 | ND | 1.54 | ND | ND | 0.214 | ND |
| Ra7 | Pulmón | 1.79 | ND | 3.40 | ND | ND | 0.176 | ND |
| Ra8 | Pulmón | 2.75 | ND | 4.50 | 0.0156 | 0.133 | 0.507 | NQ |
| Ra9 | Pulmón | 10.1 | ND | 11.1 | NQ | 0.4287 | 1.58 | 0.261 |
| Ra10 | Pulmón | 3.44 | ND | 14.9 | 0.0275 | 0.165 | 0.561 | NQ |
| Ra2 | Intestino | 4.19 | ND | 4.61 | NQ | 0.00470 | 0.640 | ND |
| Ra3 | Intestino | 3.66 | ND | 5.31 | ND | 0.252 | 0.824 | 0.124 |
| Ra4 | Intestino | 0.370 | ND | 0.540 | 0.0117 | 0.0324 | 0.00210 | ND |
| Ra5 | Intestino | 1.44 | ND | 1.59 | ND | 0.102 | 0.307 | ND |
| Ra7 | Intestino | 0.783 | ND | 1.95 | ND | 0.0397 | 0.131 | NQ |
| Ra8 | Intestino | 1.003 | ND | 1.46 | NQ | 0.0669 | 0.232 | NQ |
| Ra9 | Intestino | 2.78 | ND | 2.97 | ND | 0.112 | 0.489 | 0.0561 |
| Ra10 | Intestino | 2.17 | ND | 2.93 | ND | 0.111 | 0.396 | ND |
| Ra1 | Riñón | 24.5 | ND | 24.8 | 0.0303 | 0.0110 | 4.57 | 0.388 |
| Ra2 | Riñón | 1.73 | ND | 2.10 | 0.0157 | 0.142 | 0.268 | ND |
| Ra3 | Riñón | 8.96 | ND | 11.5 | ND | 0.530 | 1.72 | 0.236 |
| Ra4 | Riñón | ND | ND | 1.81 | ND | ND | ND | ND |
| Ra | Riñón | 5.83 | ND | 8.20 | 0.0300 | 0.368 | 1.12 | 0.0699 |
| Ra6 | Riñón | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ra7 | Riñón | 1.79 | ND | 3.40 | ND | 0.0835 | 0.274 | 0.0954 |
| Ra | Riñón | 2.99 | ND | 4.48 | 0.00840 | 0.165 | 0.543 | 0.0890 |
| Ra9 | Riñón | 10.1 | ND | 11.1 | 0.0136 | 0.401 | 1.43 | 0.205 |
| Ra10 | Riñón | 9.16 | ND | 9.93 | ND | 0.412 | 1.31 | 0.351 |
| Ra2 | Músculo | 1.76 | ND | 1.80 | ND | 0.141 | 0.273 | 0.0341 |
| Ra3 | Músculo | 24.3 | ND | 25.9 | 0.0236 | 1.629 | 5.09 | 0.794 |
| Ra4 | Músculo | 0.238 | ND | 0.808 | ND | 0.0229 | ND | ND |
| Ra5 | Músculo | 1.89 | ND | 2.59 | 0.0180 | 0.123 | 0.346 | ND |
| Ra6 | Músculo | 0.658 | ND | 1.58 | 0.00360 | 0.00460 | 0.0568 | 0.0432 |
| Ra7 | Músculo | 7.08 | ND | 20.9 | ND | 0.698 | 1.83 | 1.01 |
| Ra8 | Músculo | 1.29 | ND | 1.64 | ND | 0.0691 | 0.250 | 0.0469 |
| Ra9 | Músculo | 4.91 | ND | 5.48 | ND | 0.195 | 0.714 | 0.0990 |
| Ra10 | Músculo | 2.41 | ND | 2.97 | ND | 0.117 | 0.361 | 0.0971 |

Tabla XXXV: Resultados de PCBs y PCTs (mg/kg sss) en muestras de lechuga

| Código | Viscera | Aroclor1260 | Aroclor5460 | Totales | PCB101 | PCB206 | PCB180 | PCB138 |
|--------|-----------|-------------|-------------|---------|---------|--------|--------|--------|
| Le1 | Corazón | 1.78 | ND | 3.38 | ND | 0.0849 | 0.289 | ND |
| Le2 | Corazón | 0.466 | ND | 0.886 | ND | 0.0398 | 0.319 | ND |
| Le3 | Corazón | 0.335 | ND | 0.593 | ND | 0.0635 | 0.162 | ND |
| Le4 | Corazón | 0.627 | ND | 2.58 | NQ | 0.153 | 0.530 | 0.128 |
| Le5 | Corazón | 23.2 | ND | 33.1 | 0.0934 | 2.71 | 5.46 | 1.16 |
| Le6 | Corazón | 2.09 | ND | 2.18 | ND | 0.144 | 0.321 | NQ |
| Le7 | Corazón | 1.02 | ND | 1.05 | NQ | 0.0651 | 0.140 | NQ |
| Le8 | Corazón | 1.15 | ND | 1.21 | 0.00530 | 0.0864 | 0.131 | ND |
| Le9 | Corazón | 4.45 | ND | 4.84 | 0.0158 | 0.240 | 0.537 | 0.0632 |
| Le10 | Corazón | 51.4 | ND | 51.6 | ND | 3.40 | 9.58 | 1.51 |
| Le1 | Hígado | 1.20 | ND | 2.18 | ND | 0.0649 | 0.150 | ND |
| Le2 | Hígado | 0.434 | ND | 1.00 | 0.00390 | 0.0419 | 0.287 | ND |
| Le3 | Hígado | 0.966 | ND | 1.83 | ND | 0.162 | 0.445 | 0.0748 |
| Le4 | Hígado | 1.33 | ND | 2.55 | 0.00490 | 0.157 | 0.479 | 0.128 |
| Le5 | Hígado | 15.3 | ND | 31.2 | 0.128 | 2.49 | 4.96 | 0.970 |
| Le6 | Hígado | 2.48 | ND | 2.63 | ND | 0.184 | 0.327 | 0.120 |
| Le7 | Hígado | 0.624 | ND | 0.643 | ND | 0.0479 | 0.0693 | 0.0420 |
| Le8 | Hígado | 0.480 | ND | 0.507 | 0.00430 | 0.0456 | 0.0561 | ND |
| Le9 | Hígado | 8.48 | ND | 11.2 | 0.00830 | 0.526 | 1.21 | 0.216 |
| Le10 | Hígado | 49.3 | ND | 49.9 | ND | 3.20 | 8.34 | 1.86 |
| Le1 | Músculo | 0.395 | ND | 0.529 | ND | 0.0220 | 0.0662 | ND |
| Le3 | Músculo | 0.178 | ND | 0.395 | NQ | 0.0355 | 0.0909 | ND |
| Le4 | Músculo | 0.343 | ND | 1.74 | NQ | 0.105 | 0.351 | 0.0715 |
| Le5 | Músculo | 10.7 | ND | 21.5 | 0.0734 | 1.76 | 3.45 | 0.730 |
| Le6 | Músculo | 0.784 | ND | 0.822 | NQ | 0.0559 | 0.113 | NQ |
| Le7 | Músculo | 0.274 | ND | 0.192 | ND | 0.0145 | 0.0260 | NQ |
| Le8 | Músculo | 0.726 | ND | 0.744 | NQ | 0.0562 | 0.0735 | NQ |
| Le9 | Músculo | 4.45 | ND | 4.84 | 0.0171 | 0.221 | 0.429 | 0.0541 |
| Le10 | Músculo | 25.2 | ND | 25.3 | ND | 1.65 | 4.87 | 0.758 |
| Le1 | Pulmón | 0.140 | ND | 1.88 | ND | ND | 0.126 | ND |
| Le2 | Pulmón | 0.595 | ND | 2.34 | ND | ND | 0.282 | ND |
| Le3 | Pulmón | 0.726 | ND | 1.42 | ND | 0.114 | 0.458 | ND |
| Le4 | Pulmón | 0.417 | ND | 1.23 | ND | ND | 0.284 | ND |
| Le5 | Pulmón | 4.60 | ND | 21.1 | 0.0652 | 1.69 | 3.38 | 0.787 |
| Le6 | Pulmón | 6.35 | ND | 6.54 | NQ | 0.396 | 1.13 | NQ |
| Le7 | Pulmón | 7.91 | ND | 8.17 | 0.0298 | 0.512 | 1.04 | NQ |
| Le8 | Pulmón | 0.208 | ND | 0.247 | ND | ND | 0.0634 | ND |
| Le9 | Pulmón | 6.19 | ND | 6.43 | ND | 0.455 | 1.08 | NQ |
| Le10 | Pulmón | 34.3 | ND | 34.3 | ND | 2.17 | 6.73 | 1.16 |
| Le1 | Riñón | 2.99 | ND | 4.48 | ND | 0.0780 | 0.244 | ND |
| Le2 | Riñón | 0.805 | ND | 1.53 | 0.0160 | 0.0884 | 0.475 | ND |
| Le3 | Riñón | 0.521 | ND | 0.948 | ND | ND | 0.226 | ND |
| Le4 | Riñón | 0.565 | ND | 2.50 | ND | 0.163 | 0.506 | NQ |
| Le5 | Riñón | 37.3 | ND | 53.4 | 0.161 | 4.33 | 8.86 | 1.92 |
| Le6 | Riñón | 3.14 | ND | 3.32 | ND | 0.191 | 0.535 | NQ |
| Le7 | Riñón | 0.637 | ND | 0.637 | ND | 0.0445 | 0.0648 | ND |
| Le8 | Riñón | 1.20 | ND | 1.28 | NQ | 0.121 | 0.123 | ND |
| Le9 | Riñón | 7.47 | ND | 7.84 | 0.0361 | 0.379 | 0.909 | NQ |
| Le10 | Riñón | 20.7 | ND | 20.8 | ND | 1.20 | 4.27 | 0.610 |
| Le1 | Intestino | 0.680 | ND | 1.12 | ND | ND | 0.124 | ND |
| Le2 | Intestino | 0.0999 | ND | 0.496 | ND | ND | 0.0976 | ND |
| Le3 | Intestino | 1.15 | 13.4 | 3.51 | ND | 0.102 | 0.469 | 0.551 |
| Le4 | Intestino | 0.539 | ND | 2.43 | ND | 0.138 | 0.560 | 0.120 |
| Le5 | Intestino | 6.76 | ND | 29.8 | 0.0517 | 2.31 | 5.20 | 1.11 |
| Le7 | Intestino | 0.383 | ND | 0.383 | ND | 0.0276 | 0.0497 | ND |
| Le8 | Intestino | 1.18 | ND | 1.21 | NQ | 0.0954 | 0.144 | NQ |
| Le9 | Intestino | 0.271 | ND | 0.271 | ND | 0.0221 | 0.0499 | ND |
| Le10 | Intestino | 22.9 | ND | 22.8 | ND | 1.43 | 4.68 | 0.711 |

Tabla XXXVI: Resultados de PCBs y PCTs (mg/kg sss) en muestras de c arabo

| Código | Víscera | Aroclor1260 | Aroclor5460 | Totales | PCB101 | PCB206 | PCB180 | PCB138 |
|--------|-----------|-------------|-------------|---------|--------|---------|--------|--------|
| Ca1 | Ri n n | 6.44 | ND | 6.91 | NQ | 0.306 | 1.24 | 0.175 |
| Ca2 | Ri n n | 4.14 | ND | 4.58 | ND | 0.224 | 0.907 | NQ |
| Ca3 | Ri n n | 0.0615 | ND | 0.131 | ND | ND | 0.0337 | ND |
| Ca4 | Ri n n | 2.71 | ND | 2.71 | ND | 0.162 | 0.574 | 0.121 |
| Ca5 | Ri n n | 2.91 | ND | 3.15 | ND | 0.206 | 0.517 | ND |
| Ca1 | Hígado | 6.94 | ND | 7.57 | ND | 0.333 | 1.37 | 0.200 |
| Ca2 | Hígado | 4.86 | ND | 5.29 | ND | 0.262 | 1.04 | 0.0938 |
| Ca3 | Hígado | 0.103 | ND | 0.141 | ND | 0.00980 | 0.0217 | ND |
| Ca4 | Hígado | 2.55 | ND | 2.75 | ND | 0.196 | 0.538 | 0.126 |
| Ca5 | Hígado | 3.54 | ND | 3.76 | ND | 0.221 | 0.588 | 0.115 |
| Ca1 | Corazón | 18.0 | ND | 19.2 | ND | 0.962 | 3.45 | 0.396 |
| Ca2 | Corazón | 2.44 | ND | 2.67 | ND | 0.132 | 0.587 | ND |
| Ca3 | Corazón | 0.185 | ND | 0.233 | ND | ND | 0.0417 | ND |
| Ca4 | Corazón | 1.85 | ND | 1.85 | ND | 0.144 | 0.386 | 0.0650 |
| Ca5 | Corazón | 1.99 | ND | 1.99 | ND | 0.123 | 0.363 | ND |
| Ca1 | Pulmón | 14.8 | ND | 17.8 | ND | 0.739 | 3.37 | 0.419 |
| Ca2 | Pulmón | 1.98 | ND | 2.20 | ND | 0.109 | 0.486 | ND |
| Ca3 | Pulmón | 0.163 | ND | 0.189 | ND | 0.0155 | 0.0465 | ND |
| Ca4 | Pulmón | 0.989 | ND | 0.989 | ND | 0.0782 | 0.235 | ND |
| Ca5 | Pulmón | 1.99 | ND | 1.99 | ND | 0.133 | 0.413 | NQ |
| Ca1 | Músculo | 4.86 | ND | 5.54 | ND | 0.249 | 1.04 | 0.0929 |
| Ca2 | Músculo | 1.69 | ND | 1.85 | ND | 0.0916 | 0.362 | ND |
| Ca3 | Músculo | 0.0842 | ND | 0.0999 | ND | NQ | 0.0218 | ND |
| Ca4 | Músculo | 0.941 | ND | 0.941 | ND | 0.0595 | 0.204 | NQ |
| Ca5 | Músculo | 0.874 | ND | 0.874 | ND | 0.0552 | 0.151 | NQ |
| Ca1 | Intestino | 4.08 | ND | 4.08 | ND | 0.152 | 0.888 | 0.142 |
| Ca2 | Intestino | 2.13 | ND | 2.33 | ND | 0.116 | 0.495 | NQ |
| Ca3 | Intestino | 0.329 | ND | 0.368 | ND | 0.0215 | 0.0768 | ND |
| Ca4 | Intestino | 1.05 | ND | 1.05 | ND | ND | 0.253 | NQ |
| Ca5 | Intestino | 2.03 | ND | 2.03 | ND | 0.155 | 0.412 | ND |

Tabla XXXVII: Estadística de PCBs y PCTs en muestras de ratonero sin diferenciar el tipo de víscera

| n= 57 | PCB101 | PCB206 | PCB180 | PCB138 | A1260 | A5460 | TOTALES |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|---------|
| \bar{x} | 0.0077 | 0.206 | 0.828 | 0.105 | 4.517 | ND | 6.147 |
| σ_{n-1} | 0.0169 | 0.269 | 1.013 | 0.190 | 5.378 | ND | 6.071 |
| MEDIANA | ND | 0.117 | 0.489 | ND | 2.750 | ND | 3.593 |
| MODA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.494 |
| VARIANZA | 0.0003 | 0.072 | 1.062 | 0.036 | 28.914 | ND | 36.857 |
| MINIMO | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| MAXIMO | 0.11 | 1.629 | 5.091 | 1.007 | 24.515 | ND | 25.923 |
| CI | ND | 0.032 | 0.214 | ND | 1.002 | ND | 1.798 |
| CS | 0.0099 | 0.330 | 1.122 | 1.103 | 5.83 | ND | 9.935 |
| ASIMETRIA | 4.275 | 3.043 | 2.41 | 3.003 | 2.163 | ND | 1.575 |
| APLASTAMIENTO | 23.623 | 13.312 | 6.689 | 10.689 | 5.274 | ND | 2.226 |

Tabla XXXVIII: Estadística de PCBs y PCTs en muestras de lechuga sin diferenciar el tipo de víscera

| n= 58 | PCB101 | PCB206 | PCB180 | PCB138 | A1260 | A5460 | TOTALES |
|----------------------|---------|--------|--------|--------|---------|-------|---------|
| \bar{X} | 0.012 | 0.585 | 1.473 | 0.256 | 6.567 | ND | 8.679 |
| σ_{n-1} | 0.0317 | 1.011 | 2.434 | 0.488 | 11.878 | ND | 13.742 |
| MEDIANA | ND | 0.109 | 0.339 | ND | 1.148 | ND | 2.261 |
| MODA | ND | ND | 0.321 | ND | 4.447 | ND | 4.839 |
| VARIANZA | 0.001 | 1.0223 | 5.922 | 0.328 | 141.077 | ND | 188.849 |
| MINIMO | ND | ND | 0.026 | ND | 0.0999 | ND | 0.247 |
| MAXIMO | 0.1607 | 4.362 | 9.582 | 1.924 | 51.460 | ND | 53.416 |
| CI | ND | 0.0445 | 0.126 | ND | 0.521 | ND | 0.948 |
| CS | 0.0043 | 0.455 | 1.076 | 0.1283 | 6.346 | ND | 7.839 |
| ASIMETRIA | 3.238 | 2.097 | 2.007 | 2.056 | 2.4953 | ND | 2.013 |
| APLASTAMIENTO | 10.8239 | 2.097 | 3.124 | 3.515 | 5.872 | ND | 3.260 |

Tabla XXXIX: Estadística de PCBs y PCTs en muestras de cárbano sin diferenciar el tipo de víscera

| n= 30 | PCB101 | PCB206 | PCB180 | PCB138 | A1260 | A5460 | TOTALES |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|---------|
| \bar{X} | ND | 0.175 | 0.671 | 0.065 | 3.225 | ND | 3.410 |
| σ_{n-1} | ND | 0.208 | 0.831 | 0.111 | 4.044 | ND | 4.236 |
| MEDIANA | ND | 0.132 | 0.449 | ND | 2.011 | ND | 2.115 |
| MODA | ND | ND | 0.412 | ND | 1.993 | ND | 1.994 |
| VARIANZA | ND | 0.043 | 0.689 | 0.012 | 16.355 | ND | 17.941 |
| MINIMO | ND | ND | 0.022 | ND | 0.0615 | ND | 0.099 |
| MAXIMO | ND | 0.962 | 3.452 | 0.419 | 18.047 | ND | 19.235 |
| CI | ND | 0.055 | 0.204 | ND | 0.941 | ND | 0.9406 |
| CS | ND | 0.221 | 0.887 | 0.115 | 4.077 | ND | 4.078 |
| ASIMETRIA | ND | 2.595 | 2.573 | 2.124 | 2.601 | ND | 2.570 |
| APLASTAMIENTO | ND | 7.749 | 6.901 | 4.431 | 7.296 | ND | 7.302 |

Tabla XL: Estadística de PCBs y PCTs en todas las muestras sin diferenciar el tipo de víscera

| n= 145 | PCB ₁₀₁ | PCB ₂₀₆ | PCB ₁₈₀ | PCB ₁₃₈ | A ₁₂₆₀ | A ₅₄₆₀ | TOTALES |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------|
| \bar{X} | 0.01 | 0.351 | 1.053 | 0.157 | 5.069 | 13.38* | 6.594 |
| σ_{n-1} | 0.0255 | 0.692 | 1.737 | 0.343 | 8.492 | 0 | 9.830 |
| MEDIANA | ND | 0.121 | 0.429 | ND | 1.89 | 13.38* | 2.668 |
| MODA | ND | ND | ND | ND | 0.359 | 13.38* | 3.403 |
| VARIANZA | 0.0006 | 0.478 | 3.018 | 0.117 | 72.113 | 0 | 96.642 |
| MINIMO | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| MAXIMO | 0.161 | 4.362 | 9.582 | 1.924 | 51.430 | 13.38* | 53.416 |
| CI | ND | 0.0398 | 0.1515 | ND | 0.637 | 13.38* | 1.231 |
| CS | 0.0075 | 0.262 | 1.038 | 0.1212 | 5.299 | 13.38* | 6.907 |
| ASIMETRIA | 3.826 | 3.447 | 2.872 | 3.137 | 3.262 | 0 | 2.750 |
| APLASTAMIENTO | 16.249 | 12.908 | 8.763 | 10.614 | 12.354 | 0 | 8.436 |

*Sólo una muestra

Tabla XLI: Valores medios de PCBs y PCTs en vísceras de ratonero

| mg/kg | CORAZON n=10 | HIGADO n=10 | INTESTINO n=8 | MUSCULO n=9 | PULMON n=10 | RIÑON n=10 |
|-------------------------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|---------------|
| PCB₁₀₁ | 0.0062 | 0.014 | 0.0014 | 0.005 | 0.007 | 0.009 |
| PCB₂₀₆ | 0.150 | 0.208 | 0.090 | 0.333 | 0.231 | 0.211 |
| PCB₁₈₀ | 0.791 | 0.865 | 0.378 | 0.991 | 0.748 | 1.123 |
| PCB₁₃₈ | 0.056 | 0.120 | 0.0225 | 0.236 | 0.047 | 0.143 |
| AROCLOR₁₂₆₀ | 4.606 | 4.334 | 2.049 | 4.955 | 4.202 | 6.508 |
| AROCLOR₅₄₆₀ | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| TOTALES | 5.556 | 6.299 | 2.671 | 7.077 | 6.944 | 7.735 |

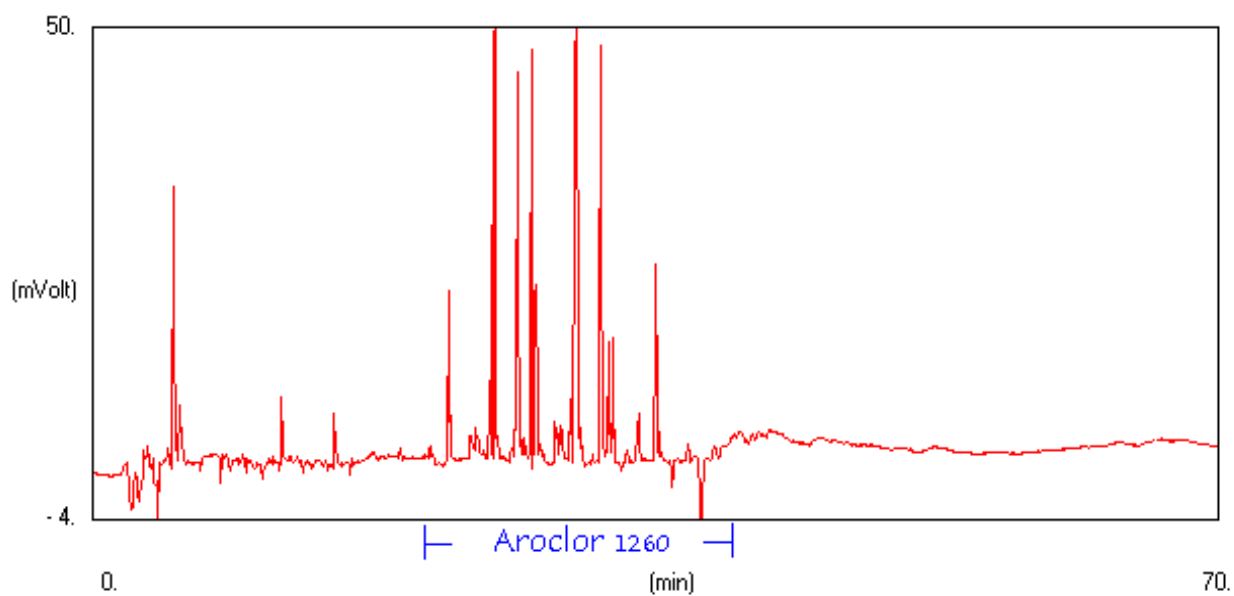


Figura 85: Cromatograma de una muestra de riñón de ratonero Ra1 en cromatografía de gases-detector de captura de electrones

Tabla XLII: Valores medios de PCBs y PCTs en vísceras de lechuga

| mg/Kg | CORAZON n=10 | HIGADO n=10 | INTESTINO n=9 | MUSCULO n=10 | PULMON n=9 | RIÑON n=10 |
|-------------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|---------------|---------------|
| PCB ₁₀₁ | 0.011 | 0.015 | 0.006 | 0.009 | 0.010 | 0.021 |
| PCB ₂₀₆ | 0.699 | 0.692 | 0.458 | 0.393 | 0.592 | 0.663 |
| PCB ₁₈₀ | 1.747 | 1.632 | 1.264 | 0.959 | 1.604 | 1.621 |
| PCB ₁₃₈ | 0.287 | 0.341 | 0.161 | 0.161 | 0.216 | 0.253 |
| AROCLOR ₁₂₆₀ | 8.659 | 8.055 | 3.767 | 4.315 | 6.814 | 7.536 |
| AROCLOR ₅₄₆₀ | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| TOTALES | 10.124 | 10.362 | 6.897 | 5.799 | 9.086 | 9.671 |

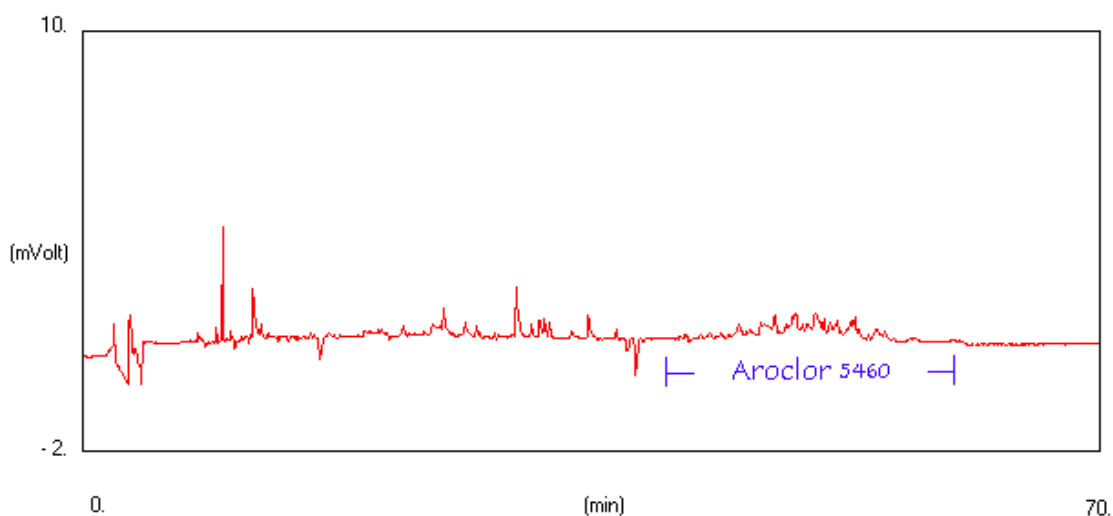


Figura 86: Cromatograma de una muestra de intestino de lechuga Le3 en cromatografía de gases-detector de captura de electrones

Las cantidades de Aroclor₁₂₆₀ en cábabo oscilan entre 1.689 mg/Kg en el músculo y 4.905 mg/Kg en el hígado, siendo el PCB₁₈₀ el que se encuentra en mayor cantidad. La víscera más polucionada en este caso es el corazón seguida por el pulmón mientras que las menos son el músculo y el intestino (Tabla XLIII).

Tabla XLIII: Valores medios de PCBs y PCTs en vísceras de cábabo

| mg/Kg | CORAZON n=5 | HIGADO n=5 | INTESTINO n=5 | MUSCULO n=5 | PULMON n=5 | RIÑON n=5 |
|-------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------|---------------|--------------|
| PCB ₁₀₁ | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| PCB ₂₀₆ | 0.272 | 0.204 | 0.089 | 0.091 | 0.215 | 0.179 |
| PCB ₁₈₀ | 0.966 | 0.710 | 0.425 | 0.356 | 0.911 | 0.655 |
| PCB ₁₃₈ | 0.0923 | 0.107 | 0.028 | 0.018 | 0.084 | 0.059 |
| AROCLOR ₁₂₆₀ | 4.905 | 3.598 | 1.923 | 1.689 | 3.982 | 3.254 |
| AROCLOR ₅₄₆₀ | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| TOTALES | 5.196 | 3.903 | 1.970 | 1.861 | 4.031 | 3.498 |

En la tabla XLIV se recogen los resultados de PCBs y PCTs encontrados en las tres especies en relación con la edad. Las muestras de ratonero presentan valores más elevados de PCBs en adultos salvo el PCB₁₃₈ que es un poco más alto en inmaturos. Los adultos de lechuza presentan mayor polución por PCBs que los inmaturos (Fig. 87-90).

Tabla XLIV: Valores medios de PCBs y PCTs en ratonero, lechuza y cárabo según la edad

| mg/Kg | RATONERO | | LECHUZA | | CÁRABO | |
|-------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | ADULTO n=51 | INMATURO n=6 | ADULTO n=52 | INMATURO n=6 | ADULTO n=30 | INMATURO n=0 |
| PCB ₁₀₁ | 0.008 | ND | 0.014 | ND | ND | SM |
| PCB ₂₀₆ | 0.211 | 0.164 | 0.648 | 0.0414 | 0.17 | SM |
| PCB ₁₈₀ | 0.869 | 0.480 | 1.623 | 0.166 | 0.67 | SM |
| PCB ₁₃₈ | 0.095 | 0.190 | 0.286 | ND | 0.065 | SM |
| AROCLOR ₁₂₆₀ | 4.766 | 2.401 | 7.187 | 1.196 | 3.225 | SM |
| AROCLOR ₅₄₆₀ | ND | ND | ND | ND | ND | SM |
| TOTALES | 6.194 | 5.753 | 9.421 | 2.254 | 3.410 | SM |

Figura 87: Valores medios de PCBs individuales en muestras de ratonero según la edad.

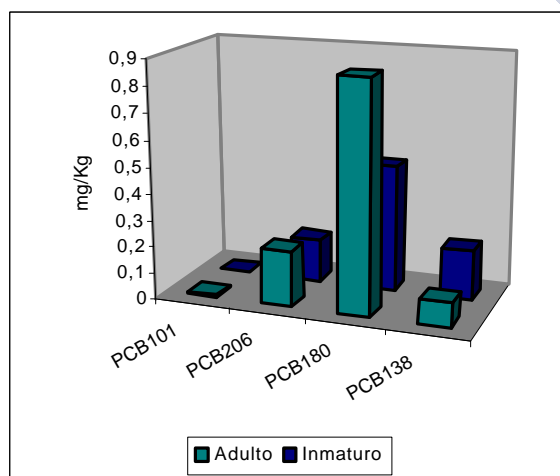


Figura 88: Valores medios de Aroclor₁₂₆₀ y totales en muestras de ratonero según la edad.

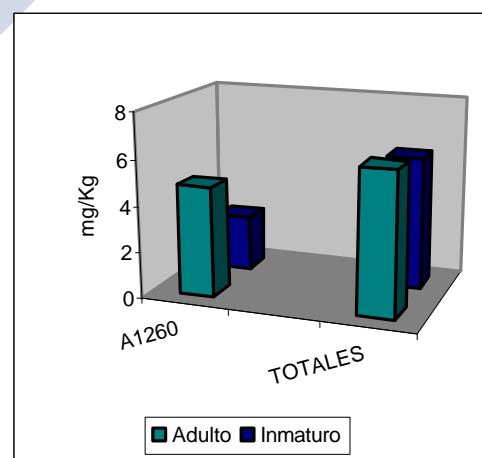


Figura 89: Valores medios de PCBs individuales en muestras de lechuga según la edad.

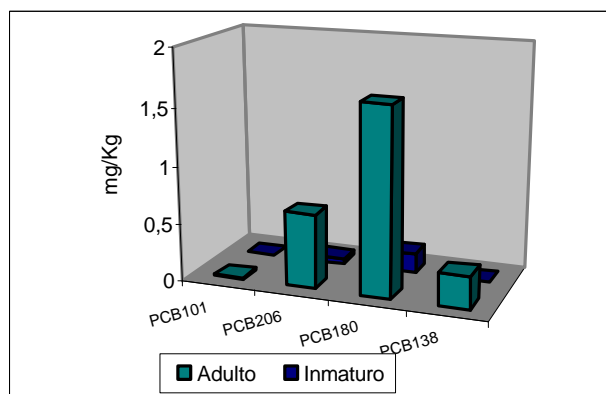
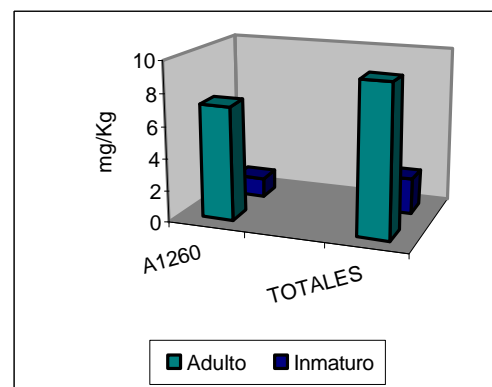


Figura 90: Valores medios de Aroclor1260 y totales en muestras de lechuga según la edad.



Los valores medios de PCBs y PCTs encontrados en las tres especies según la provincia se muestran en las tablas XLV-XLVII. Las muestras de ratonero procedentes de A Coruña y Pontevedra presentan los niveles más elevados de Aroclor₁₂₆₀ mientras que las de Lugo y Ourense son las menos polucionadas (Fig. 91 y 92). En las muestras de lechuga procedentes de Pontevedra se encuentran los valores más altos de PCBs y en Ourense es donde aparece menos cantidad de estos analitos (Fig. 93 y 94). De cárbabo sólo se dispone de muestras de la provincia de Pontevedra, con niveles más bajos que en las otras especies.

Tabla XLV: Valores medios de PCBs y PCTs en ratonero según la provincia

| mg/kg | A CORUÑA n=23 | LUGO n=5 | OURENSE n=18 | PONTEVEDRA n=11 |
|-------------------------|------------------|-------------|-----------------|--------------------|
| PCB ₁₀₁ | 0.0101 | 0.0145 | 0.0043 | 0.0053 |
| PCB ₂₀₆ | 0.259 | 0.161 | 0.118 | 0.257 |
| PCB ₁₈₀ | 1.123 | 0.780 | 0.411 | 0.916 |
| PCB ₁₃₈ | 1.106 | 0.014 | 0.096 | 0.158 |
| AROCLOR ₁₂₆₀ | 5.932 | 2.577 | 2.235 | 6.176 |
| AROCLOR ₅₄₆₀ | ND | ND | ND | ND |
| TOTALES | 7.178 | 5.561 | 4.013 | 7.752 |

Figura 91: Valores medios de PCBs individuales en muestras de ratonero según la provincia.

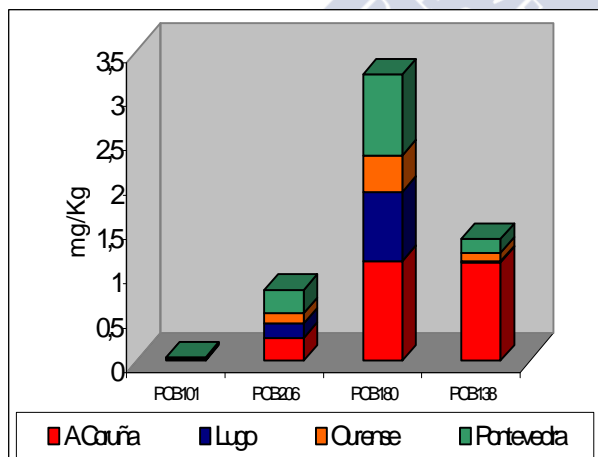


Figura 92: Valores medios de Aroclor1260 y totales en muestras de ratonero según la provincia.

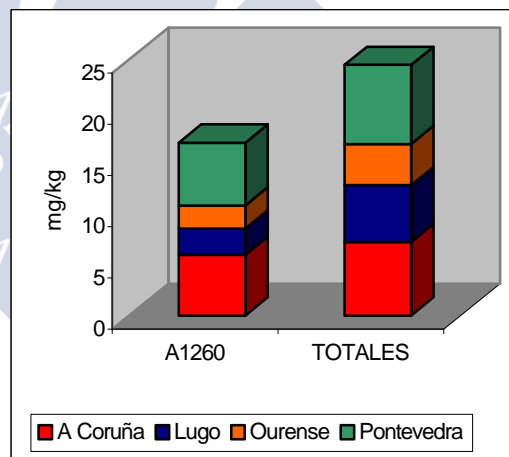


Tabla XLVI: Valores medios de PCBs y PCTs en lechuga según la provincia

| mg/kg | A CORUÑA n=11 | LUGO n=0 | OURENSE n=12 | PONTEVEDRA n=35 |
|----------------|------------------|-------------|-----------------|--------------------|
| PCB101 | 0.0018 | SM | 0.0004 | 0.0197 |
| PCB206 | 0.038 | SM | 0.099 | 0.923 |
| PCB180 | 0.223 | SM | 0.380 | 2.239 |
| PCB138 | ND | SM | 0.089 | 0.394 |
| AROCLOR1260 | 0.871 | SM | 0.641 | 10.389 |
| AROCLOR5460 | ND | SM | ND | ND |
| TOTALES | 1.798 | SM | 1.811 | 13.197 |

Figura 93: Valores medios de PCBs individuales en muestras de lechuga según la provincia

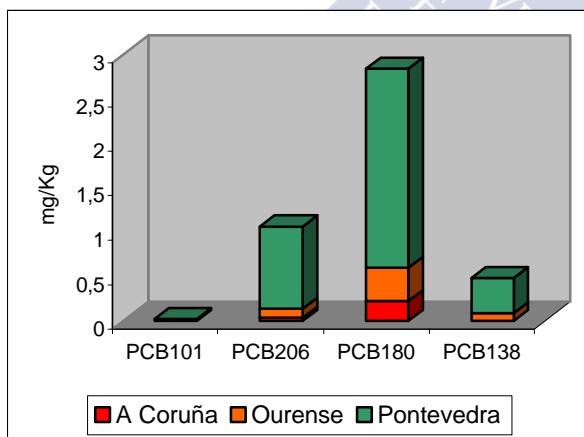


Figura 94: Valores medios de Aroclor1260 y totales en muestras de lechuga según la provincia

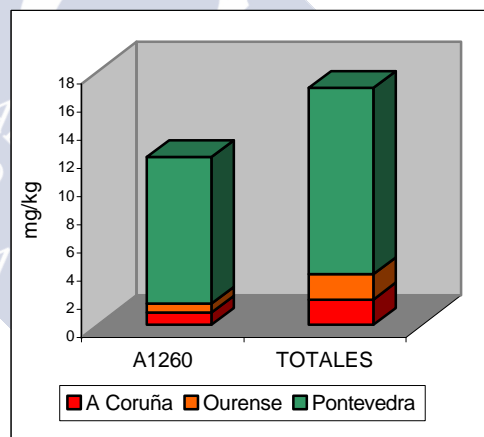


Tabla XLVII: Valores medios de PCBs y PCTs en cábaro según la provincia

| mg/kg | PONTEVEDRA n=30 |
|----------------|--------------------|
| PCB101 | ND |
| PCB206 | 0.175 |
| PCB180 | 0.671 |
| PCB138 | 0.065 |
| AROCLOR1260 | 3.225 |
| AROCLOR5460 | ND |
| TOTALES | 3.410 |

En la tabla XLVIII se recogen los valores medios de PCBs y PCTs encontrados en las tres especies estudiadas en relación con el sexo. Las hembras de ratonero presentan niveles más elevados de Aroclor₁₂₆₀ y en ningún macho se encontró PCB₁₀₁. Las hembras de lechuza tienen valores más elevados de todos los analitos al contrario que los cábaros donde el macho está más polucionado por PCBs. (Fig. 95-100)

Tabla XLVIII: Valores medios de PCBs y PCTs en ratonero, lechuza y cábaro según el sexo

| mg/kg | RATONERO | | LECHUZA | | CÁBARO | |
|----------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | HEMBRA n=21 | MACHO n=36 | HEMBRA n=36 | MACHO n=22 | HEMBRA n=12 | MACHO n=18 |
| PCB101 | 0.0086 | ND | 0.017 | 0.004 | ND | ND |
| PCB206 | 0.146 | 0.240 | 0.839 | 0.168 | 0.082 | 0.237 |
| PCB180 | 0.881 | 0.797 | 2.072 | 0.491 | 0.343 | 0.888 |
| PCB138 | 0.098 | 0.109 | 0.388 | 0.041 | 0.0078 | 0.1029 |
| AROCLOR1260 | 5.207 | 4.115 | 9.125 | 2.380 | 1.515 | 4.365 |
| AROCLOR5460 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| TOTALES | 5.923 | 6.279 | 12.033 | 3.192 | 1.674 | 4.567 |

Figura 95: Valores medios de PCBs individuales en muestras de ratonero según el sexo

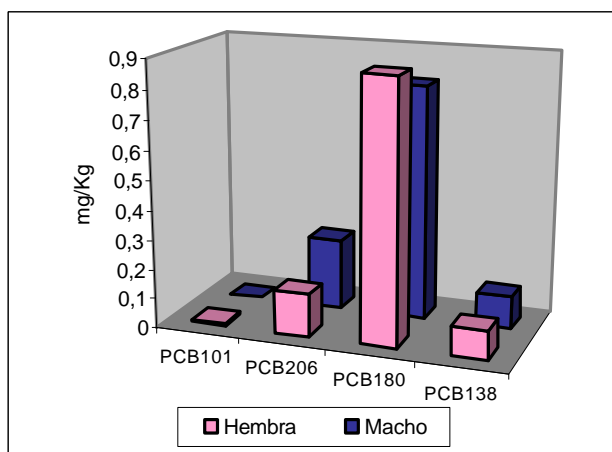


Figura 96: Valores medios de Aroclor1260 y totales en muestras de ratonero según el sexo

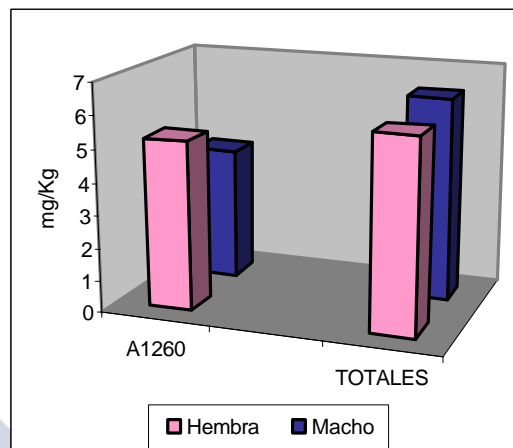


Figura 97: Valores medios de PCBs individuales en muestras de lechuza según el sexo

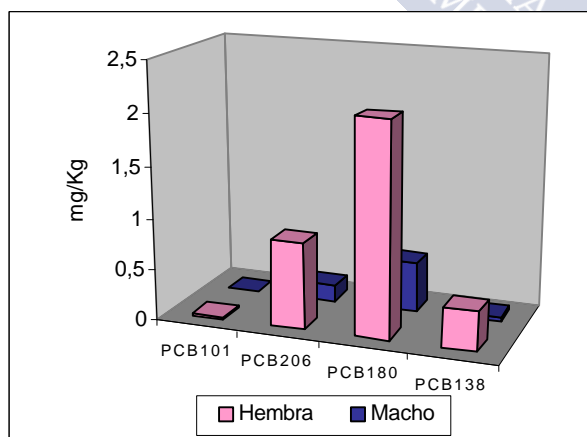


Figura 98: Valores medios de Aroclor1260 y totales en muestras de lechuza según el sexo.

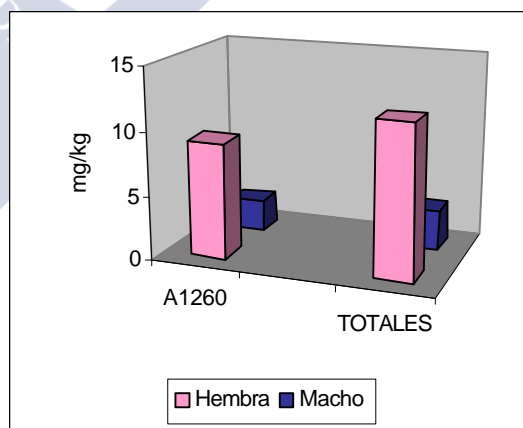


Figura 99: Valores medios de PCBs individuales en muestras de cábalo según el sexo

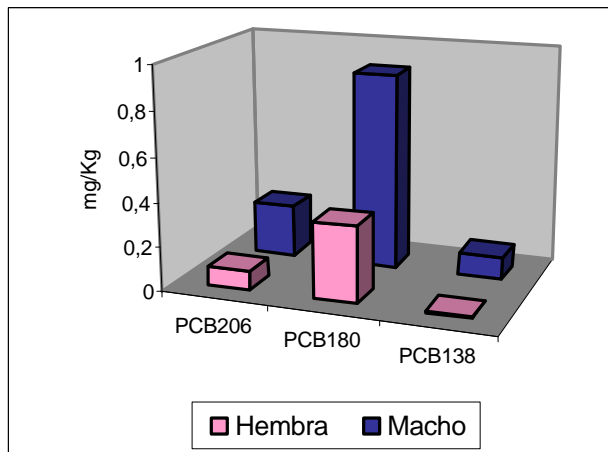
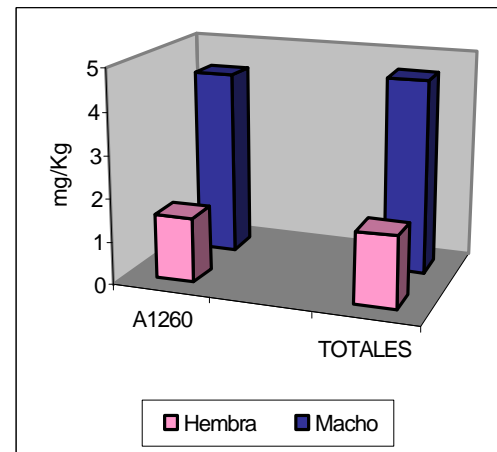


Figura 100: Valores medios de Aroclor₁₂₆₀ y totales en muestras de lechuga según el sexo



ANÁLISIS DE LA VARIANZA

Se ha aplicado el análisis de la varianza con un intervalo de confianza del 95 % y un nivel de significación del 0.05 al total de las muestras analizadas con el fin de saber si existen diferencias significativas entre los seis tipos de víscera, las cuatro provincias gallegas, sexo, edad y especie, apareciendo éstas sólo para el Aroclor₁₂₆₀ en función de la provincia existiendo diferencias entre Pontevedra y Ourense (Fig. 101).

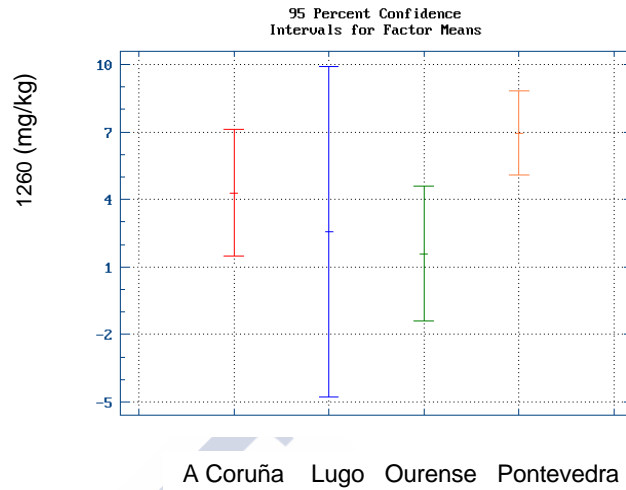


Figura 101: Análisis de varianza en función de la provincia

RESULTADOS GLOBALES

En la tabla IL se aparecen los valores medios de todos los analitos en las vísceras de todas las muestras.

Los Aroclor totales (ECD) y los picos no identificados (FID) mantienen valores elevados en el hígado, aunque en los analitos individuales el valor máximo no corresponde siempre a la misma víscera, siendo el intestino, en general, la menos polucionada.

Tabla II: Valores medios de hidrocarburos, PCBs y PCTs en vísceras de todas las muestras

| mg/kg | CORAZÓN | HÍGADO | INTESTINO | MÚSCULO | PULMÓN | RIÑÓN |
|-----------------------------|---------|--------|-----------|---------|--------|-------|
| PRISTANO | 0.16 | 0.08 | 0.04 | 0.01 | 0.27 | 0.19 |
| C18 | 0.58 | 1.82 | 1.28 | 1.26 | 1.36 | 1.17 |
| C19 | 0.02 | 0.15 | 0.002 | 0 | 0.03 | 0 |
| C20 | 0.83 | 0.57 | 0.76 | 2.30 | 1.30 | 1.22 |
| C22 | 0.51 | 0.19 | 0.81 | 1.10 | 0.65 | 0.64 |
| C24 | 0.39 | 0.05 | 0.87 | 0.02 | 0.27 | 0.34 |
| C28 | 0.44 | 0.04 | 1.41 | 0.23 | 0.36 | 1.24 |
| C32 | 0.36 | 0.08 | 0.11 | 0.02 | 0.38 | 0.24 |
| C36 | 0.50 | 0.23 | 0.17 | 0.09 | 0.30 | 0.59 |
| HC_{totales} | 4.04 | 4.94 | 3.94 | 8.94 | 7.61 | 6.40 |
| PNI | 46.06 | 128.24 | 17.28 | 33.91 | 61.07 | 46.53 |
| AROCLOR1260 | 6.29 | 5.67 | 2.72 | 4.01 | 5.13 | 6.27 |
| TOTALES | 7.31 | 7.44 | 4.24 | 5.45 | 7.14 | 7.66 |
| PCB101 | 0.006 | 0.014 | 0.001 | 0.005 | 0.007 | 0.009 |
| PCB206 | 0.272 | 0.204 | 0.089 | 0.091 | 0.214 | 0.179 |
| PCB180 | 0.849 | 0.813 | 0.395 | 0.763 | 0.802 | 0.967 |
| PCB138 | 0.068 | 0.115 | 0.025 | 0.158 | 0.059 | 0.115 |

Finalmente se han comparado los resultados de hidrocarburos alifáticos, PCBs y PCTs encontrados en estas muestras con los resultados de PAHs obtenidos paralelamente en las mismas muestras de aves, ya que ambas Tesis Doctorales forman parte de un Proyecto concedido por la Xunta de Galicia titulado: “Estudio de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), policlorobifenilos (PCBs) y policloroterfenilos (PCTs) en aves rapaces y sus implicaciones en el ecosistema”.

Se ha detectado la presencia de los analitos investigados en la mayoría de las muestras analizadas. En general la especie menos polucionada es el cárabo. El ratonero presenta niveles más altos de hidrocarburos alifáticos y más bajos de PAHs mientras que en la lechuza se encuentran los niveles más elevados de PAHs y PCBs y niveles inferiores de hidrocarburos alifáticos.

En la tabla L se recogen los resultados de PCBs en aves encontrados por otros investigadores. Comparando estos resultados con los obtenidos por nosotros podemos observar que los niveles de PCBs totales son en general más altos en la bibliografía, mientras que los resultados encontrados de PCBs individuales en huevos de aves se aproximan a los valores de nuestras muestras.

Tabla L: Valores de PCBs en aves encontrados por otros investigadores

| ESPECIE | TEJIDO | PCBs | AUTORES |
|---|----------------------------|--|-----------------------|
| Gavilán Cernícalo Garza | Hígado | PCBs totales= 0.98-7.88 µg/g peso fresco | Newton y col., 1993 |
| Cormorán | Huevos | PCBs totales= 2.22 µg/g peso fresco | Somers y col., 1993 |
| Azor | Huevos | PCBs totales < 1.5 mg/kg peso fresco. | Elliot y col., 1994 |
| Gaviota | Hígado Riñón Músculo | Σ 21 PCBs= 8-32.3 mg/kg peso fresco Σ 21 PCBs= 4-21.4 " Σ 21 PCBs= 6-6 " | Gabrielsen y col.1995 |
| Halcón | Músculo | PCBs totales= 0.09-200 mg/kg peso fresco | Olafsdoltir, 1995 |
| Pato marino Gaviota tridáctila Gaviota hiperbórea | Hígado | PCBs totales= 3-24 µg/kg PCBs totales= 119-729 " PCBs totales= 398-1843 " | Savinova y col., 1995 |
| Águilas | Hígado | PCBs totales = 72 mg/kg peso fresco | Elliot y col., 1996 |
| Aves marinas | | PCBs totales = 0.7-4.3 mg/kg | Focardi y col., 1996 |
| Quebrantahuesos | Mesenterio | PCBs totales=11300-43100 µg/kg peso seco | Hale y col., 1996 |
| Águila | Huevos | PCBs totales=957-4490 µg/kg peso fresco | Ewins y col., 1999 |
| Halcón | Huevos | PCB101= 0.216-1.522 ppm peso fresco PCB138= 0.742-113.764 " PCB180= 0.273-42.659 " PCBs totales= 7.788-1153.5 " | Pain y col., 1999 |
| Golondrina | Huevos | PCBs totales < 11.1 µg/g | Bishop y col. 1999 |



conclusiones

CONCLUSIONES

1. CON RELACIÓN AL MÉTODO UTILIZADO:

Se ha puesto a punto la técnica de extracción mediante fluidos supercríticos para separar de forma simultánea los hidrocarburos alifáticos, PCBs y PCTs, de muestras de aves, con un menor tiempo de extracción y menor volumen de solvente utilizado, en comparación con las técnicas tradicionales.

Se propone la utilización de metanol como modificador añadido directamente sobre la muestra, de alúmina como adsorbente, hexano como solvente y columna de retención de acero inoxidable.

La identificación se realiza por cromatografía gaseosa con ECD y FID con valores de precisión y recuperación satisfactorios (en general RSD % inferior a 7 y % de recuperación superior a 85 %), con límites de detección que oscilan entre 8.2-44 µg/L para hidrocarburos y 0.47-3.60 µg/L para PCBs y PCTs.

2. CON RELACIÓN A LOS RESULTADOS:

a- Para hidrocarburos: El C₁₈ y el C₂₀ son los hidrocarburos más frecuentes encontrados en las muestras con un nivel medio de 1.2 mg/kg mientras que sólo se ha detectado C₁₉ en el 7% de las mismas.

Niveles de hidrocarburos totales identificados se han encontrado en el 77% de las muestras con valores medios de 5.98 mg/kg, encontrándose valores variables según la víscera en cada especie.

En general las muestras de inmaturos contienen cantidades más elevadas de hidrocarburos que los adultos.

Los machos de ratonero están más polucionados que las hembras por todos los hidrocarburos excepto el pristano, mientras que son las hembras de las otras dos especies investigadas las que presentan los valores más elevados excepto para el C₃₂ y C₃₆ en lechuza y C₂₄ en cárabo.

Por provincias, A Coruña es la más polucionada.

Para un intervalo de confianza del 95 % y un nivel de significación de 0.05 % se observa que existen diferencias significativas entre los niveles de concentración de C₂₀ en ratonero según la edad así como de hidrocarburos totales identificados en lechuza según la edad, provincia (A Coruña con Lugo y Ourense) y tipo de víscera (hígado con corazón e intestino).

También existen diferencias significativas con respecto a la edad para el C₁₈, C₂₀ y totales identificados; de C₂₀ en función de la especie (entre ratonero y cárabo) y de la provincia (entre A Coruña y Pontevedra), de C₂₂ con relación a la provincia (A Coruña con Pontevedra) y de los totales identificados en función de la especie (ratonero y cárabo).

b- Para PCBs y PCTs.

El Aroclor₁₂₆₀ se encuentra en el 96 % de las muestras analizadas (\bar{x} = 5.069 mg/kg) mientras que sólo se ha detectado Aroclor₅₄₆₀ en una muestra de intestino de lechuza.

De los PCBs individuales analizados, el PCB₂₀₆ y PCB₁₈₀ son los más frecuentes apareciendo en el 90 y 96 % de las muestras respectivamente, aunque en algunos casos en concentraciones no cuantificables.

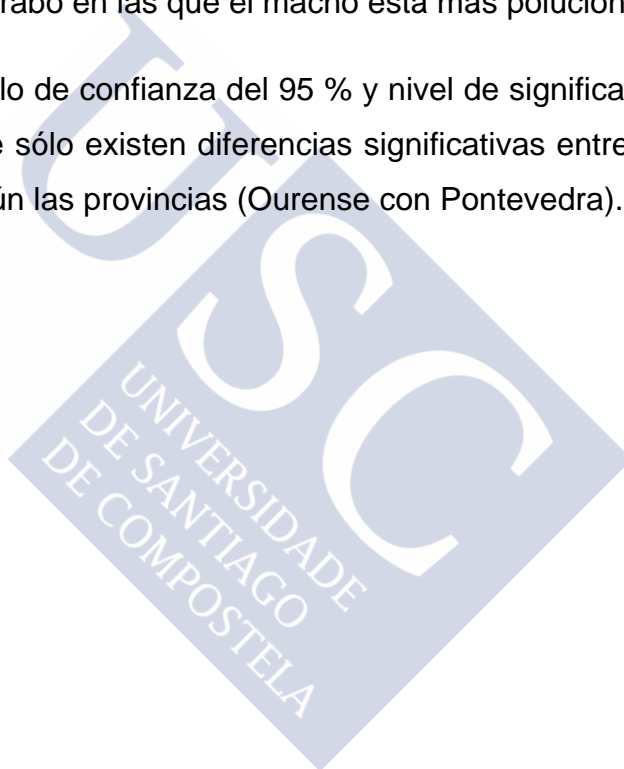
De las 3 especies analizadas la más polucionada es la lechuza alcanzándose los niveles medios más elevados, en general, en las muestras de hígado y corazón y los menores en intestino y músculo.

La carga polucionante de las diferentes especies es mayor en los adultos que en los inmaturos excepto para el PCB₁₃₈ encontrado en las muestras de ratonero.

A Coruña y Pontevedra son las provincias que presentan niveles superiores de este tipo de compuestos.

Con respecto al sexo las hembras de ratonero y lechuza presentan los valores más elevados de Aroclor₁₂₆₀. Esta relación se invierte en las muestras de cárabo en las que el macho está más polucionado.

Para un intervalo de confianza del 95 % y nivel de significación de 0.05 % se observa que sólo existen diferencias significativas entre los niveles de Aroclor₁₂₆₀ según las provincias (Ourense con Pontevedra).





bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

ALLEY, E. G. (1995). Analysis of polychlorinated biphenyls in fatty biological matrixes by on-line supercritical fluid extraction and supercritical fluid cleanup. *Journal of AOAC International*, **78**, (4), 1051-1054.

ÁLVAREZ PIÑEIRO, M. E.; SIMAL LOZANO, J. and LAGE YUSTY, M. A. (1994). Gas chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in mussels from the Galicia, Spain. *Journal of AOAC International*, **77**, (4), 985-988.

ÁLVAREZ PIÑEIRO, M. E.; SIMAL LOZANO, J.; LAGE YUSTY, M. A. and CARRIL GONZÁLEZ-BARROS, S. (1996). Comparison of two extraction methods for determination of PCBs and PCTs in mussels from Galicia. *Talanta*, **43**, 487-491.

ÁLVAREZ PIÑEIRO, M. E.; SIMAL LOZANO, J. and LAGE YUSTY, M. A. (1995). Organochlorine compounds in mussels of the estuarine Bays of Galicia (North-West Spain). *Marine Pollution Bulletin*, **30**, (7), 484-487.

ATSDR (1989). ToxFAQs-Polychlorinated biphenyls (PCBs). U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Statement.

ATSDR (1997). ToxFAQs-Polychlorinated biphenyls (PCBs). U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Statement.

BACON, C. E.; JARMAN, W. M.; ESTES, J. A.; SIMON, M. and NORSTROM, R. J. (1999). Comparison of organochlorine contaminants among sea otter (*Enhidra Lutris*) populations in California and Alaska. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **18**, (3), 452-458.

BERGERON, J. M.; CREWS, D. and McLACHLAN, J. A. (1994). PCBs as environmental estrogens: turtle sex determination as biomarker of environmental contamination. *Environmental Health Perspectives*, **102**, (9), 780-781.

- BERNAL, J. L.; JIMÉNEZ, J. J. and RIVERA, J. M. (1995). Interferences found in the determination of pesticide and PCB residues by capillary GC after SFE. *Journal of Chromatographic Science*, **33**, 500-504.
- BISHOP, C. A.; MAHONY, N. A.; TRUDEAU, S. and PETTIT, K. (1999). Reproductive success and biochemical effects in tree swallows (*Tachycineta bicolor*) exposed to chlorinated hydrocarbon contaminants in wetlands of The Great Lakes and St. Lawrence River Basin, USA and Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **18**, (2), 263-271.
- BONNER, W. A. and CASTRO, A. J. (1968). Química Orgánica General. Editorial Alhambra S.A. Madrid.
- BRESSA, G.; BRONZI, P.; ROMANO, P.; CARMIGNATO, F.; DORINI, M. and SISTI, E. (1996). Chlorinated pesticides and PCB content in thermal aquaculture of sturgeon (*Acipenser naccarii*). *Food Additives and Contaminants*, **13**, (7), 843-850.
- BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. and BURSTEN, B. E. (1991). Chemistry. The Central Science. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey.
- BUCHOLSKI, K. A.; BEGEROW, J.; WINNEKE, G and DUNEMANN, L. (1996). Determination of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in human body fluids and tissues. *Journal of Chromatography A*, **754**, 479-485.
- CARRIL, S.; ÁLVAREZ, M. E.; SIMAL, J. and LAGE, M. A. (1996). Simultaneous determination of aliphatic hydrocarbons, PCBs and PCTs in pork liver by gas chromatography. *Chromatographia*, **43**, (312), 1-4.
- CARRIL, S.; ÁLVAREZ, M. E.; SIMAL, J. and LAGE, M. A. (1997). Levels of aliphatic hydrocarbons in viscera of wolves (*Canis lupus*, L) in Galicia (N.W. Spain). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **59**, 543-547.

- CARRIL, S.; ÁLVAREZ, M. E.; SIMAL, J. and LAGE, M. A. (en prensa). Comparison of three sorbents for clean-up of mixed aliphatic hydrocarbons, PCBs and PCTs prior to simultaneous determination GC-ECD/FID. *Journal of High Resolution Chromatography*.
- CHESLER, S. N.; AMERY, A. P. and DUEWER, D. L. (1997). Recovery of diesel fuel from soil by supercritical fluid extraction-gas chromatography. *Journal of chromatography A*, 790, 125-130.
- CHEVRENIL, M.; GRANIER, L. and CARRU, A. M. (1995). Relationship between biological parameters and bioaccumulation of some organochlorines (pesticides, PCBs) by fishes in the river Seine (France). *Water, Air and Soil Pollution*, 81, 107-120.
- COOB, G. P.; NORMAN, D. M. and KENDALL, R. J. (1994). Organochlorine contaminant assessment in great blue herons using traditional and nonlethal monitoring techniques. *Environmental Pollution*, 83, 299-309.
- CONNELL, D. W. (1997). Basic concepts of environmental chemistry. Lewis Publishers. Boca Ratón.
- DAVID, F.; VERSCHMERE, M. and SANDRA, P. (1992). Off-line supercritical fluid extraction-capillary GC applications in environmental analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 344, 479-485.
- DEL HOYO, J.; ELLIOT, A.; SARGATAL, J. (1994). Handbook of the birds of the world. Ediciones Lynx. Barcelona.
- DIRECTIVA 75/439/CEE (1975) DOL 194, 25/7/1975, p 31.
- DIRECTIVA 75/442/CEE (1975) DOL 194, 25/7/1975, p 47.
- DIRECTIVA 91/689/CEE (1991) DOL 377, 31/12/1991, p 20.
- DIRECTIVA 94/67/CE (1994) DOL 365, 31/12/1994, p 34.

DIRECTIVA 96/59/CE (1996) DOL 243, 16/9/1996, p 31.

DIRKSEN, S.; BOUDEWIJU, T. J.; SLAGER, L. K.; MES, R. G.; VAN SCHAICK, M. J. M. and DE VOOGT, P. (1995). Reduced breeding success of cormorants (*Phalacrocorax carbo sinensis*) in relation to persistent organochlorine pollution of aquatic habitats in the Netherlands. *Environmental Pollution*, 88, 119-132.

DJORDJERIC, M. V.; HOFFMAN, D.; FAN, J.; PROKOPCZYK, B.; LITRON, M. L. and STELLMAN, S. D. (1994). Assessment of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in adipose breast tissue using a supercritical fluid extraction method. *Carcinogenesis*, 15, (11), 2581-2585.

DUARTE-DAVIDSON, R. and JONES, K. C. (1994). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the U. K. population: estimated intake, exposure and body burden. *The Science of the Total Environment*, 151, 131-152.

DUFFUS. (1983). Toxicología ambiental. Ediciones Omega, S.A. Barcelona.

ECHARRI, I.; NERIN, C.; WELLS, D. E.; DOMEÑO, C. and CACHO, J. (1998). Multivariate analysis applied to the study of the distribution of chlorobiphenyls (CBs), including the non-ortho-CBs in fish and sea mammals. *Analyst*, 123, 421-427.

ELKIN, B. T. and BETHKE, R. W. (1995). Environmental contaminants in caribou in the Northwest Territories, Canada. *The Science of the Total Environment*, 160/161, 307-321.

ELLIOT, J. E. and MARTIN, P. A. (1994). Chlorinated hydrocarbons and shell thinning in eggs of (*Accipiter*) hawks in Ontario, 1986-1989. *Environmental Pollution*, 86, 189-200.

ELLIOTT, J. E.; WILSON, L. K.; LANGELIER, K. W. and NORSTROM, R. J. (1996). Bald eagle mortality and chlorinated hydrocarbon contaminants in livers from British Columbia, Canada, 1989-1994. *Environmental Pollution*, **94**, (1), 9-18.

EWINS, P. J.; POSTUPALSKY, S.; HUGHES, K. D. y WESELOH, D. V. (1999). Organochlorine contaminant residues and shell thickness of eggs from known-age female ospreys (*Pandion haliaetus*) in Michigan during the 1980 s. *Environmental Pollution*, 104, 295-304.

EZZELL, J. L. (1995). The use of ODS embedded glass fiber matrix disks as traps for supercritical fluid extraction. *Analytical Method and Instrumentation*, **2**, (1), 48-51.

FABRE, R. and TRUHANT, R. (1976). Toxicología. Ediciones Paraninfo, S.A. Madrid.

FALANDYSZ, J. (1980). Chlorinated hydrocarbons in gulls from the Baltic South Coast. *Marine Pollution Bulletin*, 11, 75-80.

FALANDYSZ, J.; YAMASHITA, N.; TANABE, S.; TATSUKAWA, R.; RUCINSKA, L.; MIZERA, T. and JAKUCZUN, B. (1994). Congener-specific analysis of polychlorinated biphenyls in white-tailed sea eagles *Haliaeetus albicilla* collected in Poland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 26, 13-22.

FAZIO, G. (1995). Inquinamento da idrocarburi dei prodotti ittici. Considerazioni ispettive. *Industrie Alimentari*, XXXIV, 123-130.

FERNÁNDEZ, I.; DACHS, J. and BAYONA, J. M. (1996). Application of experimental design approach to the optimization of supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 719, 77-85.

FOCARDI, S.; FOSSI, C.; LEONZIO, C.; CORSOLINI, S. and PARRA, O. (1996). Persistent organochlorine residues in fish and water birds from the Biobio river, Chile. *Environmental Monitoring and Assessment*, **43**, 73-92.

FORSYTH, D. J.; MARTIN, P. A.; DE SMET, K. D. and RISKE, M. E. (1994). Organochlorine contaminants and eggshell thinning in grebes from prairie Canada. *Environmental Pollution*, **85**, 51-58.

FREEDMAN, B. (1989). *Environmental Ecology: The impacts of pollution and other stresses on ecosystem structure and function*. Academic press, inc. San Diego.

FREUDENTHAL, S. and GREVE, P. H. (1973). Polychlorinated terphenyls in the environment. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, **10**, (2), 108-111.

FRONTERA, M. A. ; TOMAS, M. A.; BRUNENGO, M. C.; BADAJOS, M. A.; TOMBESI, O. L.; PONCE, M. A. y GROS, E. G. (1991). Estudio químico de la maleza (*Centaurea calitrapa*). *Rev. Latinoamer. Quim.*, **22**, (1), 29-31.

FRY, D. M. (1995). Reproductive effects in birds exposed to pesticides and industrial chemicals. *Environmental Health Perspectives*, **103**, (7), 165-171.

FURTON, K. G. and LIN, Q. (1992). The dependence of sorbent/analyte type on observed differences in supercritical fluid extraction efficiencies employing extraction vessels of different dimensions. *Chromatographia*, **34**, (314), 185-187.

FURTON, K. G. and LIN, Q. (1993). Variation in the supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls as a function of sorbent type extraction cell dimensions and fluid flow rate. *Journal of Chromatographic Science*, **31**, 201-206.

GABRIELSEN, G. W.; SKAARE, J. U.; POLDER, A and BAKKEN, V. (1995). Chlorinated hydrocarbons in glaucous gulls (*Larus hyperborens*) in the Southern part of Svalbard. *The Science of the Total Environment*, 160/161, 337-346.

GALLAGHER, K.; VAN VELD, P. A.; HALE, R. C. and STEGEMAN, J. J. (1995). Induction of cytochrome P450 in the mummichog (*Fundulus heteroclitus*) by the polychlorinated terphenyl formulation Aroclor5432. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**, (3), 405-409.

GERE, D. R.; KNIPE, C. R.; CASTELLI, P.; HEDRICK, J.; RANDALL FRANK, L. J.; SCHULENBERG-SHELL, H.; SCHUSTER, R. and DOHERTY, L. (1993). Bridging the automation gap between sample preparation and analysis: an overview of SFE, GC, GC-MS, and HPLC applied to environmental samples. *Journal of Chromatographic Science*, **31**, 246-258.

GERE, D. R. (1994). Environmental supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls in solid waste. *Hewlett Packard*.

GRANBY, K. and SPLIID, N. H. (1995). Hydrocarbons and organochlorines in common mussels from the Kattegat and the Belts and their relation to condition indices. *Marine Pollution Bulletin*, **30**, (1), 74-82.

GRIMVALL, E. and ÖSTMAN, C. (1994). Retention characteristics of some selected halogenated environmental pollutants in silica and bonded normal-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 675, 55-64.

GUTIÉRREZ, E. A.; VILLAESCUSA, J. A.; FLORES, G. and SERICANO, J. L. (1996). Organic contaminants in sediments from San Quintín Bay, Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, **32**, (4), 378-381.

HALE, R. C.; GREAVES, J.; GALLAGHER, K and VADAS, G. G. (1990). Novel chlorinated terphenyls in sediments and shellfish of an estuarine environment. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, (1), 1727-1731.

HALE, R. C.; BUSH, E.; GALLAGHER, K.; GUNDERSEN, J. L. and MOTHERSHEAD, R. F. (1991). Separation of polychlorinated terphenyls from lipoidal material by preparative gel permeation chromatography and gas chromatography. *Journal of Chromatography*, 539, 149-156.

HALE, R. C. and GAYLOR, M. O. (1995). Determination of PCBs in fish using supercritical fluid extraction. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1043-1047.

HALE, R. C.; GAYLOR, M. O.; THAMES, J. F.; SMITH, C. L. and MOTHERSHEAD, R. F. (1996). Robustness of supercritical fluid extraction (SFE) in environmental studies: analysis of chlorinated pollutants in tissues from the osprey (*Pandion haliaetus*) and several fish species. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 64, 11-19.

HATANO, Y. and HATANO, A. (1994). Influence of polychlorinated biphenyls on the growth of chicken embryos. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 42, 357-364.

HAWTHORNE, S. B.; LANGERFELD, J. J.; MILLER, D. J. and BURFORD, M. D. (1992). Comparison of supercritical CHCl₃, N₂O and CO₂ for the extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 64, 1614-1622.

HIETANIEMI, V. and KUMPULAINEN, J. (1994). Isomer specific analysis of PCBs and organochlorine pesticides in Finnish diet samples and selected individual foodstuffs. *Food Additives and Contaminants*, 11, (6), 685-694.

HILLERY, B. R.; GIRARD, J. E.; SCHANTZ, M. M. and WISE, S. A. (1997). Characterization of three Aroclor mixtures using a new cyanobiphenyl stationary phase. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357, 723-731.

JANDA, V.; BARTLE, K. and CLIFFORD, A. (1993). Supercritical fluid extraction in environmental analysis. *Journal of Chromatography*, 642, 283-299.

JOHANSEN, H. R.; BECHER, G. and GREIBROKK, T. (1992). Determination of PCBs in biological samples using on-line SFE-GC. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 344, 486-491.

JOHANSEN, H. R.; BECHER, G. and GREIBROKK, T. (1994). Determination of planar PCBs by combining on-line SFE-HPLC and GC-ECD or GC-MSD. *Analytical Chemistry*, **66**, (22), 4068-4072.

KANNAN, K.; FALANDYSZ, J.; TANABE, S. and TATSUKAWA, R. (1993a). Persistent organochlorine in harbour porpoises from Puck Bay, Poland. *Marine Pollution Bulletin*, **26**, (3), 162-165.

KANNAN, K.; SINHA, R. K. ; TANABE, S.; ICHIHASHI, H. and TATSUKAWA, R. (1993a). Heavy metals and organochlorine residues in Ganges River dolphins from India. *Marine Bulletin*, **26**, (3), 159-162.

KISS, G.; GELEUCSER, A.; KRIVACS, Z. and HLAVAY, J. (1997). Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation and sediment samples collected at Lake Balaton. *Journal of Chromatography A*, 774, 349-361.

KLEIRANE, L.; SKAARE, J. U.; BJØRGE, A.; DE RUITER, E. and REIJINDERS, P. J. H. (1995). Organochlorine pesticide residue and PCBs in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) incidentally caught in Scandinavian waters. *Environmental Pollution*, **89**, (2), 137-146.

KLEIVANE, L. and SKAARE, J. U. (1998). Organochlorine contaminants in Northeast Atlantic minke whales (*Balaenoptera acutorostrata*). *Environmental Pollution* 101, 231-239.

KNOLL, J. E. (1998). Estimation of the limit of detection in chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 23, 422-425.

LAFFÓN LAGE, B.; GARCÍA FALCÓN, S; GONZÁLEZ AMIGO, S; LAGE YUSTY, M.A. and SIMAL LOZANO, J. (1997). Comparison of supercritical fluid extraction for the determination of benzo[a]pyrene in water-soluble smoke. *Food Additives and Contaminants*, **14**, (5), 469-474.

LEE, J. S.; TANABE, S.; UMINO, H.; TATSUKAWA, R.; LONGHLIU, T. R. and CALKINS, D. C. (1996). Persistent organochlorines in steller sea lion (*Eumetopias jubatus*) from the bulk of Alaska and the Bering Sea, 1976-1981. *Marine Pollution Bulletin*, **32**, (7), 535-544.

LIANG, S. and TILOTTA, D. C. (1998). Extraction of petroleum hydrocarbons from soil using supercritical argon. *Anal. Chem.*, **70**, 616-622.

LÓPEZ-ÁVILA, V.; BENEDICTO, J.; DODHIWALA, N. S. and JOUNG, R. (1992). Development of an off-line SFE-IR method for petroleum hydrocarbons in soils. *Journal of Chromatographic Science*, **30**, 335-343.

MASON, C. F. and MACDONALD, S. M. (1994). PCBs and organochlorine pesticide residues in otters (*Lutra lutra*) and in otter spraints from SW England and their impact on populations. *The Science of the Total Environment*, **144**, 305-312.

McCONNELL, L. L. ; BIDLEMAN, T. F. ; COTHAM, W. E. y WALLA, M. D. (1998). Air concentrations of organochlorine insecticides and polychlorinated biphenyls over Green Bay, W I, and the four lower Great Lakes. *Environmental Pollution*, **101**, 391-399.

MILLES, A. G. and JEFFERIES, T. M. (1993). Rapid isolation of polychlorinated biphenyls from milk by a combination of supercritical-fluid extraction and supercritical-fluid chromatography. *Journal of Cromatography*, **643**, 409-418.

MOHNKE, M.; ROHDE, K. H.; BRUGMAN, L. and FRANZ, P. (1986). Trace analysis or some chlorinated hydrocarbons in waters by gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, **346**, 323-327.

MORA, M. A. (1996). Organochlorines and trace elements in four colonial waterbird species nesting in the lower Laguna Madre, Texas. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 31, 533-537.

MOTIARTY, F. (1988). Ecotoxicology. The study of pollutants in ecosystems. Academic Press, Inc. London.

MORSELLI, L.; SETTI, L.; IANNUCILLI, A.; SPINOZZI, G.; DINELLI, G. and QUATTRONI, G. (1998). PCBs and hydrocarbons in soil matrix controlled by supercritical fluid extraction (SFE). Preliminary studies. *Annali di Chimica*, 88, 545-553.

MUIR, D. C. G.; SEGSTRO, M. D.; HOBSON, K. A.; FORD, C. A.; STEWART, R. E. A. and OLPINSKI, S. (1995). Can seal eating explain elevated levels of PCBs and organochlorine pesticides in walrus blubber from Eastern Hudson Bay (Canada). *Environmental Pollution*, 90, (3), 335-348.

MULCAHEY, L. J.; HEDRICK, J. L. and TAYLOR, L. T. (1991). Collection efficiency various solid-phase traps for off-line supercritical fluid extraction. *Analytical Chemistry*, 63, (20), 2225-2231.

NAJAM, A. R. ; KORVER, M. P.; WILLIAMS, C. C.; BURSE, V. W. and NEEDHAM, L. L. (1999). Analysis of a mixture of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in human serum by column fractionation and dual-column capillary gas chromatography with electron capture detection. *Journal of AOAC International*, 82, (1), 177-185.

NEWSOME, W. H.; DAVIES, D. J. and SUN, W. F. (1998). Residues of polychlorinated biphenyls in fatty foods of the Canadian diet. *Food Additives and Contaminants*, 15, (1), 19-29.

NEWTON, I.; WYLLIE, I. and ASHER, A. (1993). Long-term trends in organochlorine and mercury residues in some predatory birds in Britain. *Environmental Pollution*, 79, 143-151.

ÓLAFSDÓTTIR, K.; PETERSEN, Æ.; THÓRDARDÓTTIR, S and JÓHANNESSON, T. (1995). Organochlorine residues in gyrfalcons (*Falco rusticolus*) in Iceland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 55, 382-389.

ORDEN de 14 de abril de 1989 del Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo sobre gestión de los policlorobifenilos y policloroterfenilos (BOE nº 102 de 29 de abril de 1989)

PAIN, D. J.; BURNELEAN, G.; BAVOUX, C. y WYATT, C. (1999). Levels of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, mercury and lead in relation to shell thickness in marsh harrier (*Circus aeruginosus*) eggs from Cherente- Maritime, France. *Environmental Pollution*, 104, 61-68.

PASTOR, D.; BOIX, J.; FERNÁNDEZ, V. and ALBAIGÉS, J. (1996). Bioaccumulation of organochlorinated contaminants in three estuarine fish species (*Mullus barbatus*, *Mugil cephalus* and *Dicentrarchus labrax*). *Marine Pollution Bulletin*, 32, (3), 257-262.

PEREIRA, W. E.; HOSTETTLER, F. D.; CASHMAN, J. R. and NISHOKA, R. S. (1994). Occurrence and distribution of organochlorine compounds in sediment and livers of striped bass (*Morone saxatilis*) from the San Francisco Bay-Delta Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 28, (7), 434-440.

PERRINS, C. (1987). Aves de España y de Europa. Ediciones Omega. Barcelona.

PETERSON, R.; MOUNTFORT, G. y HOLLAND, P. A. D. (1973). Guía de Campo de las Aves de España y de Europa. Ediciones Omega. Barcelona.

POOH, K. G.; ELKIN, B. T. and BETHKE, R. W. (1995). Environmental contaminants in wild mink in the Northwest Territories, Canada. *The Science of the Total Environment*, 160/161, 473-486.

PORTER, N. L.; RYNESKI, A. F.; CAMPBELL, E. R.; SAUNDERS, M. and RICHTER, B. E. (1992). Studies of linear restrictor and analyte collection via solvent trapping after supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatographic Science*, 30, 367-373.

QUINTERO, S. and DÍAZ, C. (1994). Aliphatic hydrocarbons in fish from the Canary Islands. *Marine Pollution Bulletin*, 28, (1), 44-49.

REAL DECRETO 439/1990 de 30/3/1990 (BOE 82/1990. de 5/4/1990, p 9468)

RECOMENDACIÓN DE LA COMISIÓN 75/66/CEE (1974) relativa a la protección de las aves y de sus espacios vitales.(DOL 21, 28/1/1975, p 24).

REMBERG, G; SANDRA, P.; NYIRY, W.; WINKER, N. and NIKIFOROV, A. (1998). Calculation of the polychlorinated terphenyl congener distribution and gas chromatographic retention behavior of selected single standards on four stationary liquid phases. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362, 404-408.

RISEBROUGH, R. W.; DE LAPPE, B. W. and YOUNGHANS-HAUG. (1990). PCB and PCT contamination in Winter Quarters Bay, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 2, (11), 523-529.

SANDRA, O.; KOT, A.; MEDVEDOVIC, A. and DAVID, F. (1995). Selected applications of the use of supercritical fluids in coupled systems. *Journal of Chromatography A*, 703, 467-478.

SAVINOVA, T. N.; POLDER, A.; GRABIELSEN, G. W. and SKAARE, J. U. (1995). Chlorinated hydrocarbons in seabirds from the Barents Sea area. *The Science of the Total Environment*, 160/161, 497-504.

SCHANTZ, M. M.; BOWADT, S.; BEUNER, B. A.; WISE, S. A. and HAWTHORNE, S. B. (1998). Comparison of supercritical fluid extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in environmental matrix standard reference materials. *Journal of Chromatography A*, 816, 213-220.

SERRAZANETTI, G. P.; CONTE, L. S. ; CARPENÉ, E.; BERGAMI, C. and FONDA-UMANI, S. (1991). Distribution of aliphatic hydrocarbons in plankton of Adriatic Sea open waters. *Chemosphere*, **23**, (7), 925-938.

SIMAL, J.; LAGE, M. A.; CREUS, J. M.; PASEIRO, P.; LÓPEZ, J.; HUIDOBRO, J. F.; VÁZQUEZ, M. E.; HERMIDA, A.; SIMAL, J.; FERNÁNDEZ, M. A. y RIITA, S. (1990-1991). Área de Nutrición y Bromatología. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Facultad de Farmacia . Universidad de Santiago de Compostela. Memoria final de la labor desarrollada durante 1990-1991 según convenio N^o 1317 de la Consellería de Sanidad de la Xunta de Galicia.

SINGH, A. K.; SPASSOVA, D. y WHITE, T. (1998). Quantitative analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine insecticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polynitrohydrocarbons in spiked samples of soil, water and plasma by selected-ion monitoring gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 706, 231-244.

SOMERS, J. D.; GOSKI, B. C. and BARBEAU, J. M. (1993). Accumulation of organochlorine contaminants in double-crested cormorants. *Environmental Pollution*, 80, 17-23.

TANABE, S.; KANNAN, K; TABUCANON, M. S.; SIRIWONG, C.; AMBE, Y. and TATSUKAWA, R. (1991). Organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in foodstuffs from Bangkok, Thailand. *Environmental Pollution*, 72, 191-203.

TANG, P. H. (1993). Determination of organic pollutants in reagent water by liquid-solid extraction followed by supercritical fluid elution. *Journal of AOAC International*, **76**, (1), 72-82.

VAN BAVEL, B.; DAHL, P.; KARLSSON, L.; HARDELL, L.; RAPPE, C. and LINDSTRÖM, G. (1995). Supercritical fluid extraction of PCBs from human adipose tissue for HRGC/LRMS analysis. *Chemosphere*, **30**, (7), 1229-1236.

VAN DER HOFF, G.R.; VAN BENZEKOM; A. C.; BRINKMAN, U. K. T.; BAUMANN, R. A. and VAN ZONEN, P. (1996). Determination of organochlorine compounds in fatty matrices. Application of rapid off-line normal-phase liquid chromatographic clean-up. *Journal of Chromatography A*, 754, 487-496.

VAN DER VELDE, E. G.; DE HAAN, W. and LIEM, A. (1992). Supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls and pesticides from soil. Comparison with other extraction methods. *Journal of Chromatography*, 626, 135-143.

VILLENEUVE, D. C.; REYNOLS, L. H.; THOMAS, G. H. and PHILLIPS, W. E. (1973). Polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls in Canadian food packaging materials. *Journal of AOAC*, **56**, (4), 999-1001.

VOS, J. G. (1972). Toxicology of PCBs for mammals and for birds. *Env. H. Persp.*, 1, 105.

WHO (1998). Discussion paper on dioxins. Codex Committee on Food Additives and Contaminants. Thirty-first Session. Geneva

YANG, Y. and BAUMANN, W. (1996). Study of polychlorinated biphenyls in street dust by supercritical fluid extraction-gas chromatography/mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354, 56-60.

YOO, W. J. and TAYLOR, L. T. (1997). Supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides from freeze-dried tissue, *Mytilus edulis*. *Journal of AOAC International*, **80**, (6), 1336-1345.

ZABIK, M. E.; ZABIK, M. J.; BOOREN, A.; NETTLES, M.; SONG, J.; WELCH, R. and HUMPHREY, H. (1995). Pesticides and total polychlorinated biphenyls in chinook salmon and carp harvested from the Great Lakes: effects of skin-on and skin-off processing and selected cooking methods. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 993-1001.

ZASADOWSKI, A. (1994). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in adipose tissue of wild boars and roe-deer in the Region of Warmia and Mazuria. *Polish Journal of Environmental Studies*, 3, (2), 43-45.

