



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

TRABAJO DE TESIS DOCTORAL

*"PRESENCIA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS
EN PUERTOS ARGENTINOS Y PENINSULA ANTARTICA.
MARCACION CON I-131 Y ENSAYOS DE DESCONTAMINACION"*

AUTOR: Lic. LILIA VENTAJAS

DIRECTOR: Prof. Dr. ARTURO A. VITALE

*TEST
11/01/067*

2004

UBICACION.....

.....

Fecha *07-04-05*.....

..... *57393*



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
UNLP

*Dedico esta Tesis a mis admirables amigas
María Peyrano de Amores y a Emilia Ivansevic,
como así también a Susana Carrillo,
Claudia Martínez Phillips y Norma Ferriolo*

TESIS
Nº 1067

DONACION.....
A.....
Fecha 07-04-05
Inv. S..... Inv..... 57343

Agradecimientos

Al Prof. Dr. Arturo A. Vitale por su estímulo.

Al Prof. Dr. Juan Carlos Autino por su apoyo.

A la Universidad Nacional de La Plata

A la Prof. Dra. Alicia B. Pomilio y al Prof. Dr. Arturo A. Vitale por sus enseñanzas sobre cromatografía en los cursos de posgrado.

Al Instituto PROPLAME-CONICET por permitirme trabajar en sus laboratorios.

A la Prefectura Naval Argentina por ceder las lanchas para la toma de muestras en función de estudios de contaminación de puertos y el interés demostrado.

Al Servicio de Hidrografía Naval que con la dirección del Ingeniero Zuasquita, nos confeccionó en sus talleres los contenedores para tomar muestras de agua de superficie y profundidad y los cajones para guardado de muestras.

Al laboratorio del Rompehielos Almirante Irizar donde se realizaron los trabajos correspondientes a los mares antárticos.

Al laboratorio situado en la Base Esperanza.

Al laboratorio del Buque Poseidón donde se realizaron los trabajos correspondientes al Mar Báltico y Ría y Puerto de Kiel.

A la empresa Cromaquim.

Al Dr. Alberti, Presidente de la Asociación Vecinos de la Boca y al Sr. Mondino, Defensor Adjunto del Pueblo, por habernos facilitado los documentos sobre el peligro de la contaminación del Dock Sur y el Riachuelo.

Al Prof. Dr. Manfred Ehrhardt, por el contrato para trabajar en Mar Báltico y Bahía de Kiel usando el método de espectrofluorometría en el buque científico Poseidón.

A CAESPO (Comité Argentino de Educación para la Salud de la Población) por otorgarnos el 10 de noviembre de 2004 el Primer Premio al trabajo de investigación sobre hidrocarburos polinucleados titulado: "Peligros y soluciones en aire y aguas contaminados con hidrocarburos polinucleados" realizado por el Dr. Arturo A. Vitale y la Lic. Lilia Ventajas.

RESUMEN

En esta Tesis se presenta una investigación realizada sobre los hidrocarburos aromáticos polinucleados, desde el punto de vista de su presencia en Puertos Argentinos, Península Antártica y la comparación con el Mar Báltico y la Ría y Puerto de Kiel (Alemania). Asimismo, se aborda la marcación de los PAH con I-131, ejemplificada con naftaleno y fenantreno y la preparación de los respectivos derivados iodados en frío y en caliente.

Esos compuestos marcados, adecuadamente identificados, fueron utilizados en un ensayo de monitoreo de mecanismos de descontaminación.

Con el objeto de introducir al lector en estas temáticas y para una mejor comprensión del análisis de los resultados y parte experimental de esta investigación, se tratan tópicos vinculados a los PAH en los capítulos 1 a 3.

En el capítulo 1 se hace la presentación de las estructuras de los PAH, su nomenclatura, incluyendo las reglas de nomenclatura, las propiedades físicas y químicas, su distribución, su origen y fuentes comunes, y su presencia interestelar. Asimismo, se hace una introducción de los métodos espectroscópicos a este tipo de estructuras.

En el capítulo 2 se habla sobre las fuentes de energía que son los principales depósitos y productores de PAH. Se indican los componentes de las fracciones del petróleo para poder comprender en cuáles se pueden encontrar PAH, ya sea en la naturaleza como en el procesamiento de carbón o fraccionamiento de petróleo.

En el capítulo 3 se analiza la forma en que se degradan los PAH en la naturaleza e *in vitro*. A modo de ejemplo se muestra el metabolismo de benzo[*a*]pireno.

Se analiza el sistema enzimático que actúa en las distintas etapas del metabolismo en humanos y en mamíferos especialmente. Además, se consideran los daños y perjuicios provocados en humanos por exposición a los PAH, mencionando los estudios *in vitro* y los epidemiológicos realizados.

Con este bagaje de información, se procede en el capítulo 4 a discutir y analizar los resultados obtenidos en esta Tesis de Doctorado, correspondientes al desarrollo de la parte experimental del capítulo 5.

La discusión de los resultados presentada en el capítulo 4, comienza con una exposición sobre los métodos analíticos utilizados para el monitoreo de PAH en el medio ambiente y en especial en aguas. Se presentan los métodos de espectrofluorimetría y cromatográficos y su comparación con la cromatografía gaseosa.

A continuación se describe la toma de muestras en Puertos Argentinos.

Los Puertos estudiados en esta Tesis son: Puerto de Mar del Plata, Puerto La Plata, Puerto de Buenos Aires, Puerto de Bahía Blanca.

Para cada uno de ellos se describen sus características, y luego se presentan los datos obtenidos.

En el Puerto de Mar del Plata se tomaron muestras en: Dársena A, Dársena B, Dársena C, Punta Espigón 3, Punta Espigón 2: Entre Dársena C y Dársena A, Punta Espigón 1, Punta Espigón 10, Largo de costa hasta el Espigón 7, Espigón 7. Se determinaron las concentraciones de PAH expresadas en microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar ($\mu\text{g/l}$) en esos lugares.

Con respecto al Puerto La Plata, se da la descripción general, con sus características y la accesibilidad: vial, ferroviaria, así como los tráficos y movimientos de ese puerto. Se tomaron muestras en el Canal Lateral Este, Gran Dock Central, Canal Lateral Oeste, Canal Santiago, Astilleros Río de La Plata, Club de Regatas y Dársena de maniobras del Puerto La Plata que se analizaron por el método espectrofluorométrico. Así se determinaron las concentraciones de PAH en dichas zonas, expresadas en microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar ($\mu\text{g/l}$).

Asimismo, se tomaron muestras en: Maniobra y la industria Copetro, Cuatro Bocas, Monte Santiago, Balizas, Astilleros, Fama, Gato, Arenera, Colegio, Reunión Oeste, Lateral Este, Saladero, Refinería y Oleoducto del Puerto La Plata que fueron analizadas por el método EPA. Así se determinaron las concentraciones de los PAH en las aguas profundas (expresadas en ng/l) y en aguas superficiales durante dos años consecutivos en las zonas indicadas.

Se estudió el Puerto de Buenos Aires, dando primero sus características y tráficos principales. Se tomaron muestras de Dársena B, Dársena A, Antepuerto Norte, Dársena Norte, Antepuerto Sur, Riachuelo, Dock Sur, Lejos de Antepuerto, Dársena E, Dársena D, Dársena C y Dársena Sur, del Puerto de Buenos Aires. Se determinaron las concentraciones expresadas en microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar ($\mu\text{g/l}$) mediante el método fluorométrico. Se discuten y analizan los resultados obtenidos.

A continuación se tomaron muestras en Dock Sur, Riachuelo, Dársena Sur, Antepuerto Sur, Canal Cuatro Bocas y el llamado Destillery Channel, del Puerto de Buenos Aires y se determinaron los valores de PAH mediante el método EPA. Se determinaron las concentraciones en el agua superficial y en aguas profundas de Dock Sur, Dársena Sur, Riachuelo y Antepuerto Sur, expresadas en nanogramos de cada PAH en cada muestra por litro de agua (ng/l) durante dos años consecutivos para establecer las diferencias anuales.

Se estudiaron en detalle dos zonas muy contaminadas del Riachuelo: Destillery Channel y Cuatro Bocas y se determinaron las concentraciones de PAH en aguas superficiales y profundas de estas dos zonas expresadas en nanogramos de cada PAH en cada muestra por litro de agua (ng/l) durante dos años consecutivos. Se analizan los resultados.

Resultó de interés, dada la contaminación existente, analizar la variación estacional en el Puerto de Buenos Aires. Para ello se tomaron muestras en: Dock Sur, Antepuerto Sur, Riachuelo y Dársena Sur, que fueron estudiadas por el Método EPA para establecer las concentraciones en aguas superficiales y profundas de esos cuatro lugares, expresadas en nanogramos de cada PAH en cada muestra por litro de agua (ng/l). La variación estacional se analizó durante dos años consecutivos. Se analizaron los resultados obtenidos.

Se estudió además y en forma detallada en esta Tesis la contaminación en la Antártida debido a la presencia de PAH. Se estudiaron las bases Argentinas en la Antártida:

Base Marambio, Mar de la Flota, Mar de Bellingshausen y seis zonas diferentes del Mar de Weddell. Se tomaron muestras en esas zonas con el Rompehielos Almirante Irizar, y se determinaron las concentraciones de PAH a distintas profundidades en los lugares indicados, expresadas en ug de petróleo fueguino/ l de agua de mar. Se determinó también la relación de la concentración de PAH en el Mar Antártico, con el subsuelo submarino.

Se efectuaron estudios en Profundidad en la Base Marambio, determinando las concentraciones de PAH en aguas profundas en distintos lugares de la Base Marambio durante tres años consecutivos, expresadas en ug de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Se determinaron las concentraciones de PAH en aguas superficiales y en aguas profundas, en dos etapas: desde 25 a 300 m de profundidad, y desde 400 a 1700 m de profundidad, en distintos lugares del Mar de la Flota durante dos años, expresadas en ug de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Se estudiaron los hielos marinos en la Base Marambio y se determinaron las concentraciones de PAH en el hielo y agua circundante en distintos bandejones en esa Base, y en particular en dos de ellos, expresadas en µg de petróleo fueguino/ litro de agua de mar). Interesó la incidencia del aceite derramado sobre la concentración de PAH en agua de mar, por lo que se determinaron las concentraciones de PAH en agua después de un derrame, durante 36 horas, expresadas en µg de petróleo fueguino/ litro de agua de mar.

Se realizaron estudios de sedimentos antárticos en diferentes zonas de la Antártida: en la Base Marambio, la Base Jubany y la Base San Martín, en las cuales se determinaron los valores de los PAH.

Se efectuó la comparación de los en sedimentos de la Antártida (Mar de Weddell) con los del Mar Glaciar Ártico y se determinaron las concentraciones de PAH en esos sedimentos.

Se estudió la contaminación con PAH en hielos marinos antárticos, en ensayos de exposición a petróleo. Se analizó la diferencia y propiedades de la difusión de aceite en aguas cálidas y frías. Para ello se consideraron los puertos: Puerto Belgrano, de Bahía Blanca y Madryn como de aguas cálidas, y se estudió la variación de la concentración de PAH con la profundidad en cada uno de ellos, durante 15 horas.

Esos datos fueron comparados con los obtenidos de puertos de aguas frías. Para tal fin se consideraron como puertos de aguas frías: Base Marambio y Base Belgrano, y se analizó la variación de la concentración de PAH con la profundidad en esas Bases, durante 15 horas.

Por último se procedió a comparar los resultados de zonas de aguas cálidas con los de aguas frías.

Para tratar la contaminación en aguas y la influencia de zonas urbanas, se estudió la diferencia de concentración de PAH en zonas cercanas a la actividad humana y en zonas alejadas de la misma.

Se compararon las experiencias en el Mar Báltico abierto con las del Mar de Weddell (Antártida). Para ello fue necesario primero tomar muestras y obtener los valores de PAH en el Mar Báltico abierto, como μg de petróleo iraní / l de agua de mar, y hacer lo mismo en el Mar de Weddell, pero expresando en este último caso los datos en μg de petróleo fueguino/l de agua de mar.

Resultó interesante la comparación de la Ría de Kiel con la Ría de Bahía Blanca en cuanto al contenido de PAH, así como las experiencias en el Puerto de Kiel con las del Puerto de Bahía Blanca, con estudios efectuados durante cinco horas consecutivas de tomas de muestras en cada caso.

Se procedió a establecer la contaminación del Puerto Buenos Aires y su efecto sobre el sector salud, lo cual representa un estudio indirecto de las napas freáticas en Buenos Aires y Gran Buenos Aires. Para ello se tomaron muestras en diferentes ciudades y zonas del conurbano bonaerense. Dada la contaminación alta observada y el hecho que los habitantes de las zonas contaminadas utilizan esas aguas para sus actividades cotidianas, se hicieron ensayos con alimentos estableciendo su contenido de PAH, en los alimentos previos al lavado, y luego de lavarlos con agua contaminada, y con agua mineral.

En la segunda parte del trabajo original realizado en la presente Tesis, se procedió al estudio con moléculas marcadas. Se prepararon moléculas sustituidas con iodo mediante el

uso de trifluoroacetato de talio. Se analizaron las reacciones de tiliación y iodación de derivados de ácido benzoico y el mecanismo de la reacción de sustitución de Tl por Iodo. Se explicó como se realizó la síntesis de iodonaftalenos marcados y de iodofenantrenos marcados.

El siguiente tópico tratado en la discusión se refiere a la descontaminación. Primero se analizan los distintos métodos que usualmente se usan para descontaminar zonas de desastres por derrames. El uso de dispersantes y la limpieza de puertos en general. Se ejemplifica con el caso Brest (Francia).

Se dan aplicaciones del carbón activado y se pasa a analizar el sistema de juncos.

En esta Tesis se realizaron estudios de procesos de descontaminación, como la disminución en la concentración de PAH por tratamiento con juncos en ug/l de petróleo fueguino. Asimismo, se efectuó el estudio con moléculas marcadas, sobre la disminución de la concentración de iodonaftaleno y iodofenantreno marcados en un ensayo *in vivo*.

En el capítulo 5 se indican las etapas experimentales de cada una de las experiencias señaladas, así como los reactivos, solventes, equipos y técnicas utilizadas durante el desarrollo de esta Tesis.

INDICE

	Página
OBJETIVOS	1
CAPITULO 1	4
HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	
Introducción	5
Regla de Hückel	5
Nomenclatura	6
Estructura y Nomenclatura según IUPAC	7
Estructura de los hidrocarburos aromáticos policíclicos	10
Propiedades físicas y químicas	18
Parámetros fisicoquímicos	19
Reacciones	20
Formación de los PAH	22
Fuentes de exposición humana y ambiental	23
Usos de los PAH individuales	27
Factores de conversión	27
Transporte, distribución y transformación en el medio ambiente	27
Transporte y distribución entre los medios	
Parámetros fisicoquímicos que determinan el transporte y la distribución en el ambiente	29
Distribución y transporte en fase gaseosa	30
Volatilización	30
Adsorción en suelos y sedimentos	31
Bioacumulación	31
Presencia natural	33
Propiedades espectrales	34
CAPITULO 2	38
FUENTES DE ENERGÍA	

Introducción	39
Fuentes de suministro energético	40
Combustibles fósiles	
Ciclo del carbono	41
Origen de los combustibles fósiles	42
Petróleo	46
Composición y refinado del petróleo	46
Componentes	48
Carburantes sintéticos obtenidos del carbono	50
Aceites lubricantes	51
Producción de los hidrocarburos aromáticos	
A partir del carbón	52
A partir de petróleo	54
Fuentes de PAH en el procesamiento de carbón y petróleo	54
Niveles de producción y procesos	55
Emisiones durante la producción y procesamiento de los PAH	56
Emisiones a la hidrosfera	56
Emisiones durante el uso de los PAH individuales	56
Emisiones de los PAH durante el procesamiento y uso de los productos de carbón y petróleo	57
Emisiones a la atmósfera	
a) Coqueificación de carbón	57
b) Conversión del carbón	58
CAPÍTULO 3	59
ABSORCIÓN Y METABOLISMO DE LOS PAH EN MAMÍFEROS DE LABORATORIO Y EN HUMANOS	
Introducción	60
Vías de absorción	60
Absorción por inhalación	61
Absorción en el tracto gastrointestinal	62
Absorción a través de la piel	63
Distribución	64
Transformación metabólica	65

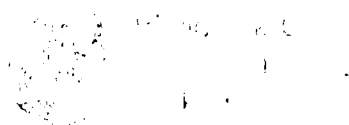
Biotransformaciones de la Fase I	66
Transformación metabólica de los PAH	67
Citocromos P-450 y metabolismo de los PAH	68
Reacción de los epóxidos formados	69
Conjugaciones (Fase II)	70
Glutación	73
Enzimas individuales del citocromo P-450 que metabolizan a los PAH	74
Regulación de las enzimas del citocromo P-450 que metabolizan a los PAH	75
Metabolismo del benzo[<i>a</i>]pireno	76
Eliminación y excreción	79
Retención y <i>turnover</i>	79
Cargas corporales de PAH en humanos	80
Métodos analíticos	80
Efectos sobre mamíferos de laboratorio	81
Efectos en humanos	82
Exposición de la población general	
Naftaleno	83
Exposición dérmica	83
Inhalación	83
Mezclas de PAH	
PAH en la combustión no ventilada de carbón en las casas	83
PAH en el humo del cigarrillo	84
PAH en el shampoo de alquitrán de hulla	84
Exposición ocupacional	85
CAPÍTULO 4	86
DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTA TESIS	
Métodos de espectrofluorometría y cromatográficos: su aplicación a los monitoreos de PAH	87
Comparación con la cromatografía gaseosa	89
Puertos argentinos	
Introducción	90
Puerto de Mar del Plata	90
Características	90

Investigaciones realizadas en esta Tesis sobre el Puerto de Mar del Plata	92
Análisis de los resultados	93
Puerto La Plata	96
Características	96
Investigaciones realizadas en esta Tesis sobre el Puerto La Plata	99
Análisis de los resultados	103
Aguas superficiales	103
Aguas profundas	104
Puerto de Buenos Aires	105
Características	105
Método espectrofluorométrico	110
Análisis de los resultados	110
Puerto de Buenos Aires, Método EPA	111
Análisis de los resultados	111
Zonas contaminadas	113
Aguas profundas	114
Estudio de dos zonas muy contaminadas del Riachuelo: Destillery Channel y Cuatro Bocas	115
Análisis de los resultados	115
Puerto de Buenos Aires: Variación estacional	116
Análisis de los resultados	119
Estudios realizados en esta Tesis sobre contaminación en la Antártida debido a la presencia de PAH	122
Mar de Weddell	124
Relación de la concentración de PAH en el Mar Antártico, con el subsuelo submarino	125
Base Marambio	125
Estudios en Profundidad	128
Mar de la Flota	128
Hielos Marinos	130
Base Marambio	130
Incidencia del aceite derramado sobre la concentración de PAH en agua de mar	131
Estudios de sedimentos antárticos en diferentes zonas	132
Sedimentos Antárticos en la Base Marambio, la Base Jubany y la Base San Martín	133
Mar Antártico	133
Comparación de PAH en sedimentos de Antártida con los del Mar Ártico	133

Sedimentos del Mar de Weddell	134
PAH en hielos marinos antárticos	135
Diferencia de la difusión de aceite en aguas cálidas y frías. Propiedades	136
Puerto Belgrano	137
Puerto Bahía Blanca	137
Puerto Madryn	138
Base Marambio	138
Base Belgrano	139
Contaminación en aguas y la influencia de zonas urbanas	
Estudios de la diferencia de concentración de PAH en zonas cercanas a la actividad humana y zonas alejadas de la misma	140
Experiencia en Mar Báltico abierto y en Mar de Weddell (Antártida)	
Comparación	140
Comparación de la Ría de Kiel y Ría de Bahía Blanca	143
Comparación de experiencias en Puerto de Kiel y Puerto de Bahía Blanca	144
Variación durante cinco días en la concentración de PAH en un punto del Puerto de Kiel y del Puerto de Bahía Blanca	145
Contaminación del Puerto Buenos Aires y su efecto sobre el sector salud. Estudio indirecto de las napas freáticas en Buenos Aires y Gran Buenos Aires	147
Estudio con moléculas marcadas realizado en esta tesis	
Preparación de moléculas sustituidas con iodo mediante el uso de trifluoroacetato de talio	149
Descontaminación	156
Dispersantes	157
Limpieza de puertos	158
Caso Brest (Francia)	159
Carbón activado	161
Sistema de juncos	161
Estudios de procesos de descontaminación realizados en esta Tesis	162
Estudio con moléculas marcadas	162
CONCLUSIONES	164
PARTE EXPERIMENTAL	170
Generalidades	171

Reactivos y Materiales	171
Métodos cromatográficos	
Cromatografía gas-líquido (CGL)	172
Cromatografía líquida de alta resolución (CLAR; sigla en inglés: HPLC)	172
Método de espectrofluorimetría Ehrhardt	173
Curva de calibración	173
Preparación de la muestra	173
Descripción de la toma de muestra y del trabajo de laboratorio en el Rompehielos ARA Almirante Irizar	174
Freno de muelle	174
Buque científico Poseidón perteneciente a la Universidad de Kiel (Alemania)	175
Lanchas de la Prefectura Naval Argentina	175
Toma de aguas de superficie	175
Toma de muestras de poca profundidad	176
Hielo Marino	176
Determinación de los PAH en sedimentos	176
Método EPA utilizando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	
Reactivos y Materiales	177
Procedimiento	177
Expresión de los resultados en sedimentos	178
Preparación de compuestos iodados marcados	
Obtención de [¹³¹ I]naftaleno y el [¹³¹ I]fenantreno. Por sustitución de los hidrocarburos talados (McKillop)	178
Iodonaftaleno	178
Iodofenantreno	179
Sistema de juncos	180
Petróleo	180
Moléculas marcadas	181
Propiedades físicas, datos cromatográficos y espectroscópicos de los PAH analizados en esta Tesis	182
1) Acenafteno	182
2) Acenaftileno	182
3) Antantreno	183
4) Antraceno	183
5) Benz[<i>a</i>]antraceno	184

6) Benzo[<i>b</i>]fluoranteno (o benz[<i>e</i>]acefenantrileno)	184
7) Benzo[<i>a</i>]pireno	185
8) Benzo[<i>e</i>]pireno	185
9) Benzo[<i>ghi</i>]perileno	186
9) Benzo[<i>j</i>]fluoranteno	187
10) Coroneno	187
11) Criseno	188
12) Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	188
13) Dibenz[<i>a,j</i>]antraceno	189
14) Fenantreno	189
15) Fluoranteno	190
16) (9 <i>H</i>)-Fluoreno	191
17) Naftaceno	191
18) Naftaleno	192
19) Pentaceno	193
20) Pentafeno	193
21) Perileno	194
22) Piceno	194
23) Pireno	195
Cromatogramas y espectros UV de los PAH analizados en esta Tesis	196
Espectros de masa	204
Publicaciones y Premios a los que dio origen parte de los trabajos realizados en esta Tesis	210
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	211



OBJETIVOS

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH) han sido estudiados durante las últimas décadas por su omnipresencia en la atmósfera, tierra, agua, en la biota y sedimentos y sus efectos sobre la salud humana.

Se han estudiado sus mecanismos de degradación tanto química como biológica y en muchos casos se ha demostrado que sus metabolitos son más nocivos que los productos de partida.

Una de las fuentes más importantes de contaminación por PAH es la de los residuos de petróleo. Y los lugares donde más abundan son los puertos debido principalmente al derrame indiscriminado de estos residuos. Como los puertos están próximos a ciudades importantes esta contaminación representa una amenaza para la salud de la población.

Se habla mucho de la contaminación de los puertos pero no existe hasta el momento un estudio sistemático de la contaminación por PAH de los puertos más importantes de la República Argentina con la identificación de las zonas más contaminadas de los mismos.

Es por ello, que los objetivos de esta Tesis son:

1) Realizar investigaciones que determinen el grado de contaminación en puertos argentinos.

2) Estudiar los valores de PAH en distintas zonas de la Península Antártica.

3) Comparar los mares antárticos con mares árticos, así como rías del hemisferio norte con rías del hemisferio sur. Por la accesibilidad, se elige Alemania en el hemisferio norte, Argentina en el hemisferio sur.

4) Hacer estudios de variación estacional, de diferencias en aguas superficiales y en aguas profundas, de mares de aguas frías con mares de aguas cálidas, estudios en años consecutivos, cerca de la costa y alejados.

5) Realizar ensayos de penetración de PAH en hielos marinos.

6) Estudiar zonas en el norte, oeste y sur del conurbano bonaerense, como una medida de la contaminación en zonas urbanas y de la contaminación en las napas freáticas del AMBA. Analizar el efecto de esta contaminación en alimentos.

7) Analizar los tipos de métodos de descontaminación existentes y ensayar nuevos métodos de monitoreo de descontaminación usando moléculas marcadas.

8) Sintetizar moléculas modelo de PAH marcadas con I-131, mediante métodos novedosos.

A continuación se analiza cada uno de los objetivos, desarrollando la temática correspondiente, quedando así indicados los objetivos parciales de esta Tesis.

Estudios de contaminación

En esta Tesis son objeto de investigación los cuatro puertos de ultramar más importantes de la República Argentina: Puerto La Plata, Puerto Buenos Aires, Puerto Mar del Plata y Puerto Bahía Blanca.

Para ello se toman muestras de distintos lugares estratégicos de cada uno de los puertos, y se lleva a cabo el análisis de contaminación por PAH aplicando dos métodos reconocidos internacionalmente para este tipo de estudios: el método espectrofluorométrico para la determinación de PAH en su conjunto y el método EPA (cromatografía líquida de alta resolución y/o cromatografía gaseosa) para determinar los PAH individuales.

Se llevan a cabo estudios de variación interanual y estacional, y en el caso del Puerto de Bahía Blanca se comparan los resultados con los de otro puerto europeo que también se lleva a cabo en esta Tesis, que es el Puerto de Kiel en Alemania.

Existe un lugar en el planeta que se supone que está libre de contaminación que es la Antártida. En el transcurso de esta Tesis se llevan a cabo por primera vez estudios de contaminación por PAH de distintos lugares habitados, inhabitados o transitados de la Península Antártica como la Base Marambio, Base San Marín, Mar de La Flota y Mar de Weddell. Se estudia tanto la contaminación de hielos marinos como la del mar circundante, usándose los protocolos aprobados.

También se encara el estudio de la contaminación por PAH de diferentes zonas del AMBA, siendo este tipo de estudios una medida de la calidad de las napas freáticas en esas zonas. Por esta razón, también se estudió su efecto sobre el uso del agua de las mismas en la cocción de alimentos.

Estudios con moléculas marcadas:

Se sintetizan por primera vez derivados iodados (I-131) usando estrategias sintéticas novedosas para este tipo de síntesis como ser la activación con sales de talio, de varios PAH con el objeto de utilizarlos para su seguimiento en procesos de difusión y degradación metabólica usando métodos radioquímicos.

Estudios de descontaminación:

Con el objeto de encontrar métodos rápidos y poco costosos para descontaminar, se llevan a cabo estudios de descontaminación usando sistema naturales como plantas acuáticas, y se realiza el seguimiento mediante el uso de moléculas marcadas con I-131.

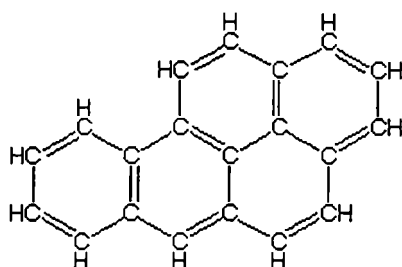
CAPÍTULO 1

HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS **Introducción, Estructuras, Nomenclatura y Propiedades**

HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Introducción

Las moléculas aromáticas que contienen varios anillos fusionados, o condensados, se denominan *compuestos aromáticos policíclicos*, o a veces simplemente *compuestos policíclicos*. Estos compuestos aromáticos policíclicos sólo contienen carbono e hidrógeno y actualmente es común llamarlos *hidrocarburos aromáticos policíclicos* (sigla en inglés: PAH; *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*). Con menos frecuencia también se los designa como: *hidrocarburos polinucleados*. Por ejemplo: Benzo[*a*]pireno.



Benzo[*a*]pireno

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) constituyen una amplia clase de compuestos: cientos de sustancias que son liberadas durante una combustión incompleta o pirólisis de materia orgánica, a los que están expuestos los seres humanos, animales acuáticos y terrestres, la biota y los animales que viven de ella. Muchos PAH son carcinógenos o mutágenos muy potentes entre ellos, el benzo[*a*]pireno es un carcinógeno muy potente normalmente encontrado en el alquitrán de hulla y el hollín, incluso en el humo del cigarrillo, humo de sahumeros y en el escape de los motores de combustión interna (Harvey, 1997).

Regla de Hückel

Como es sabido, un compuesto aromático se define según la química orgánica como aquel que tiene un anillo planar con $4n + 2$ electrones π , donde n es un número entero (Regla de Hückel). Por lo tanto, para cumplir la Regla de Hückel se requieren 6 ($n=1$), 10 ($n=2$), 14 ($n=3$), etc electrones π en un anillo.

Una propiedad de las moléculas aromáticas es la llamada *resonancia* que explica sus propiedades químicas.

Los PAH no siempre parecen ajustarse a la Regla de Hückel, pero los anillos o grupos de anillos individuales en la molécula, sí la cumplen.

Se ha descrito (Harvey, 1997) la nomenclatura, la clasificación, las propiedades químicas, físicas y espectrales, los métodos sintéticos, las reacciones químicas y estructuras moleculares de gran cantidad de poliarenos, tanto con dobles enlaces alternativos como no-alternativos, y sus derivados sustituidos, la presencia en el medio ambiente e importancia biológica. Se ha estudiado su aromaticidad, orden de unión y longitud de unión, estructuras moleculares y localización de la unión, planaridad, análisis por rayos X y susceptibilidad diamagnética.

Los PAH están involucrados en la química orgánica de los poliarenos y en la química ambiental, así como en los aspectos ecotoxicológicos, médicos y biológicos.

Se ha tratado (Harvey, 1997) la química de los poliarenos alternativos que tienen 5, 6 y 7 anillos aromáticos fusionados. Hay 37 isómeros posibles de los PAH alternativos con la fórmula molecular $C_{26}H_{16}$, que consisten en seis anillos bencenoides fusionados. También se ha considerado (Harvey, 1997) la química de los poliarenos no-alternativos que tienen 4, 5, 6 y 7 anillos aromáticos fusionados.

Nomenclatura

Se conocen reglas de nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (sigla en inglés: IUPAC; *International Union of Pure and Applied Chemistry*) para nombrar sistemáticamente a estas moléculas orgánicas. Dado que la investigación relacionada con los PAH es una actividad multidisciplinaria llevada a cabo por científicos que no están familiarizados con la complejidad de la nomenclatura química, se diseñaron: Nomenclatura de Química Orgánica (1979) y Guías de Nomenclatura (Loening et al., 1990; IUPAC, 1997) de los PAH y sus derivados funcionales, sus productos metabólicos y las enzimas relacionadas. Se indica cómo nombrar adecuadamente a estos compuestos, teniendo en cuenta las recomendaciones de IUPAC y de la Unión Internacional de Bioquímica (*International Union of Biochemistry*: IUB), haciendo notar las prácticas del *Chemical Abstract Service* e indicando otros nombres de uso común.

Los carbonos de los anillos aromáticos que conforman los hidrocarburos policíclicos se numeran en el sentido de las agujas del reloj, desde la parte superior derecha, y sólo aquellos que no forman parte de la fusión de anillos (Fig. 1). El antraceno y el fenantreno son excepciones a esta regla de numeración, pues los carbonos del anillo central llevan la numeración 9 y 10 habiéndose perdido la correlación numérica en el sentido de las agujas del reloj.

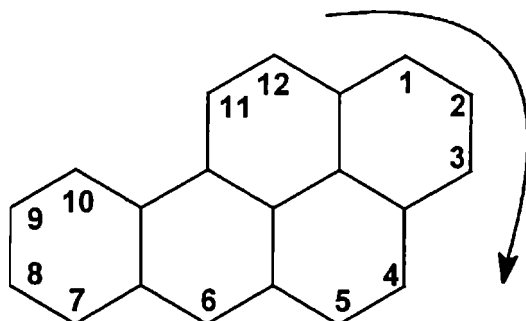
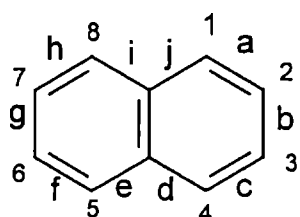
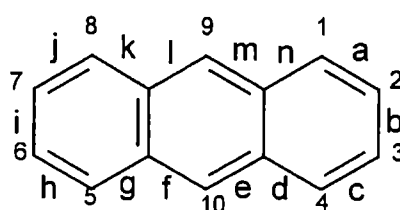


Figura 1: Numeración de los carbonos de los PAH

Estructura y Nomenclatura según IUPAC



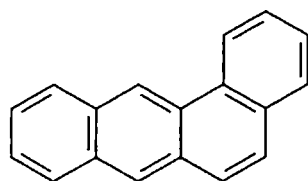
Naftaleno



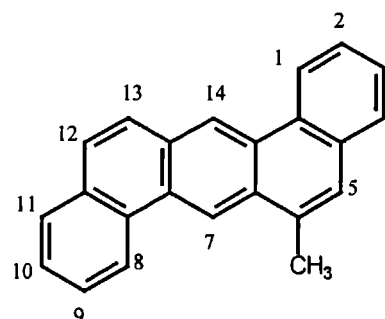
Antraceno

Figura 2: Numeración de naftaleno y antraceno

Para nombrar el compuesto con cuatro anillos bencénicos, se debe tener en cuenta que se ha agregado un anillo al antraceno, y en la ubicación *a* del antraceno. Así se obtiene: el benzo[*a*]antraceno. En el caso de ubicar dos anillos bencénicos en *a* y *h*, y un metilo: se obtiene 6-metil dibenz[*a,h*]antraceno. Observar en la figura 3 cómo se numeran los carbonos de este último compuesto según las reglas de IUPAC.



Benzo[*a*]antraceno



6-metil dibenz[*a,h*]antraceno

Figura 3: Agregado de anillos bencénicos y un grupo metilo al antraceno

En forma similar se puede analizar la nomenclatura del pireno y sus benzoderivados. Obsérvese la disposición espacial que, según las reglas de IUPAC, debe adoptarse al escribir la fórmula del benzo[*a*]pireno (Fig. 4). En la Tabla 1 se muestra la numeración de algunos PAH.

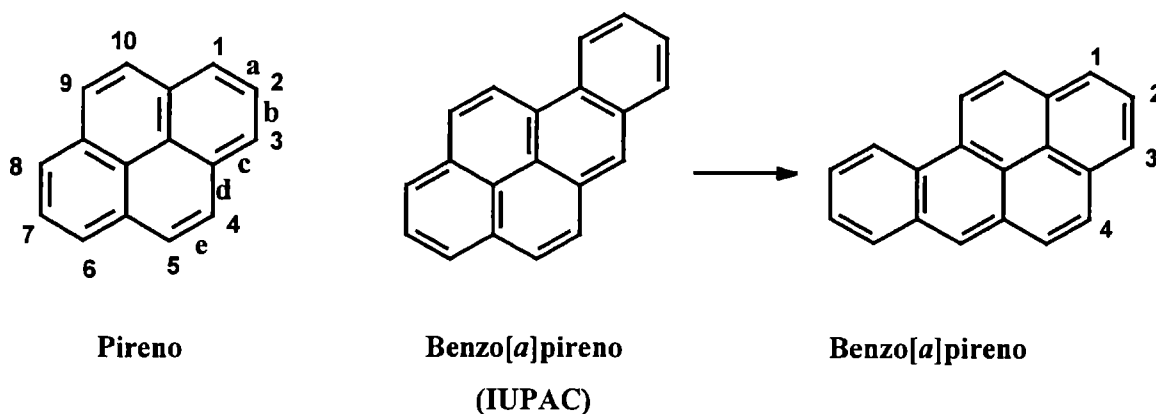

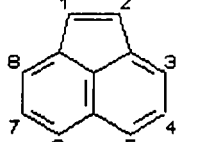
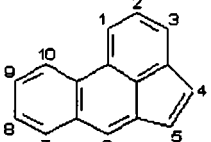
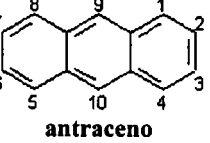
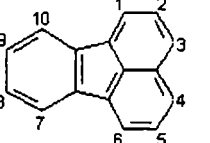
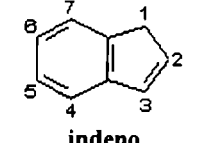
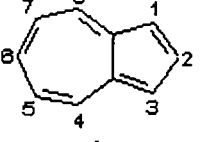
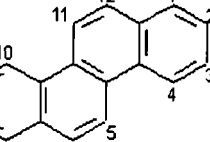
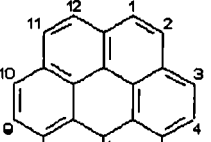
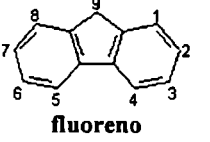
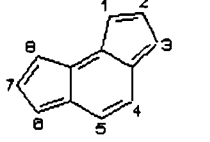
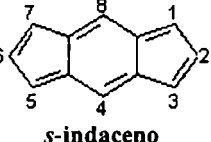
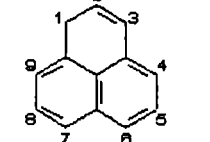
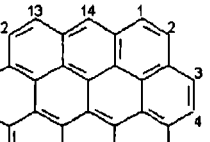
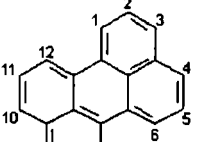
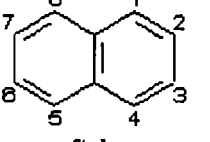
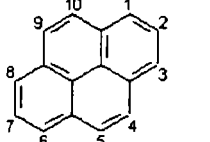
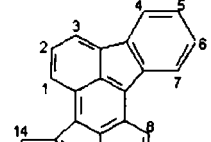
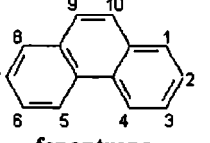
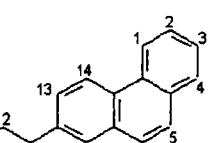
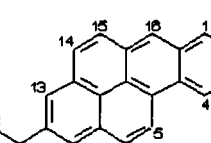


Figura 4: Agregado de un anillo bencénico al pireno

Existen sinónimos para los PAH, que se han compilado en una variedad de fuentes (Lee et al., 1981; Hites y Simonsick, 1987; Dias, 1987; Loening et al., 1990; *Aldrich*, 1992; *CAS 13th Collective Index*, 1999; WHO, 2003).

Se conoce también una guía del Instituto Nacional de Normas y Tecnología de EE.UU. (*National Institute of Standards and Technology*: NIST) para la identificación de las estructuras químicas y la nomenclatura de los 660 PAH comunes, y aquellos no tan comunes (Sander y Wise, 1997). La versión electrónica del índice de la estructura química (ois.nist.gov/pah) permite desplegar los nombres, las estructuras químicas, los números del Registro CAS (*Chemical Abstract Service*), pesos moleculares y el descriptor molecular. Se puede entrar a esta base de datos por el nombre y/o peso molecular del PAH. De cada registro de la estructura se pueden desplegar también las páginas de la publicación de la impresión original y pueden transmitirse las estructuras químicas como archivos de Windows o archivos de dibujo.mol. Esta base de datos es la más completa hasta la fecha.

Tabla 1. Numeración de algunos hidrocarburos policíclicos insaturados.

 <p>acenatrieno</p>	 <p>acenaftileno</p>	 <p>acefenantrileno</p>
 <p>antraceno</p>	 <p>fluoranteno</p>	 <p>indeno (isómero 1H)</p>
 <p>azuleno</p>	 <p>criseno</p>	 <p>coroneno</p>
 <p>fluoreno (isómero 9H)</p>	 <p>as-indaceno</p>	 <p>s-indaceno</p>
 <p>fenaleno (isómero 1H)</p>	 <p>ovaleno</p>	 <p>perileno</p>
 <p>naftaleno</p>	 <p>pireno</p>	 <p>rubiceno</p>
 <p>fenantreno</p>	 <p>piceno</p>	 <p>pirantreno</p>

Estructura de los hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los anillos en los PAH pueden estar pericondensados, o bien, catacondensados. Los PAH pericondensados (Tabla 2) son aquellos que presentan uniones entre más de dos anillos aromáticos, mientras que los PAH catacondensados (Tabla 3) solamente tienen fusiones entre dos anillos en toda su estructura.

Tabla 2. Estructura de los PAH pericondensados

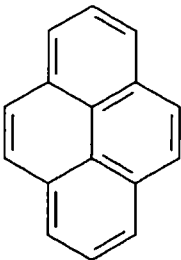
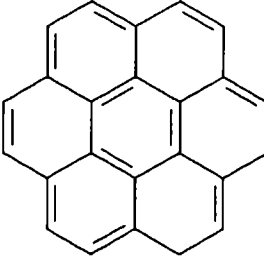
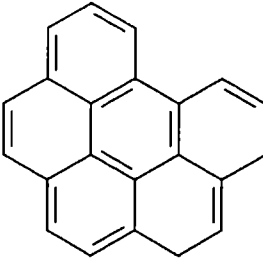
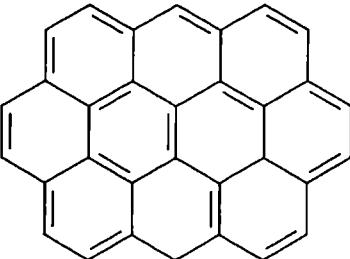
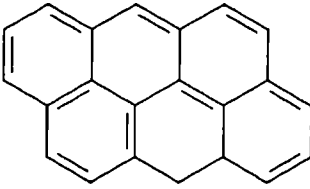
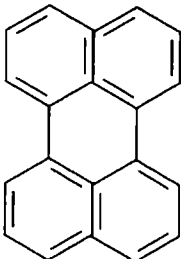
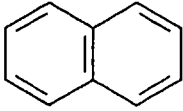
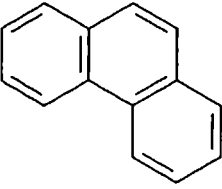
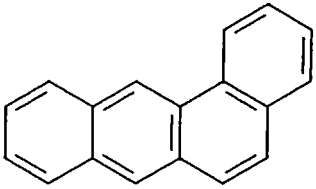
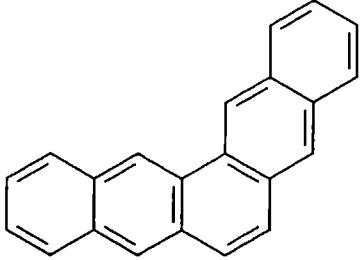
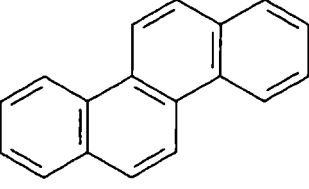
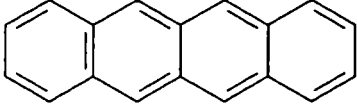
 <p style="text-align: center;">pireno</p>	 <p style="text-align: center;">coroneno</p>	 <p style="text-align: center;">benzo[<i>g,h,i</i>]perileno</p>
 <p style="text-align: center;">ovaleno</p>	 <p style="text-align: center;">antantreno</p>	 <p style="text-align: center;">perileno</p>

Tabla 3. Estructura de los PAH catacondensados

 <p style="text-align: center;">naftaleno</p>	 <p style="text-align: center;">fenantreno</p>	 <p style="text-align: center;">tetrafeno</p>
 <p style="text-align: center;">pentafeno</p>	 <p style="text-align: center;">criseno</p>	 <p style="text-align: center;">pentaceno</p>

Cuando se nombran a los PAH, se suelen mencionar otros parámetros concernientes al tamaño de la molécula del PAH en cuestión, entre los que se encuentran *el número F y la relación L/B*.

El *número F* es un descriptor del tamaño molecular que fuera propuesto hace varios años (Schabron et al., 1977) que corresponde a:

$$F = (\text{número de dobles enlaces}) + (\text{número de carbonos primarios y secundarios}) \\ - 0,5 \times (\text{número de anillos no-aromáticos})$$

Se encontró una alta correlación lineal entre $\log k'$ y el **número F** en cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa (RP-HPLC).

La relación **L/B** es un parámetro descriptivo de la forma de la molécula que ha sido usado en numerosos estudios de retención de los PAH tanto en cromatografía líquida como en gaseosa (Janini et al., 1976; Wise et al., 1981). Se conocen los valores de **L/B** para los PAH usuales, los cuales fueron calculados usando algoritmos basados en el método de Wise et al. (1981). En el caso de las moléculas planas como los PAH, **L** es la longitud de la molécula, mientras que **B** corresponde a su ancho (proviene del inglés *breadth*). En el caso de moléculas no planas, **L** es la máxima dimensión por el eje *x*, y **B** es la mínima dimensión por el eje *z* (espesor de la molécula).

Para los PAH planares, **L/B** se puede determinar a partir de la representación bidimensional de la molécula. Se utiliza un programa iterativo, ya que se va rotando la molécula y se calculan varios valores de **L/B** hasta obtener el máximo valor de **L/B**.

Dentro de la estructura de los PAH se encuentran las llamadas regiones de la molécula: **región L**, **región K** y **región en bahía** (Fig. 5). También se conoce la **región en fiordo** (Fig. 6).

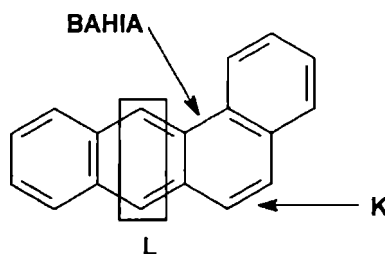


Figura 5: Regiones L, K y en bahía en benz[a]antraceno

En el caso de estructuras que poseen una región en bahía, ésta se ha formado por la disposición de tres anillos dando una distribución planar de cuatro carbonos en un hueco hexagonal. El benzo[*a*]antraceno (Fig. 5) y el benzo[*a*]pireno (Fig. 6) son ejemplos de estructuras de PAH con región en bahía. En las estructuras con una región en fiordo, se observan cuatro anillos con cinco carbonos en el hueco hexagonal. Un ejemplo es el dibenzo[*a,l*]pireno (Fig. 6).

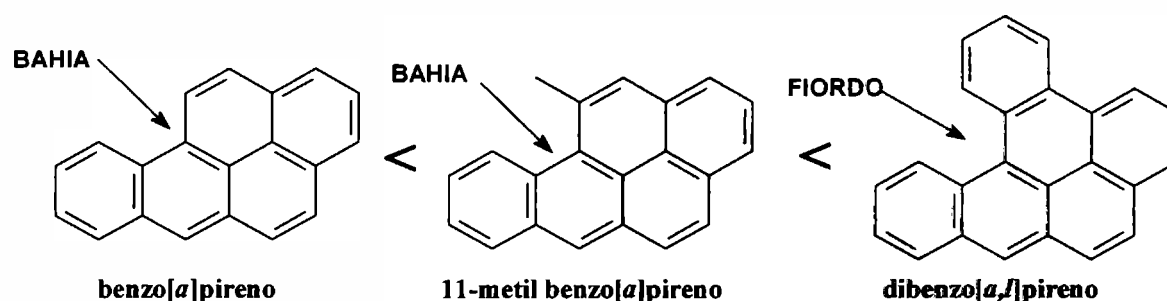


Figura 6: Estructuras de PAH que presentan región en bahía y en fiordo. Orden de carcinogenicidad

La región en bahía contribuye a la carcinogenicidad de un PAH (Fig. 6), frente a aquellos que no la poseen en su estructura. La presencia de un grupo metilo en la región en bahía refuerza la carcinogenicidad de benzo[*a*]pireno, criseno y benzo[*a*]antraceno.

La estructura del dibenz[*a,l*]pireno es concordante con el hecho de ser el hidrocarburo aromático policíclico más carcinogénico identificado hasta la fecha.

En cuanto a la estereoquímica, los PAH son moléculas orgánicas planas. En la Figura 7 se observa una representación espacial del coroneno ($C_{24}H_{12}$).

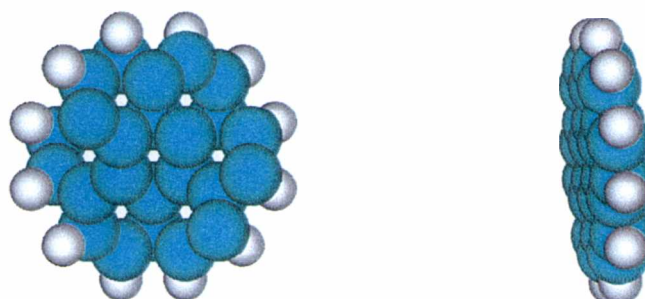


Figura 7: Estereoquímica del coroneno.

Los estudios de varias matrices importantes para el medio ambiente, como los efluentes de la combustión de carbón, los gases de escape de los vehículos con motor de combustión interna, los aceites lubricantes y el humo de cigarrillos, han mostrado que los PAH contenidos en estas mezclas son los principales responsables de su potencial carcinogénico (WHO, 1999; Wesp et al., 2000; US EPA, 2000). Estos hidrocarburos no son biosintetizados, se encuentran en el aire por combustión incompleta o en los petróleos exclusivamente, siendo los compuestos más tóxicos.

La razón de su presencia en los petróleos, es que en épocas prehistóricas, al avanzar los hielos, cubrieron las zonas boscosas, volcanes, movimientos sísmicos, etc. y fueron aprisionando a los árboles y restos animales. Los antiguos árboles fueron convertidos primero en trozos y luego se transformaron en moléculas, y éstas formaron otros compuestos que dieron lugar a lo que llamamos petróleo, o más correctamente petróleos.

Así se explica porque se debe hablar de los petróleos y no del petróleo, pues el origen depende de qué clase de árboles fueron destruidos dando lugar a estos petróleos.

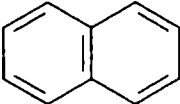
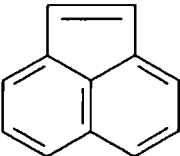
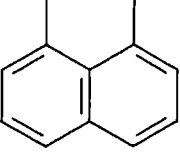
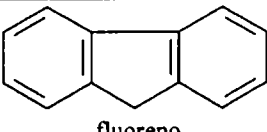
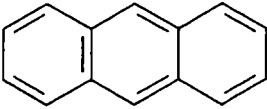
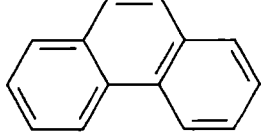
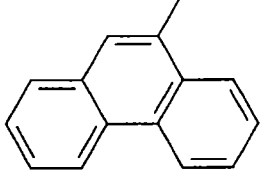
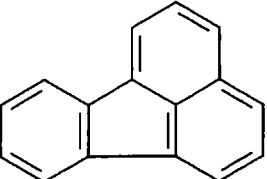
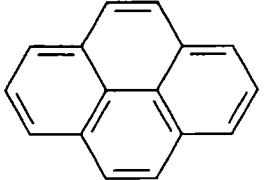
Estas diferencias entre petróleos se pueden comparar con las aguas, no es correcto hablar del agua del Océano Atlántico o del Océano Pacífico, sino de las aguas, porque el contenido de fitoplancton, zooplancton, sales, nutrientes, etc. varía con las zonas.

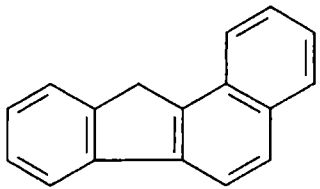
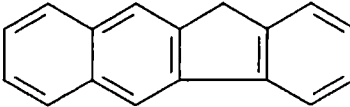
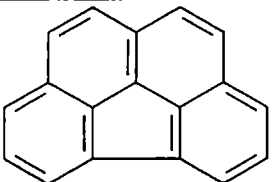
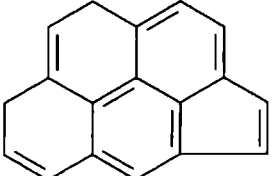
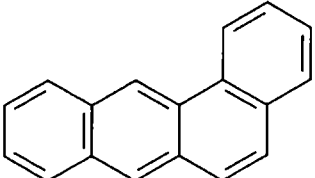
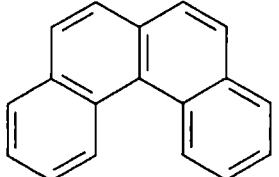
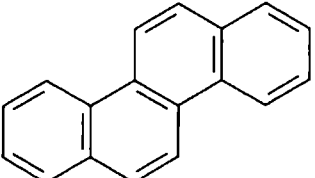
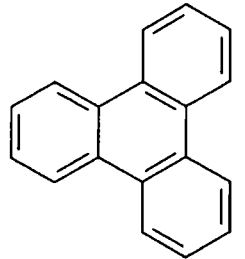
Los PAH se hallan en las aguas especialmente próximas a actividades humanas, por desechos industriales o derrames de petróleo, y también por caída de polvillo atmosférico que tiene PAH adheridos, producto de las actividades humanas, como ser autos, cigarrillos, fábricas, etc.

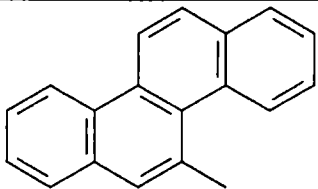
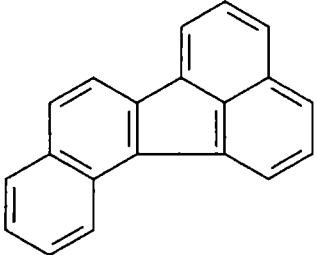
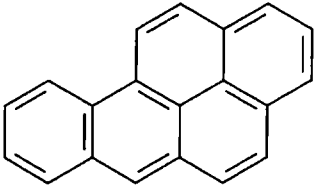
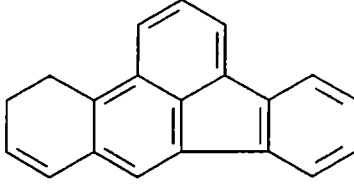
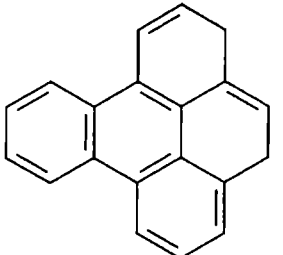
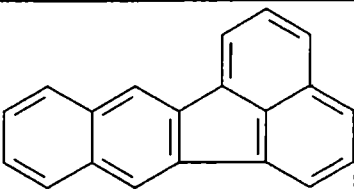
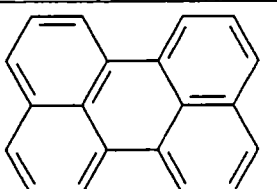
Los PAH se encuentran casi siempre en mezclas con distinta proporción y composición. Debido a que la composición de tales mezclas es compleja y varía de acuerdo con el proceso que las generó, no es posible cubrir todas las mezclas que contienen PAH en detalle en esta Tesis. Así, 33 compuestos individuales (31 PAH de origen y dos derivados alquílicos) fueron seleccionados para la evaluación en base a la disponibilidad de datos toxicológicos y/o exposición (Tabla 4).

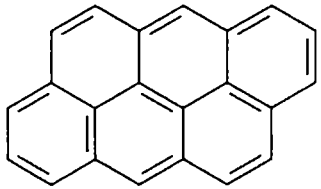
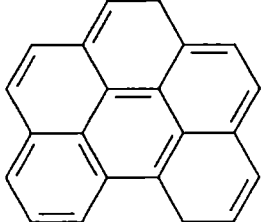
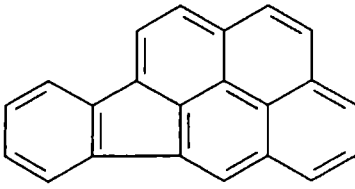
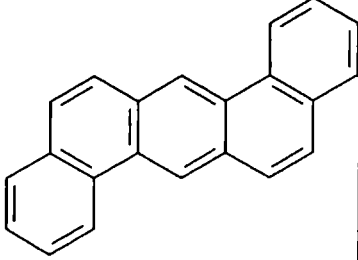
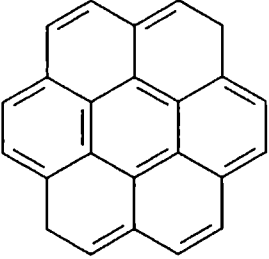
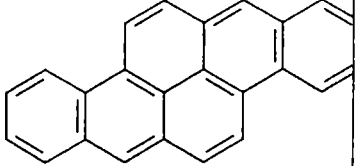
Se han publicado numerosos trabajos y revisiones sobre la presencia, distribución, y transformación de los PAH en el ambiente y sobre sus efectos ecotoxicológicos y toxicológicos (Takahashi et al., 1995; Scheepers et al., 2002).

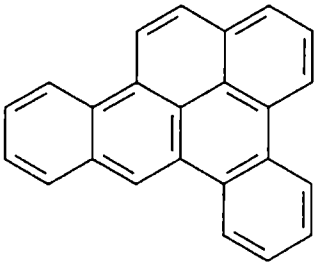
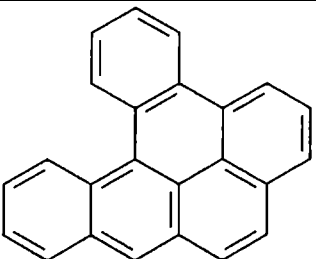
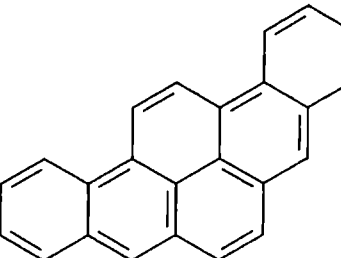
Tabla 4. Propiedades físicas de algunos PAH

Nro.	PM	Fórmula	FM	Pf. °C	Peb. °C	Pv Pa 25°C	Log Kow	Sol. H ₂ O µg/l 25°C
1	128,2	 naftaleno	C ₁₀ H ₈	81	217,9	10,4	3,4	3,17 10 ⁴
2	152,2	 acenaftileno	C ₁₂ H ₈	92-93		8,9 10 ⁻¹	4,07	
3	154,2	 acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	95	279	2,9 10 ⁻¹	3,92	3,93 10 ³
4	166,2	 fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	115- 116	295	8,0 10 ⁻²	4,18	1,98 10 ³
5	178,2	 antraceno	C ₁₄ H ₁₀	216,4	342	8,0 10 ⁻⁴	4,5	73
6	178,2	 fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	100,5	340	1,6 10 ⁻²	4,6	1,29 10 ³
7	192,3	 1-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	123	354		5,07	255
8	202,3	 fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	108,8	375	1,2 10 ⁻³	5,22	260
9	202,3	 pireno	C ₁₆ H ₁₀	150,4	393	6,0 10 ⁻⁴	5,18	135

10	216,3	 Benzo[a]fluoreno	C ₁₇ H ₁₂	189-190	398		5,32	45
11	216,3	 Benzo[b]fluoreno	C ₁₇ H ₁₂	213,5	401		5,75	2,0
12	226,3	 Benzo[ghi]fluoranteno	C ₁₈ H ₁₀	128,4	432			
13	226,3	 Ciclopenta[cd]pireno	C ₁₈ H ₁₀	170	439			
14	228,3	 Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	160,7	400	2,8 10 ⁻⁵	5,61	14
15	228,3	 Benzo[c]fenantreno	C ₁₈ H ₁₂	66,1				
16	228,3	 criseno	C ₁₈ H ₁₂	253,8	448	8,4 10 ⁻⁵	5,91	2,0
17	228,3	 trifenileno	C ₁₈ H ₁₂	199	425		5,45	43

18	242,3	 5-metilcriseno	C ₁₉ H ₁₄	117,1	458			62
19	252,3	 Benzo[j]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	165,4	480	2,0 10 ⁻⁶	6,12	2,5
20	252,3	 Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	178,1	496	7,3 10 ⁻⁷	6,5	3,8
21	252,3	 Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	168,3	481	6,7 10 ⁻⁵	6,12	1,2
22	252,3	 Benzo[e]pireno	C ₂₀ H ₁₂	178,7	493	7,4 10 ⁻⁷	6,44	5,07
23	252,3	 Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	215,7	480	1,3 10 ⁻⁸	6,84	0,76
24	252,3	 perileno	C ₂₀ H ₁₂	277,5	503		5,3	0,4

25	276,3	 antantreno	C ₂₂ H ₁₂	264	547			
26	276,3	 Benzo[<i>ghi</i>]perileno	C ₂₂ H ₁₂	278,3	545	1,4 10 ⁻⁸	7,10	0,26
27	276,3	 Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	C ₂₂ H ₁₂	163,6	536	1,3 10 ⁻⁸	6,58	62
28	278,4	 Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	266,6	524	1,3 10 ⁻⁸	6,50	0,5
29	300,4	 coroneno	C ₂₄ H ₁₂	439	525	2,0 10 ⁻¹⁰		5,4
30	302,4	 Dibenzo[<i>a,h</i>]pireno	C ₂₄ H ₁₄	317	596			

31	302,4	 Dibenzo[a,e]pireno	C ₂₄ H ₁₄	244,4	592			
32	302,4	 Dibenzo[a,l]pireno	C ₂₄ H ₁₄	162,4	595			
33	302,4	 Dibenzo[a,i]pireno	C ₂₄ H ₁₄	282	594	3,2 10 ⁻¹⁰	7,30	0,17

Propiedades físicas y químicas

Los PAH son los productos más tóxicos de los petróleos, se destacan el naftaleno, el antraceno, el fenantreno, el pireno, el fluoreno, el benzo[a]antraceno, el criseno y el benzo[a]pireno; este último, es el más estudiado por su alta capacidad cancerígena.

Las propiedades físicas y químicas de los PAH están muy determinadas por los sistemas conjugados de electrones- π , los cuales varían bastante regularmente con el número de anillos y peso molecular, dando lugar a un amplio rango de valores para cada parámetro dentro de toda la familia.

A temperatura ambiente, todos los PAH son sólidos. Dado que subliman con facilidad, se debe actuar con precaución al evaporarlos a sequedad, para no perderlos.

Las características generales comunes a esta familia son: altos puntos de fusión y de ebullición, baja presión de vapor y muy baja solubilidad en agua que tiende a disminuir al aumentar la masa molecular. Los PAH son solubles en un gran número de solventes orgánicos (International Agency for Research on Cancer, IARC, 1983; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1990; Lide, 1991) y son muy lipofílicos (WHO, 1998, 2003).

Las propiedades físicas y químicas relevantes para la evaluación toxicológica y ecotoxicológica de los PAH se resumen en la Tabla 4. Debe tenerse en cuenta que los valores para cualquier parámetro pueden derivarse de diferentes fuentes, con distintos métodos de medición o cálculo, tal que los valores individuales no pueden compararse directamente, a menos que se consulten las fuentes originales. En particular, las presiones de vapor informadas en literatura para un mismo PAH varían en varios órdenes de magnitud (Mackay y Shiu, 1981; Lane, 1989). También se observan variaciones en la solubilidad en agua informada para varios PAH, aunque las diferencias en los valores están generalmente dentro de un orden de magnitud (National Research Council Canada, 1983). Se realizaron estudios de naturaleza teórica para el cálculo de la hidrofobicidad de los PAH (Tueros et al., 2001).

Los puntos *flash* están disponibles sólo para tres compuestos con alto peso molecular (para naftaleno, 78,9°C por el método de recipiente abierto *-open cup method-* y 87,8°C por el método de recipiente cerrado *-closed cup method-*; antraceno, 121°C por el método de recipiente cerrado y fenantreno, 171°C por el método de recipiente abierto). Se dispuso de los límites de explosión sólo para el naftaleno (0,9-5,9 vol%) y antraceno (0,6 vol%) (Lewis, 1992). La densidad de vapor (aire=1) fue de 4,42 para el naftaleno (IARC, 1973), 5,32 para el acenafteno, 6,15 para antraceno (Lewis, 1992), 6,15 para fenantreno y 8,70 para benzo[*a*]pireno (National Institute for Occupational Safety and Health Administration, 1981).

La presión de vapor tiende a disminuir al aumentar el peso molecular, variando en la escala en más de 10 órdenes de magnitud (WHO, 1998, 2003). Esta característica afecta la adsorción de cada PAH individual en la materia particulada en la atmósfera y su retención sobre la materia particulada durante el muestreo sobre filtros (Thrane y Mikalsen, 1981). La presión de vapor aumenta marcadamente con la temperatura ambiente (Murray et al., 1974), lo cual adicionalmente afecta a los coeficientes de distribución entre las fases gaseosa y particulada (Lane, 1989).

Parámetros fisicoquímicos

- **Solubilidad en agua:** los PAH son compuestos hidrofóbicos con muy baja solubilidad en agua bajo condiciones ambientales: el máximo a temperatura ambiente es de 32 mg/litro para el naftaleno y el mínimo es de 5,4 µg/litro para el coroneno (Tabla 4).

- **Presión de vapor:** la presión de vapor de los PAH en condiciones ambientales es muy baja: el valor máximo a temperatura ambiente es de 10,4 Pa para el naftaleno y el mínimo calculado es de $3,2 \times 10^{-10}$ Pa para dibenzo[*a,i*]pireno.

- **Coefficiente de partición *n*-octanol/agua ($\log K_{ow}$):** la afinidad de los PAH por las fases orgánicas es mucho mayor que aquella por el agua. Los valores de $\log K_{ow}$ están en el rango de 3,40 para el naftaleno a 7,30 para el dibenzo[*a,i*]pireno, indicando que el potencial de bioacumulación es alto.

- **Coefficiente de partición carbono orgánico/agua ($\log K_{oc}$):** los valores de coeficientes de sorción de los PAH ($\log K_{oc}$) en la fracción orgánica de los sedimentos y suelos se encuentran en el rango de 2,38 para el naftaleno hasta 7,80 para el coroneno. Los valores altos indican que los PAH se sorben fuertemente en estas fracciones. La amplia variación en los resultados para los compuestos individuales se debe a la exposición muy larga, necesaria para alcanzar el estado estacionario o condiciones de equilibrio, que pueden conducir a la sobreestimación de los coeficientes de sorción; más aún, la degradación en la fase acuosa inferior puede conducir a la sobreestimación de los valores reales.

Reacciones

Los PAH son compuestos relativamente inertes químicamente. Pueden sufrir dos tipos de reacciones: sustitución electrofílica y adición. Las reacciones que son de interés con respecto a su destino en el ambiente y a las posibles fuentes de pérdida durante el muestreo atmosférico son: fotodescomposición y reacciones con óxidos de nitrógeno, ácido nítrico, óxidos de azufre, ácido sulfúrico, ozono y radicales hidroxilo. Las reacciones químicas y fotoquímicas de los PAH en la atmósfera fueron compiladas (Valerio et al., 1984; Lane, 1989; Atkinson et al., 1992; Sinks et al., 1997). En la Figura 8 se muestra un resumen de las mismas. Después de la fotodescomposición en presencia de aire y luz solar, se forma un número de productos oxidativos, incluyendo quinonas y endoperóxidos. Los PAH han demostrado experimentalmente que reaccionan con los óxidos de nitrógeno y el ácido nítrico para formar los nitroderivados de PAH (WHO, 2003), y reaccionan con los óxidos de azufre y el ácido sulfúrico (en solución) para formar ácidos sulfínicos y sulfónicos. Los PAH pueden también ser atacados por el ozono y radicales hidroxilo presentes en la atmósfera, la formación de nitro-PAH es particularmente importante debido a su impacto biológico y actividad mutagénica (IARC, 1984a, 1989a). En general, las reacciones mencionadas son de interés respecto al destino ambiental de los PAH, pero los resultados de los estudios experimentales son difíciles de interpretar debido a la complejidad de las interacciones que ocurren en las mezclas ambientales y la dificultad en eliminar artificios durante las determinaciones analíticas. Estas reacciones son también consideradas como responsables de las posibles pérdidas de los PAH durante el muestreo ambiental atmosférico.

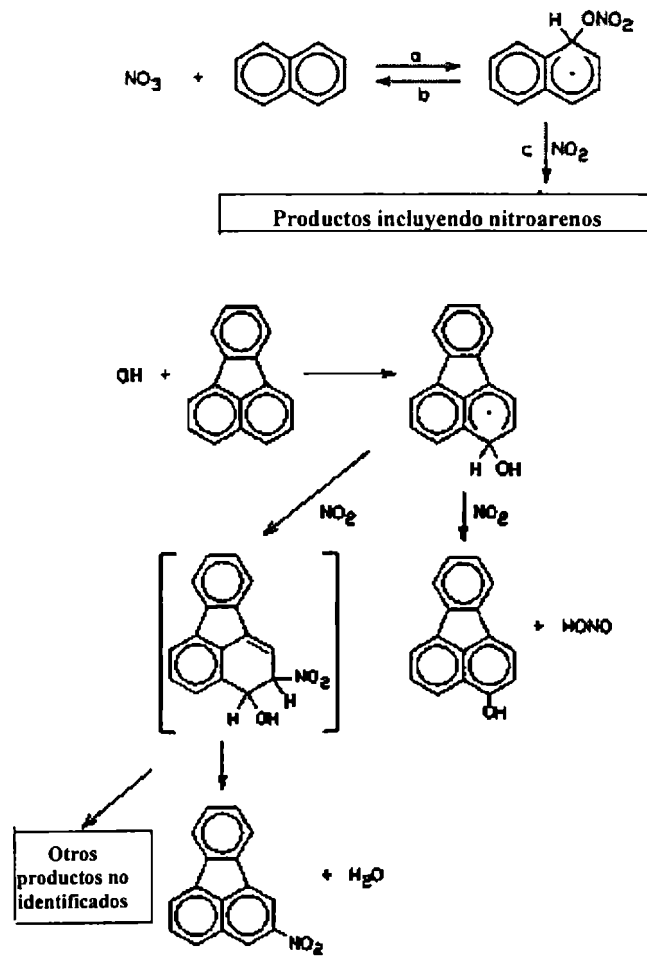


Figura 8: Reacciones de los PAH con compuestos nitrogenados presentes en la atmósfera

Los PAH forman epóxidos, dentro de los cuales los epóxidos con región en bahía han resultado ser los más reactivos (Fig. 9).

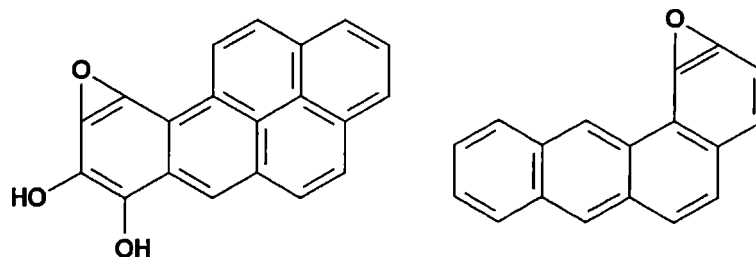


Figura 9: Epóxidos de los PAH con región en bahía

Se ha investigado el comportamiento de los PAH a temperaturas altas, en especial el mecanismo de formación e interconversión, en esas condiciones (WHO, 1998, 2003). Proporciona un valioso punto de vista sobre los aspectos ambientales de los procesos de combustión, la formación de fullerenos y la toxicología de los PAH. Un ejemplo es la formación de PAH ciclopenta-fusionado no alternado a partir de PAH etinil sustituido (Fig. 10)

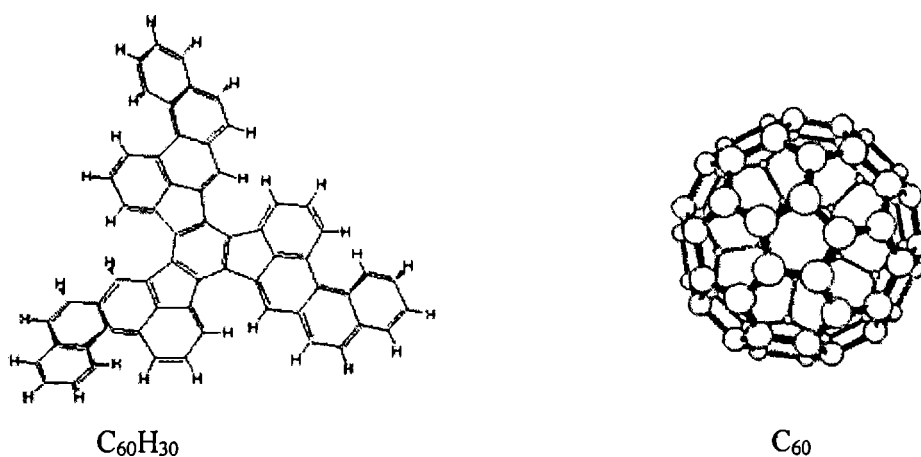


Figura 10: PAH de C_{60}

Formación de los PAH

Los PAH se forman por combustión incompleta de C,H a 500-800°C, como resultado de una serie de reacciones de condensación a altas temperaturas (Fig. 11).

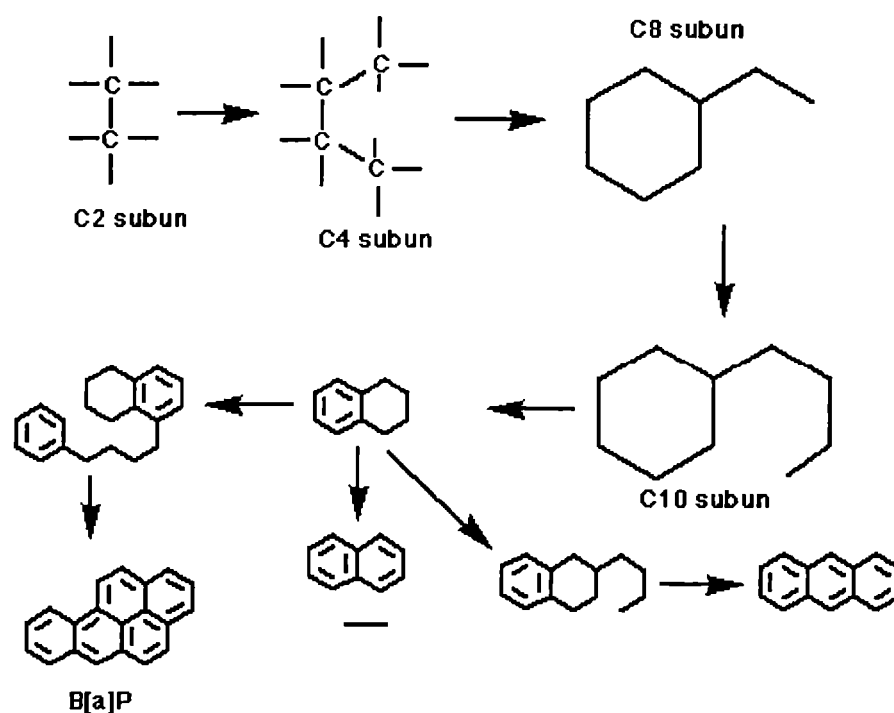


Figura 11: Formación de Benzo[a]pireno, naftaleno y antraceno

Fuentes de exposición humana y ambiental

Se tiene poca información sobre la producción y el procesado de los PAH, pero es probable que se liberen sólo cantidades pequeñas de PAH como resultado directo de estas actividades. Los PAH encontrados se usan principalmente como intermediarios en la producción de cloruro de polivinilo y plastificantes (naftaleno), pigmentos (acenafteno, pireno), tintes (antraceno, fluoranteno) y pesticidas (fenantreno) (WHO, 1998, 2003).

Las emisiones más grandes de PAH provienen de la combustión incompleta de materiales orgánicos durante los procesos industriales y otras actividades humanas, incluyendo:

- procesado del carbón, petróleo crudo y gas natural, incluyendo el coking del carbón, conversión del carbón, refinado del petróleo, y producción de negros de humo, creosota, alquitrán de hulla y bitumen;
- producción de aluminio, hierro y acero en plantas y fundiciones;
- calentamiento en plantas de energía y residenciales;
- combustión de residuos;
- tránsito de vehículos con motor de combustión interna;
- humo de cigarrillo, sahumeros, etc.

Los PAH, sobre todo los de masa molecular superior, que entran en el ambiente

vía la atmósfera son adsorbidos dentro de materia particulada (Ciccioli et al., 1995; Chow, 2001). La hidrósfera y la geósfera son afectadas en forma secundaria por depósitos en condiciones secas y húmedas. La madera conservada con creosota es otra fuente de liberación de PAH en la hidrósfera, y el depósito del desecho contaminado, como el lodo del alcantarillado y cenizas en suspensión, contribuyen a las emisiones de PAH en la geósfera (Bodzek y Janoszka, 1995; Bodzek et al., 1997). Los PAH se encuentran naturalmente en la turba, lignita, carbón y el petróleo crudo (IARC, 1984). La mayoría de los PAH en los carbones duros están muy limitados dentro de la estructura del carbón y no pueden lixivarse hacia el exterior (WHO, 1998).

La liberación de los PAH en el ambiente ha sido determinada mediante la identificación de un perfil característico de las concentraciones de PAH, pero esto ha sido posible en unos pocos casos. El benzo[*a*]pireno frecuentemente se ha usado como un indicador de PAH, sobre todo en los estudios más antiguos. Generalmente, las emisiones de PAH son sólo estimaciones basadas en los datos más o menos confiables y dan sólo una idea ligera de exposición (Atkinson y Arey, 1994).

Se ha estudiado la contaminación en la atmósfera urbana, en Barcelona (España) (Casellas et al., 1995), en Roma y Milán (Italia) (Cecinato et al., 1998) y en Noruega (Cecinato et al., 2000), entre otros (Feilberg et al., 2001).

El registro de la emisión de PAH desde 1990 hasta 2002 en Dinamarca (Fig. 12) incluye los siguientes compuestos: benzo[*a*]pireno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno e indeno[1,2,3-*cd*]pireno. Las fuentes más importantes de emisión de PAH resultaron ser la combustión de madera en el sector residencial y el transporte en rutas. La emisión creciente en los recientes años es debida al aumento de la combustión de madera en el sector residencial (Danmarks Miljøundersøgelser (DMU): *National Environmental Research Institute*, Dinamarca) (Fig. 12).

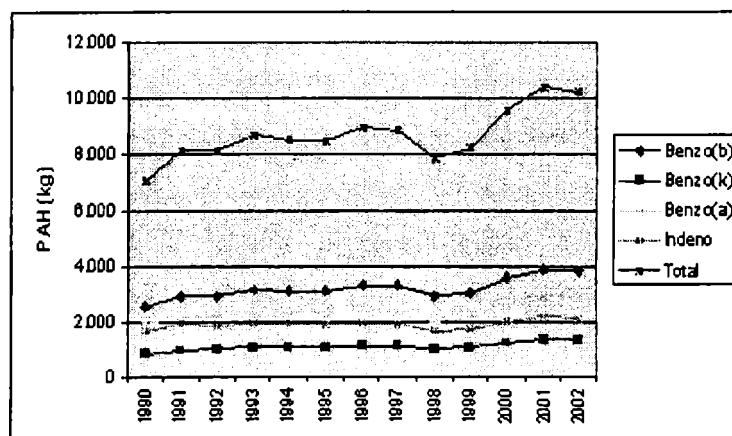


Figura 12: Emisión residencial de PAH 1990-2002

Las fuentes más importantes de PAH son las siguientes:

Coking de carbón: las emisiones de PAH transportadas por aire provenientes del coking de carbón en Alemania han disminuido significativamente durante los últimos 20 años como resultado de las mejoras técnicas de las plantas existentes, el cierre de plantas viejas, y la menor producción de coque (Topinka et al., 1998). Se registran situaciones similares en Europa, Japón y EE.UU. (Atkinson et al., 1988).

Producción de aluminio (principalmente ánodos especiales de carbón), *hierro y acero*, y los agentes ligantes que se usan en arena de molde en las fundiciones: hay poca información disponible.

Los niveles ocupacionales en industrias se indican en la Tabla 5.

Tabla 5. Niveles de concentración de PAH en distintas fábricas.

Compuestos	Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Acenaftileno	0,64 en refinería de petróleo a 135 en fábrica de aluminio
Antraceno	0,028 en refinería de petróleo a 405 en hornos de coque
Fluoranteno	0,08 en refinería a 2900 en hornos de coque
Naftaleno	0,22 en refinería a 2900 en hornos de coque
Pireno	0,11 en refinería y 233 en hornos de coque
Fenantreno	0,085 en refinería y 191 en hornos de coque
Criseno	0,18 en refinería y 191 en hornos de coque

Calefacción doméstica y residencial: Se emiten fenantreno, fluoranteno, pireno, y criseno como componentes mayores. Las emisiones de las estufas a leña son 25-1000 veces superiores a las de las estufas a carbón, y en las áreas donde el quemado de madera predomina para calentar las casas; la mayor proporción de PAH aerotransportado puede derivarse de esta fuente, sobre todo en invierno. Se asume así que la descarga de PAH durante la calefacción residencial es una fuente importante en países en desarrollo donde la biomasa es a menudo quemada en estufas relativamente simples (WHO, 1998).

En este caso se ve, que no sólo contaminan el medio ambiente, en ciertas empresas, sino también en las casas (Tabla 6) (Nardini et al., 1994).

Los alimentos que se consumen pueden estar contaminados por haber sido regados con agua contaminada, también puede ocurrir que los productos alimenticios estén expuestos en un mercado cerca de las zonas industrializadas.

También los alimentos pueden ser cocinados con aguas contaminadas, y también el ambiente de la casa puede ser contaminado por hornos, cigarrillos o parrilla con carbón y chimeneas.

Tabla 6. Contaminación en casas

Compuesto	Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Acenaftileno	2,5-180
Antraceno	1-270
Fluoranteno	300-2300
Naftaleno	500-900
Pireno	3,6-3,2
Benzopireno	0,04-370
Fenantreno	3-550
Criseno	0,6-110

Cocción: los PAH pueden emitirse durante la combustión incompleta de combustibles, del aceite de cocción y al cocinar los alimentos, hacer asado al carbón o a la leña, etc. (Berlincioni et al., 1995).

Vehículos con motor de combustión interna: Los compuestos principales liberados de los vehículos a nafta (gasolina) son fluoranteno y pireno, mientras que el naftaleno y acenafteno son abundantes en los escapes de vehículos diesel (Bagley et al., 1993). Aunque el ciclopenta[*cd*]pireno se emite en una proporción alta en los motores a gasolina, su concentración en los escapes diesel sólo está apenas por encima del límite de detección. Las cantidades emitidas (Bagley et al., 1996) dependen de la sustancia, el tipo de vehículo, las condiciones del motor, y las condiciones del ensayo. Los valores se encuentran desde unos nanogramos por kilómetro a >1000 mg/km. Las emisiones de PAH de los motores de los vehículos están muy reducidas por el agregado de dispositivos de conversor catalítico (Bagley et al., 1998).

Incendios forestales: En los países con grandes áreas forestales, los incendios pueden hacer una contribución importante a las emisiones de PAH.

Plantas de energía eléctrica a carbón: Los PAH que se liberan a la atmósfera de tales plantas consisten principalmente en compuestos con dos o tres anillos aromáticos. En las áreas contaminadas, la cantidad de PAH liberados al aire puede ser superior debido a los gases estancados.

Incineración de residuos: Las emisiones de PAH en gases estancados provenientes de esta fuente en varios países resultaron $< 10 \text{ mg/m}^3$ (WHO, 1998).

Usos de los PAH individuales

Los usos de los PAH producidos comercialmente son los siguientes (Collin y Höke, 1985; Franck y Stadelhofer, 1987; Griesbaum et al., 1989; Collin y Höke, 1991; WHO, 1998, 2003):

Naftaleno: uso principal: producción de anhídrido ftálico (intermediario de los plastificantes de cloruro de polivinilo); también, producción de azo colorantes, agentes tensioactivos y dispersantes, taninos, carbaril (insecticida), solventes de alquilnaftaleno (para papel de copia sin carbón) y uso sin procesado como un fumigante (repelente de polillas).

Acenafteno: uso principal: producción de anhídrido naftálico (intermediario para pigmentos); también, para acenaftileno (intermediario para las resinas).

Fluoreno: producción de fluorenona (agente oxidante suave).

Antraceno: uso principal: producción de antraquinona (intermediario para colorantes); también, uso sin procesado como un centellador (para la detección de radiación de alta energía).

Fenantreno: uso principal: producción de fenantrenquinona (intermediario para pesticidas). también, para ácido difénico (intermediario para resinas).

Fluoranteno: producción de colorantes fluorescentes y colorantes a la tina.

Pireno: producción de colorantes (pigmentos de perinona).

Factores de conversión

Las concentraciones atmosféricas de los PAH se expresan usualmente en microgramos o nanogramos por metro cúbico. A 25°C y $101,3 \text{ kPa}$, los factores de conversión para un compuesto con un dado peso molecular relativo se obtienen de la siguiente manera:

$$\text{ppb} = \mu\text{g/m}^3 \times 24,45/\text{peso molecular relativo}$$

$$\mu\text{g/m}^3 = \text{ppb} \times \text{peso molecular relativo}/24,45$$

Por ejemplo, para benzo[a]pireno: $1 \text{ ppb} = 10,3 \mu\text{g/m}^3$ y $1 \mu\text{g/m}^3 = 0,0969 \text{ ppb}$.

Transporte, distribución y transformación en el medio ambiente

Varios procesos de distribución y de transformación determinan el destino de los PAH individuales y de sus mezclas.

Los más importantes procesos de distribución son: partición entre el agua y el aire, entre agua y sedimento, y entre agua y biota. En fase gaseosa, los PAH, y particularmente aquellos de mayor peso molecular, son principalmente adsorbidos en la materia particulada, y alcanzan la hidrósfera y geósfera por depósitos secos y húmedos (Atkinson y Arey, 1994). Se volatilizan poco a partir de las fases acuosas debido a sus bajas constantes de la ley de Henry. Los valores de $\log K_{oc}$ indican fuerte adsorción a la materia orgánica de suelos, tal que no ocurre usualmente migración. Los valores de $\log K_{ow}$ indican alta bioacumulación.

Como los PAH son hidrofóbicos con baja solubilidad en agua, su afinidad por la fase acuosa es muy baja; sin embargo, a pesar del hecho que la mayoría de los PAH son liberados al ambiente vía la atmósfera, también se encuentran concentraciones considerables en la hidrósfera debido a las bajas constantes de la ley de Henry (rango a 25°C: 0,14 kPa para el coroneno a $4,31 \cdot 10^{-6}$ kPa para el dibenzo[*a,i*]pireno). Como la afinidad de los PAH por la fase orgánica es mayor que por el agua, sus coeficientes de partición entre un solvente orgánico, como el *n*-octanol, y el agua son altos. Su afinidad por las fracciones orgánicas en sedimento, suelo y biota también es alta, y en consecuencia, los PAH se acumulan en los organismos, en el agua (Karcher et al., 1991), en los sedimentos y en los alimentos. En *Daphnia*, en caracoles y en los moluscos, la acumulación de PAH proveniente del agua se correlaciona positivamente con el coeficiente de partición en *n*-octanol/agua (K_{ow}) (Mitchelmore et al., 1998 a,b). En peces y algas que pueden metabolizar PAH, sin embargo, no se correlacionan las concentraciones internas de los diferentes PAH con el valor de K_{ow} (Mitchelmore y Chipman, 1998).

La biomagnificación (aumento en la concentración de una sustancia en los animales en niveles tróficos sucesivos de cadenas alimentarias) de los PAH no se ha observado en los sistemas acuáticos y no se esperaría que ocurriera, porque la mayoría de los organismos tienen una alta biotransformación potencial para los PAH. Los organismos de niveles tróficos superiores en las cadenas alimenticias muestran la más alta biotransformación potencial.

Los PAH son degradados por fotodegradación, biodegradación por microorganismos y metabolismo en la biota superior. Aunque la última ruta de transformación es de importancia menor para el destino global de los PAH en el ambiente, es una ruta importante para la biota, ya que pueden formarse metabolitos carcinogénicos (IARC, 1987). Como los PAH son químicamente relativamente estables, sin grupos reactivos, la hidrólisis no juega papel alguno en su degradación.

En general, los PAH son biodegradados bajo condiciones aeróbicas, la velocidad de biodegradación disminuye drásticamente con el número de anillos aromáticos. Bajo condiciones anaeróbicas, la degradación es mucho más lenta.

Los factores de bioconcentración medidos en fase acuosa varían ampliamente según la técnica usada. Se obtienen valores altos para algunas algas, crustáceos y moluscos, pero los de peces son mucho más bajos debido a la rápida biotransformación. Los factores de bioacumulación para los organismos acuáticos y terrestres en sedimentos y suelos son generalmente muy bajos, probablemente debido a la fuerte adsorción de los PAH en la materia orgánica de suelos y sedimentos, resultando en una baja biodisponibilidad (WHO, 1998).

Se ha estudiado intensamente la fotodegradación de los PAH en el aire y en el agua. El proceso más importante de degradación en ambos medios es la fotólisis indirecta, bajo la influencia de radicales como $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_3$ y $\cdot\text{NO}_3$. Las constantes medidas de velocidad de degradación varían ampliamente según la técnica usada (WHO, 1998, 2003).

Bajo las condiciones de laboratorio, la vida media de la reacción de los PAH con los radicales $\cdot\text{OH}$ transportados por el aire es de alrededor de un día, mientras que las reacciones con $\cdot\text{NO}_3$ y $\cdot\text{O}_3$ generalmente tienen constantes de velocidad muchas más bajas. La adsorción de PAH de alto peso molecular sobre las partículas carbonosas en el ambiente debería estabilizar la reacción con los radicales $\cdot\text{OH}$. La reacción de fotooxidación de los PAH con dos a cuatro anillos aromáticos, en fase vapor, con $\cdot\text{NO}_3$ da derivados nitrados ($\text{O}_2\text{N-PAH}$) (WHO, 2003), los cuales son mutágenos conocidos. La fotooxidación de algunos PAH en agua parece ser más rápida que en el aire.

De acuerdo a los cálculos con modelos, en base a parámetros fisicoquímicos y de degradación, los PAH con cuatro o más anillos aromáticos persisten en el ambiente.

Transporte y distribución entre los medios

Parámetros fisicoquímicos que determinan el transporte y la distribución en el ambiente

El transporte y la distribución de cada PAH en el ambiente depende de sus propiedades fisicoquímicas: solubilidad en agua, presión de vapor, coeficiente de partición *n*-octanol/agua ($\log K_{ow}$) y coeficiente de partición carbono orgánico/agua ($\log K_{oc}$).

Distribución y transporte en fase gaseosa

Los PAH son emitidos principalmente a la atmósfera, donde pueden ser tanto transportados en fase vapor, como adsorbidos en la materia particulada (Cecinato et al., 1999). La distribución entre el aire y la materia particulada, bajo condiciones atmosféricas normales, depende de la lipofilicidad, presión de vapor y solubilidad en agua de la sustancia. Generalmente, los PAH con pocos (dos o cuatro) anillos aromáticos se encuentran en la fase vapor y son adsorbidos, mientras que los PAH que consisten en más anillos aromáticos existen principalmente en el estado adsorbido (Hoff y Chan, 1987; McVeety y Hites, 1988; Baker y Eisenreich, 1990; WHO, 1998, 2003). Los PAH son usualmente adsorbidos en las partículas, como cenizas voladoras y hollín, que son emitidos durante la combustión.

Los PAH son ubicuos en el ambiente, probablemente porque son distribuidos a grandes distancias sin degradación significativa (Lunde, 1976; De Wiest, 1978; Bjorseth y Olufsen, 1983; McVeety y Hites, 1988), por ejemplo: desde el Reino Unido (Dimashki et al., 1996) y el continente europeo hasta Noruega y Suecia durante el invierno (Bjorseth y Lunde, 1979; Cecinato et al., 2000). Las velocidades de lavado de arrastre (*washout rates*) calculadas a partir de mediciones bajo lluvia y nieve en el área norte del Lago Superior de EE. UU., durante un año, demostraron que los PAH transportados por el aire adsorbidos en la materia particulada resultan en un depósito húmedo efectivo, mientras que los PAH gaseosos son removidos sólo en menor grado (Mc Veety y Hites, 1988). En la Tabla 7 se muestra la contaminación del suelo por PAH provocada por la caída de nieve en distintas zonas de Europa.

Tabla 7. Contaminación de PAH provocada por la caída de la nieve ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Compuestos	1	2	3	4
Acenaftileno			10-13	
Antraceno			13-28	379
Benzopireno	29	30	23-77	54-502
Criseno		8,2		

1 Baviera (Alemania); 2 Hannover (Alemania); 3 Noruega;
4 Suecia (La nieve, arrastra muchos más PAH que la lluvia).

Volatilización

La constante de la ley de Henry da una estimación aproximada de la velocidad del equilibrio de distribución de las concentraciones en aire y agua, pero no puede predecirse la velocidad a la cual los compuestos químicos son transportados entre el agua y el aire. Las

constantes de los PAH son muy bajas, como hemos visto anteriormente. Las velocidades de remoción y volatilización de los PAH dependen fuertemente de las condiciones ambientales, tales como la profundidad y velocidad del flujo del agua y la velocidad del viento. Aunque los PAH son liberados al ambiente principalmente en el aire, se encontraron concentraciones considerablemente mayores en muestras acuosas debido a la baja presión de vapor y a las bajas constantes de la ley de Henry de los PAH.

Se encontró que la vida media de la volatilización para el naftaleno fue experimentalmente de 6,3 horas, mientras que el valor calculado fue de 2,1 horas (Klöpffer et al., 1982). Los cálculos basados en el coeficiente de partición aire/agua medido para el agua de río de 1 m de profundidad con una velocidad del agua de 0,5 m/s y una velocidad del viento de 1 m/s dio una vida media de volatilización de 16 horas para el naftaleno (Southworth, 1979). El naftaleno fue volatilizado a partir del suelo en un 30% después de 48 hs, con una pérdida despreciable de los PAH de tres o más anillos (Park et al., 1990).

Adsorción en suelos y sedimentos

Los PAH son adsorbidos fuertemente en la fracción orgánica de suelos y sedimentos (Spitzer, 1993). Algunos PAH pueden ser degradados biológicamente en la capa aeróbica del suelo, pero este proceso es lento, porque la sorción de la fracción de carbono orgánico del suelo reduce la biodisponibilidad (Niederer, 1998). Por la misma razón, el lixiviado de los PAH de la capa superficial del suelo en el agua subterránea se considera despreciable, aunque en algunos casos se han informado concentraciones detectables (Nielsen et al., 1997).

Bioacumulación

La capacidad de una sustancia de bioconcentrarse en organismos de la fase acuosa se expresa como el factor de bioconcentración. Para sustancias como los PAH, con altos coeficientes de partición *n*-octanol/agua, son necesarias largas exposiciones para alcanzar condiciones de equilibrio, tal que los resultados obtenidos en condiciones de no equilibrio pueden resultar en subestimaciones del factor de bioconcentración. La bioacumulación puede también variar con la capacidad metabólica del organismo (WHO, 1998, 1999, 2003).

La bioconcentración puede también calcularse como la relación entre las velocidades de captación (k_1) y de depuración (k_2). Este método tiene la ventaja que se pueden usar exposiciones relativamente cortas. Por consiguiente se prefiere para los PAH, ya que es muy difícil mantener una concentración constante de compuestos como el

benzo[*a*]pireno (Office of Environmental Health Hazard Assessment, 1994; Collins et al., 1998), por un largo período.

Teniendo en cuenta las características químicas de cada PAH y su variación y biodegradación según su peso molecular, distintas organizaciones internacionales han establecido qué PAH deben ser analizados según la matriz en estudio; a modo de ejemplo, ver Tabla 8.

Tabla 8. Algunos PAH requeridos o recomendados para su determinación por varias autoridades

Compuesto	WHO/EEC ^a agua potable	US EPA ^b agua de	European ^c Aluminium Association	Italia ^d aire	Noruega ^e	
					Salud	Ambiente
Acenafteno		x				
Acenaftileno		x				
Antraceno		x	x			x
Antantreno					x	x
Benz[<i>a</i>]antraceno		x	x	x	x	x
Benzo[<i>a</i>]fluoreno			x			
Benzo[<i>a</i>]pireno	x		x	x	x	x
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	x	x	x	x	x	x
Benzo[<i>b</i>]fluoreno			x			
Benzo[<i>c</i>]fenantreno					x	x
Benzo[<i>e</i>]pireno			x			
Benzo[<i>ghi</i>]perileno	x	x	x			x
Benzo[<i>j</i>]fluoranteno		x		x	x	x
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	x	x	x	x	x	x
Criseno		x	x		x	x
Ciclopenta[<i>cd</i>]pireno					x	x
Dibenzo[<i>a, e</i>]pireno			x		x	x
Dibenz[<i>a, h</i>]antraceno		x	x	x	x	x
Dibenzo[<i>a, h</i>]pireno			x		x	x
Dibenzo[<i>a, i</i>]pireno			x		x	x
Dibenzo[<i>a, l</i>]pireno					x	x
Fluoranteno	x	x	x		x	
Fluoreno		x				
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	x	x	x	x	x	x
Naftaleno		x			x	
Fenantreno		x	x		x	
Pireno		x	x		x	
Trifenileno			x			

^aRecomendado por Organización Mundial de la Salud (WHO, 1971) y requerido por una directiva de Comunidad Económica Europea (EEC, 1980). ^bRequerido por US EPA (1984a) para el análisis del agua de desecho municipal e industrial. ^cRecomendado por la *European Aluminium Association, Environmental Health and Safety Secretariat* (1990). ^dRecomendado por la *Italian National Advisory Toxicological Committee* para estudios relacionados con la salud (Menichini, 1992b). ^eRecomendado por el Taller Internacional sobre PAH (State Pollution Control Authority and Norwegian Food Control Authority, 1992) para estudios de salud y de ambiente.

La Sociedad Europea del Aluminio (European Aluminium Association, 1990) recomendó 19 PAH para ser determinados en todas las muestras de operaciones en la industria del aluminio. La lista se basa en la composición de PAH de emisiones provenientes de fundiciones de aluminio, la clasificación IARC de carcinogenicidad y listas oficiales existentes. El Comité Italiano Toxicológico de Asesoramiento Nacional (*Italian National Advisory Toxicological Committee*; Menichini, 1992b) recomendó la inclusión de la determinación de siete PAH en investigaciones relacionadas con la salud en base a su "probable" o "posible" carcinogenicidad hacia humanos (IARC, 1987) y su presencia en el ambiente. Un Taller Internacional (International Workshop: State Pollution Control Authority and Norwegian Control Authority, 1992) sobre PAH recomendó que 15 PAH carcinogénicos fueran determinados en estudios de salud y otros seis PAH abundantes en estudios de medio ambiente.

Recientemente, se realizó un estudio teórico cuantitativo de estructura-actividad sobre la actividad carcinogénica de los PAH metilados (Marino et al., 2002) en base a los descriptores topológicos moleculares derivados de las matrices de distancia y los pesos de correlación optimizados de invariantes gráficas locales. Las ecuaciones de regresión multilínea permitieron a los autores predecir correctamente la actividad carcinogénica de un grupo de compuestos, y además por comparación con resultados de otros estudios teóricos el método demostró un comportamiento muy satisfactorio.

Presencia natural

En algunas áreas geográficas, los incendios forestales y los volcanes son las fuentes naturales de los PAH en el ambiente (Baek et al., 1991; Seidel et al., 2002). En Canadá, alrededor de 2000 toneladas de los PAH transportados por aire por año son atribuidos a incendios forestales naturales (Environment Canada, 1994). En base a las muestras de los volcanes, Initsky et al. (1977) estimaron que la liberación mundial de benzo[*a*]pireno a partir de esta fuente era de 1,2-14 t/año.

La mayoría de los PAH en el carbón están fuertemente unidos a la estructura y no pueden ser eliminados, y las concentraciones totales de los PAH tienden a ser mayores en el carbón duro que en los carbones suaves, como lignita y carbón marrón. Los compuestos aromáticos representan el 15-25% del carbono en el carbón. Los PAH identificados incluyen benz[*a*]antraceno, benzo[*a*]pireno, benzo[*e*]pireno, perileno y fenantreno (Neff, 1979; Anderson et al., 1986). La Tabla 9 muestra los contenidos de PAH en diferentes petróleos crudos, tales como los derivados a partir de la conversión de carbón o a partir de esquisto (WHO, 1998, 2003).

Se describieron dos minerales raros de PAH: la curtisita fluorescente amarillo-verdosa a partir de las aberturas superficiales de las cascadas en Skagg Springs, California, EE.UU., idrialita de mena de mercurio bituminoso en Idria, Yugoslavia, de los cuales los dos componentes principales son criseno y dibenz[*a,h*]antraceno. Se supone que estos minerales han sido formados por la pirólisis del material orgánico a profundidades por debajo de aquella en la que se genera el petróleo (West et al., 1986).

Tabla 9. Contenido de PAH provenientes de diversas fuentes.

Compuesto	Contenido de PAH (mg/kg) en el aceite crudo de		
	Carbón ^a	Petróleo	Esquisto
Acenafteno	1700/1800	147-348	147-903
Antraceno	4100	204-321	231-986
Antantreno	Vestigios/< 800	NI	0,3
Benz[<i>a</i>]antraceno	Vestigios/< 2200	1-7	1
Benzo[<i>a</i>]fluoreno	2100/2500	11-22	53
Benzo[<i>a</i>]pireno	< 500/< 1200	0,1-4	3-192
Benzo[<i>b</i>]fluoreno	< 1500/3400	≤ 13	140
Benzo[<i>c</i>]fenantreno	<600/< 2200	NI	NI
Benzo[<i>e</i>]pireno	< 1200/1300	0,5-29	1-19
Benzo[fluorenos] ^b	< 500/< 1300	23	NI
Benzo[<i>ghi</i>]fluoranteno	3200	NI	NI
Benzo[<i>ghi</i>]perileno	4300/6600	ND-8	1- ND-55
Criseno	< 1500/2500	7-26	3-52
Coroneno	NI	0,2	NI
Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	NI	0,4-0,7	1-5
Fluoranteno	< 1900/< 3700	2-326	6-400
Fluoreno	5300/9900	106-220	104-381
1-Metilfenantreno	< 1200/< 5100	> 21	NI
Naftaleno	100/2800	402-900	203-1390
Perileno	Vestigios/< 600	6-31	0,3-68
Fenantreno	12 000/20 400	> 129-322	221-842
Pireno	14 200/35 000	2-216	18-421
Trifenileno	NI	3/13	0,5

De: Guerin et al. (1978), Weaver y Gibson (1979), Grimmer et al. (1983a), Sporstol et al. (1983), IARC (1985, 1989b). Los rangos representan por lo menos tres valores; NI: no informado; ND: no detectado. ^a Dos aceites crudos de la conversión del carbón; mediciones únicas ^b No se especifican los isómeros.

Propiedades espectrales

Se han realizado estudios espectroscópicos de todo tipo con los PAH. Sin embargo, se presta especial atención a los espectros UV e IR (Karcher et al., 1991), en desmedro de los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (EM) que son los que dan mayor información estructural y los más relevantes desde el punto de vista de la química orgánica.

El mayor interés por los espectros UV (Salama y Allamandola, 1991a,b; Du et al., 1993; Romanini et al., 1999) e IR ha surgido desde la astrofísica (Allamandola et al., 1985, 1989; Witteborn et al., 1989; Bregman et al., 1993; Salama, 1999), dado que los PAH son los responsables de las bandas infrarrojas "no identificadas" ("*unidentified*" *infrared bands*, UIRs) (Allamandola et al., 1999) y se cree que los PAH o cationes de PAH son también los mejores candidatos para las bandas interestelares difusas ("*diffuse interstellar bands*", DIB). Las temperaturas altas presentes conducen a este tipo de moléculas. Se ha analizado la presencia interestelar de los PAH y de carbón en las partículas de polvo interestelar y en los meteoritos (Allamandola et al., 1987).

Se estudiaron los espectros UV/Visible de los PAH: del catión naftaleno (Salama y Allamandola, 1991a), del perileno aislado de matrices de neón, argón y nitrógeno (Joblin et al., 1999), del catión fenantreno y su 1-metil derivado (Salama et al., 1994), y la fluorescencia fotoinducida del catión perileno en las matrices de neón y argón (Joblin et al., 1995). También se estudió la irradiación UV de los PAH en los hielos (Bernstein et al., 1999).

Se estudiaron espectros IR de combinaciones de PAH (Allamandola et al., 1999), de PAH sustituidos (Langhoff et al., 1998), PAH conteniendo 2 a 4 anillos (Hudgins y Sandford, 1998a) y conteniendo 5 o más anillos (Hudgins y Sandford, 1998b), de fluoranteno y de benzofluorantenos (Hudgins y Sandford, 1998c), de PAH perdeuterados: naftaleno, fenantreno, criseno y pireno (Hudgins et al., 1994; Bauschlicher et al., 1997).

Respecto a las bandas Infrarrojas no identificadas (UIRs) y los PAH, el descubrimiento de una emisión IR característica inesperada proveniente de dos nebulosas planetarias por Gillett, Forrest y Merrill en 1973 marcó el comienzo de un capítulo excitante de la astrofísica moderna. Estos autores reconocieron que esta banda cercana a 885 cm^{-1} ($11,3\text{ }\mu\text{m}$) estaba asociada con el polvo interestelar y que su identificación podría ser un punto de vista importante sobre la formación y evolución del polvo a través de las últimas etapas del ciclo de vida estelar. Es más, esta característica no podría asociarse con granos de grafito, que se había pensado por largo tiempo que era producido en las intensas salidas circunestelares de las estrellas tipo tardías, ricas en carbono. Las observaciones pioneras subsiguientes demostraron que ésta era simplemente una parte de un espectro, ahora bien conocido de propiedades, emitido por una amplia variedad de objetos astronómicos muy diferentes.

Este espectro - llamado Bandas Infrarrojas No identificadas porque en el momento de su descubrimiento era desconocido el material en el que se originaban - se caracteriza por los rasgos dominantes cerca de 3030 , 1610 , 1280 , 1150 y 890 cm^{-1} ($3,3$; $6,2$; $7,7$; $8,6$ y $11,2\text{ }\mu\text{m}$; Fig. 13) así como varias bandas menores y continuas subyacentes. La emisión más brillante se observa de las regiones polvorientas expuestas a la intensa radiación ultravioleta.

Sorprendentemente, la edad e historia del material parecen ser relativamente no importantes. Se observan espectros similares a los de emisión de objetos que extienden el ciclo de vida de la materia en el medio interestelar (*interstellar medium: ISM*) - desde objetos con sólo unos mil años de edad (eyección de estrella tardía de carbono y pantallas planetarias de nebulosas) a aquellos con millones de años de edad (regiones H II, nebulosa de reflexión e ISM difuso). El entender la fuente de este fenómeno inesperado se ha vuelto un problema importante en la astrofísica.

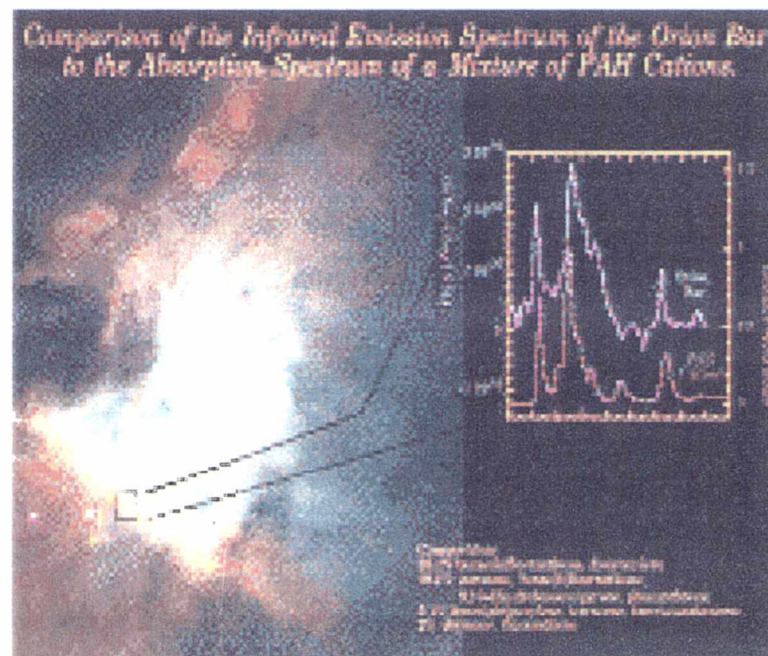


Figura 13: Espectro infrarrojo de una nebulosa comparado con el de una mezcla de PAH

La idea que gana aceptación ahora -que los PAH calentados, en fase gaseosa, son los portadores de bandas- se presentó hace una década. Esta atribución se basa en varias evidencias circunstanciales. Primero, la emisión interestelar es principalmente no-térmica. La naturaleza discontinua (espectro en bandas), la proporción característica/*continuum* típicamente grande y la asociación con la radiación ultravioleta indicarían que la emisión es debida a la fluorescencia infrarroja proveniente de moléculas de la fase gaseosa excitadas por la absorción de fotones ultravioletas y visibles más que por emisión térmica a partir de un material sólido. Segundo, las observaciones cuidadosas de las nebulosas planetarias han permitido establecer que la fracción de la energía infrarroja total, se correlaciona estrechamente con la cantidad de carbono disponible, indicando que los portadores moleculares en fase gaseosa son ricos en carbono. Tercero, dado que los portadores ricos en

carbono deben sobrevivir bajo condiciones muy adversas, tienen que ser también muy estables. Finalmente, aunque hay variaciones en las intensidades relativas de las bandas, las características se correlacionan, implicando que es responsable una sola clase de especies químicas. Por supuesto que, cualquier compuesto propuesto debe tener un espectro IR consistente con las posiciones e intensidades de estas bandas. Las bandas obtenidas hasta el momento son consistentes con las correspondientes a los PAH. La Figura 13 contiene un ejemplo de comparación entre la emisión infrarroja de la Barra de Orion (indicada en la imagen) y el espectro de una mezcla de PAH medido en el laboratorio.

De acuerdo a lo visto en este Capítulo, los PAH son compuestos omnipresentes, que se pueden encontrar desde la cocina hogareña hasta el espacio interestelar.

CAPÍTULO 2

FUENTES DE ENERGÍA

FUENTES DE ENERGÍA

Introducción

La utilización de la energía influye prácticamente en todos los medios. La carrera energética emprendida para satisfacer las necesidades industriales ha conducido al desarrollo económico; el acceso a nuevas formas de energía ha constituido la clave para mejorar la calidad de vida de los habitantes de este planeta. Sin embargo, esta carrera energética ha originado al mismo tiempo un elevado costo ambiental: pérdidas de petróleo, erosión del suelo por procesos de minería, contaminación acuática y atmosférica y amenaza de calentamiento global debido a la acumulación de CO₂ (que no puede ser balanceado por la fotosíntesis) y otros gases con efecto invernadero. Un suministro de energía constante, barato y en expansión entra muy frecuentemente en conflicto con el medio ambiente.

El *desarrollo sustentable* se basa en la premisa que la velocidad de utilización de la naturaleza por parte del hombre, debe permitir su regeneración. El desarrollo sustentable implica el mantenimiento de los recursos para futuras generaciones.

El concepto engloba multitud de acepciones: *Extracción forestal* sustentable, referida a la extracción de madera a una velocidad que posibilite la regeneración de los bosques; *Agricultura sustentable* que permita la obtención de alimento suficiente sin originar un deterioro en la capacidad del suelo y en la biodiversidad del hábitat natural.

Un gran número de compañías han adoptado la filosofía basada en el desarrollo sustentable protegiendo el medio ambiente mediante la adopción de acciones que van más allá de los requerimientos legales. Como por ejemplo, las restricciones de emisiones, el empleo de sustancias que respetan el medio (o sea, la *química verde*) y el novedoso campo de la *Industria Ecológica*, entre otros.

La utilización de la energía plantea graves problemas en cuanto a la consecución de un desarrollo sustentable. La quema de los depósitos terrestres de petróleo, gas y carbón es claramente una práctica contraria al desarrollo sustentable. ¿Es perjudicial el empleo de combustibles fósiles? Después de todo, es una forma barata y abundante de energía y que además permite obtener productos derivados muy útiles (plásticos, en general polímeros sintéticos, etc). La razón más importante para disminuir su empleo es que elevan la concentración de CO₂, producto final del proceso de combustión. Sin embargo, ese efecto podría eliminarse mediante la captación del CO₂ en suelos y océanos.

En cualquier caso los combustibles fósiles no son una fuente inagotable de energía; su duración en el tiempo depende de las políticas energéticas. Para sustituir este tipo de energía se han planteado otras alternativas, como la fisión nuclear (requiere mejoras en

seguridad), fusión (técnicamente posible) y/o energías renovables (su aprovechamiento a gran escala resulta difícil y costoso).

Fuentes de suministro energético

¿Cuáles son nuestras fuentes de energía externa? Actualmente nuestra dependencia de los combustibles fósiles -petróleo, gas y carbón- es enorme. Hace siglo y medio dependíamos casi exclusivamente de la madera como combustible, posteriormente y durante la revolución industrial, la madera fue sustituida por el carbón. En los últimos cincuenta años y en la actualidad, las fuentes dominantes de energía son el gas y el petróleo. Esto es sólo una fase más de nuestra historia, ya que los combustibles fósiles se agotarán y darán paso a otras formas de energía. Después de los combustibles fósiles la mayor fuente de energía es la nuclear. Sólo un pequeño porcentaje del consumo energético total se basa en la energía hidroeléctrica, aunque adquiere especial importancia en zonas con elevado número de pantanos y embalses. En muy pocos sitios, la energía geotérmica y eólica contribuye de forma significativa al consumo. El aporte de la energía solar, a pesar de la amplia distribución de instalaciones, es aún en la actualidad muy pequeña.

Al comparar las fuentes de energía utilizadas en países desarrollados y aquellos en vías de desarrollo se encuentra que en el caso de los segundos: 1) su consumo energético es menor, aunque su velocidad de crecimiento energético aumenta considerablemente y llegará a sobrepasar en breve a los países desarrollados, y 2) generan una mayor cantidad de biomasa -madera, desechos agrícolas- que los países desarrollados. Sin embargo, y al igual que ocurrió en los países industrializados, se ha incrementado su dependencia del petróleo y carbón. Los depósitos de combustibles fósiles no están uniformemente distribuidos en el planeta.

La mayoría de los yacimientos petrolíferos se encuentran en Medio Oriente. La mayor parte del crudo empleado por los países industrializados se importa de esa zona, lo que la convierte en un área de gran importancia geopolítica. La distribución de gas y carbón es más homogénea.

¿Cuáles son las expectativas futuras en relación con la energía?. Existen muchos tipos de las denominadas "energías renovables": eólica, hidroeléctrica, solar. Algunas de las cuales se están aplicando en pequeña escala y cada vez surgen nuevos avances. La energía geotérmica, que fluye desde el núcleo terrestre, tiene un papel muy limitado. La fisión nuclear, mediante el aprovechamiento de la energía almacenada en el núcleo de uranio, puede ampliar nuestras posibilidades energéticas siempre y cuando se subsanen los problemas relacionados con seguridad, proliferación y eliminación de residuos. La fusión nuclear, aún en las primeras etapas de desarrollo, se presenta como una nueva fuente inagotable de energía

procedente de la fusión de átomos de hidrógeno, la misma energía que mantiene al sol. Sólo es necesario resolver el difícil problema de las elevadas temperaturas de trabajo requeridas: millones de grados.

Al agotarse los yacimientos de crudo cercanos a la superficie terrestre, la explotación de yacimientos en depósitos profundos y en los océanos resulta menos rentable. Si el consumo del crudo continúa aumentando, la duración de las reservas de petróleo no será superior a unas cuantas décadas. El carbón es el combustible más abundante, con unas reservas estimadas de siglos. Sin embargo, es menos versátil y no puede reemplazar fácilmente al petróleo. ¿Qué haremos cuando no exista petróleo disponible a costo razonable?

Actualmente esta pregunta no constituye motivo de alarma, ya que existen otras preocupaciones más acuciantes relacionadas con los combustibles fósiles. La quema de combustibles fósiles ha provocado un incremento del CO₂ atmosférico y ha contribuido al calentamiento global. La combustión del petróleo y gasolina origina episodios de lluvia ácida y contaminación local y regional. La eliminación de contaminantes en áreas urbanas de EE.UU., como Los Ángeles, ha conducido a modificaciones en el diseño de los autos y a variaciones en la formulación de las gasolinas. El Departamento de Recursos del Aire de California, en su mandato de 1990, indicó que entre las ventas globales de autos se estableciera un mínimo de ventas de vehículos de "emisión cero" (ZEVs). Solamente los vehículos eléctricos, cumplen el requisito de vehículos de emisión cero. Sin embargo, se permite la venta de vehículos con emisión cero parcial, es decir vehículos con celda de emisión de combustibles o híbridos, movidos por una combinación de motor eléctrico y combustión interna. Lo que está claro es que existe una relación causa-efecto entre el empleo de combustibles fósiles en los vehículos a motor y la contaminación atmosférica.

COMBUSTIBLES FÓSILES

Ciclo del carbono

Existe un equilibrio entre los procesos fotosintéticos y de respiración; el ciclo del carbono es un sistema cerrado que conecta el CO₂ atmosférico con los compuestos orgánicos de los organismos biológicos. Solamente una mínima fracción de la materia orgánica y vegetal, estimada inferior a 1 parte por 10.000, reacciona con el oxígeno atmosférico. A lo largo de milenios esta pequeña fracción ha ido incorporando una elevada cantidad de compuestos de carbono. Parte del carbono procedente de estos procesos de combustión quedó enterrado bajo la superficie terrestre, sometido a elevadas presiones y temperaturas. Como resultado de estos procesos se originaron las sustancias que utilizamos en la actualidad como combustibles:

carbón, petróleo y gas. Se puede decir que estamos viviendo de las reservas que se produjeron en tiempos muy lejanos. La cantidad de energía disponible actual a partir de combustibles fósiles está estimada en $5,3 \times 10^{19}$ kJ.

ORIGEN DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES

Los depósitos de petróleo y gas natural tienen origen terrestre y marino. El origen terrestre es debido a los árboles prehistóricos destruidos por diversos cambios climáticos. Estos fueron cubiertos y prensados por sedimentos, rocas, lava, etc., lo que los sometió a muy altas presiones y destrucción hasta el orden molecular, las moléculas se reordenaron y dieron origen a lo llamamos los petroleos. En los océanos, la producción estimada de carbono por procesos fotosintéticos es de 25 a 50 millones de toneladas. La mayoría vuelve a la atmósfera en forma de CO₂, pero una pequeña fracción se deposita donde no penetra el oxígeno. Estos restos biológicos se recubren de partículas areniscas y arcillosas originando un manto compacto de composición orgánica e inorgánica. Las bacterias anaeróbicas provocan la degradación de la materia orgánica, eliminándose en el proceso la mayor parte del oxígeno y nitrógeno. Las moléculas más resistentes a la degradación son los *hidrocarburos con estructura lipídica*; los hidrocarburos encontrados en el petróleo tienen una estructura y una distribución de número de carbonos similar a los lípidos de los organismos vivos. La importancia de las bacterias en el proceso de degradación se pone de manifiesto en que en todos los depósitos de petróleo aparecen derivados del hidrocarburo hopano (triterpeno pentacíclico; C₃₀H₅₂), el mismo componente que aparece en las membranas bacterianas.

A medida que los sedimentos se van enterrando a mayor profundidad, la presión y la temperatura a la que están sometidos se eleva. La actividad bacteriana decrece y se produce una reorganización de las reacciones. Como consecuencia de estos procesos, se elimina una cantidad de metano e hidrocarburos livianos, que se acumulan en bolsas bajo la cubierta impermeable de las rocas. El petróleo se origina a partir de los compuestos orgánicos pesados remanentes, que migran en forma de emulsión acuosa. El agua de la emulsión desaparece al compactarse los sedimentos, quedando el petróleo atrapado en los poros de las rocas, como se muestra en la Figura 14.

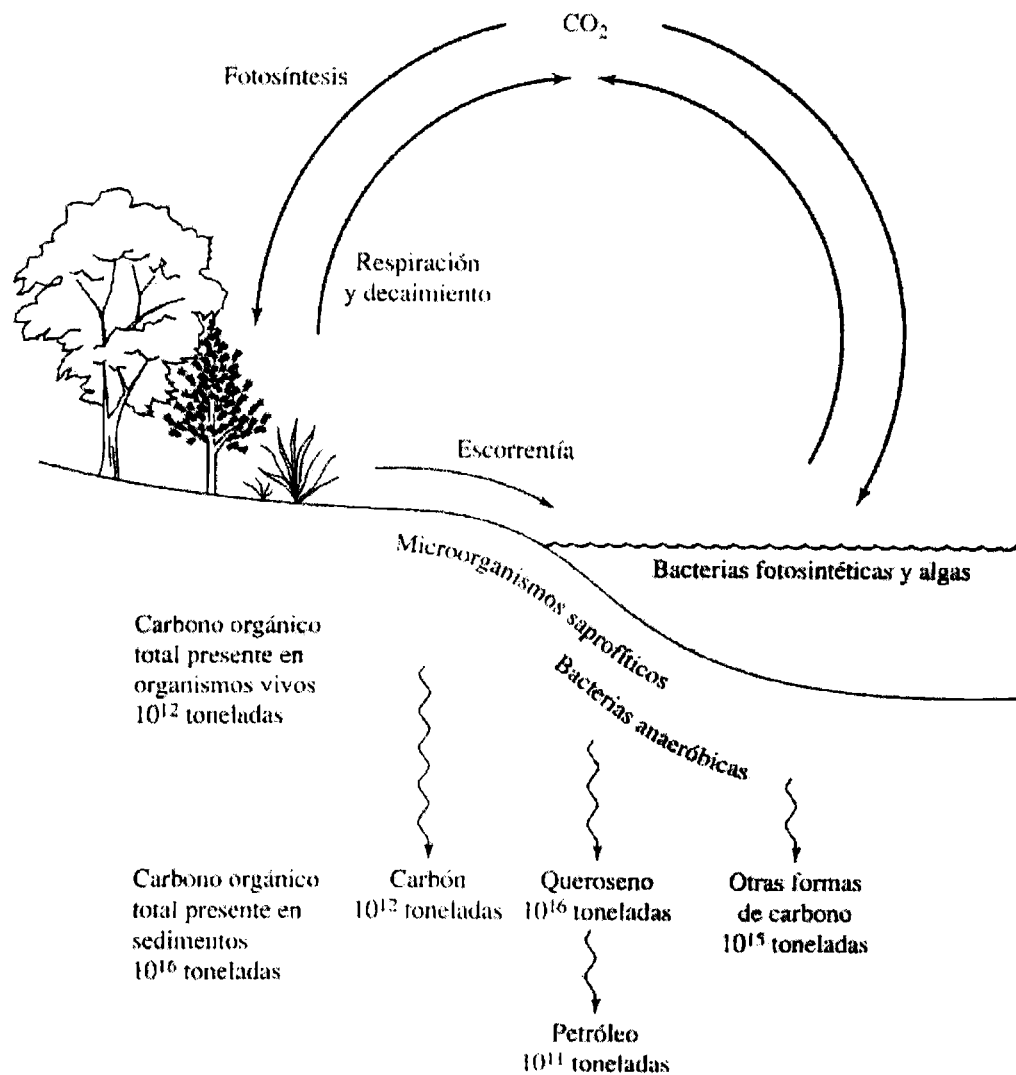


Figura 14: Ciclo del carbono

El proceso de formación de gas y petróleo transcurre durante millones de años. Sin embargo, el tiempo necesario para disminuir sus reservas es solamente de siglo y medio.

En lo que respecta al metano, este gas producido por descomposición microbiana de la materia orgánica del sedimento, se encuentra almacenado en las profundidades marinas en grandes cantidades, como un *hidrato* denominado *clatrato*. Las moléculas de metano se rodean de moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno, originando un compuesto sólido y estable a baja presión y temperatura. Estos hidratos se encuentran en los sedimentos oceánicos, a profundidades mayores a 300 m. La cantidad de metano presente en estos depósitos es enorme y encierra un potencial energético que representa el doble de la totalidad de los depósitos terrestres de gas, carbón y petróleo.

En la actualidad, no se conocen procedimientos que permitan la extracción de ese metano, pues se requeriría tomar muchas precauciones, ya que el escape accidental de cantidades elevadas de metano originaría un potente efecto invernadero en la atmósfera.

A diferencia del petróleo y del gas natural, el carbón tiene un origen terrestre. Los depósitos de carbón son los restos de materia vegetal de hace 250 millones de años, durante los períodos de clima templado. Las plantas leñosas están constituidas principalmente por lignina y celulosa. Mientras que las bacterias aeróbicas oxidan rápidamente la celulosa (hidrato de carbono) a CO_2 y agua, la lignina (polímero tridimensional con anillos bencénicos; Fig. 15) es más resistente a esta acción bacteriana. En la lignina, las unidades estructurales son alcoholes como el coniferílico en las coníferas y el sinapílico en los árboles de hoja caduca.

En las zonas pantanosas la lignina se acumula y compacta bajo el agua originando la turba. A través de los tiempos geológicos, las capas de turba sufrieron procesos metamórficos hasta convertirse en carbón. Las modificaciones de la corteza terrestre fueron paulatinamente enterrando estos depósitos, sometiéndolos, durante períodos prolongados a elevadas presiones y temperaturas. Bajo estas condiciones, la lignina fue perdiendo sus átomos de oxígeno mediante la eliminación progresiva de agua y CO_2 , y la formación de nuevos enlaces entre anillos aromáticos originó el carbón, un material duro, negro y rico en carbono. Si prosigue este proceso metamórfico se obtendrá grafito, una forma alotrópica del carbono, pero en la que los átomos de carbono se disponen en láminas de anillos bencénicos condensados. En casos muy particulares, se obtiene diamante.

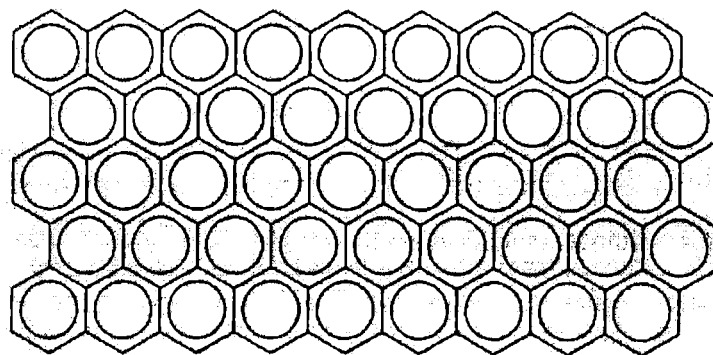
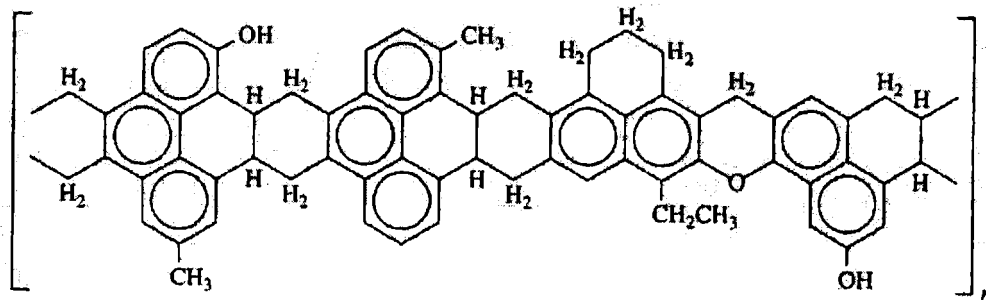
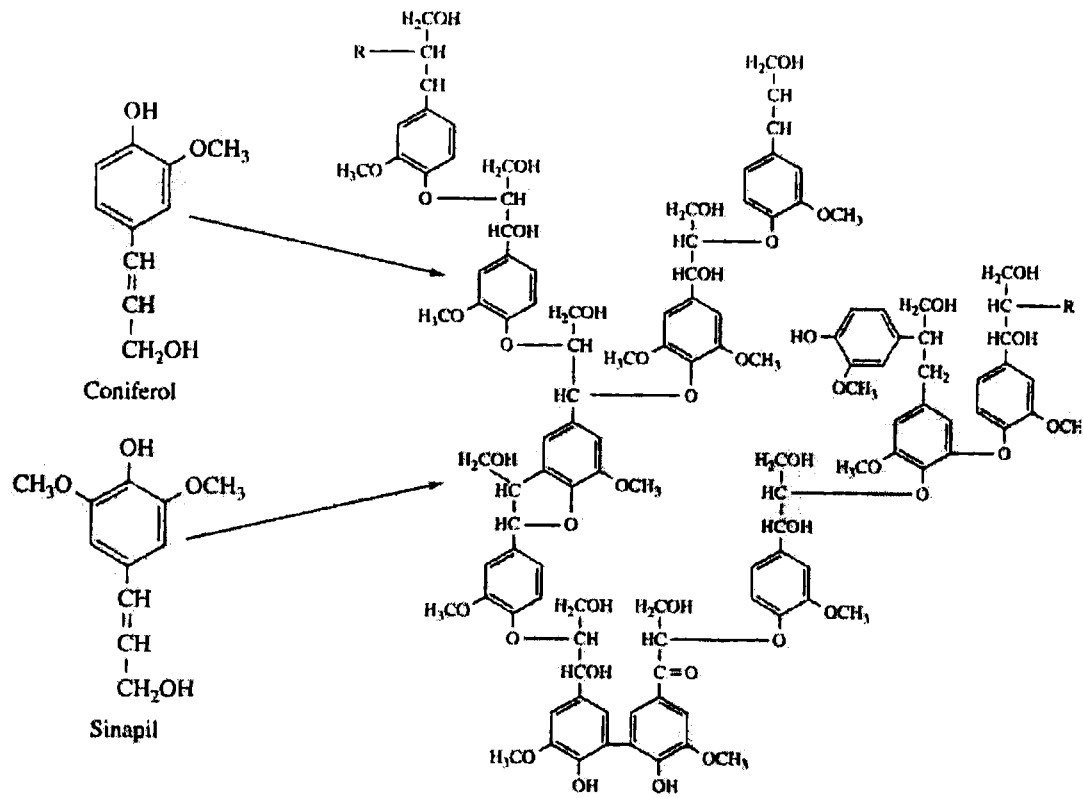


Figura 15: Formación de carbón a partir de alcohol coniferílico y sinapílico

PETRÓLEO

Puede decirse que la industria del petróleo se inició en EE.UU. en el año 1858 al organizarse una compañía con el fin de perforar pozos para extraer crudo ("aceite mineral"), materia que hasta entonces solamente se había recogido de la superficie donde rezuma por filtración. Al año siguiente, el pozo perforado por Drake en Titusville (Pensilvania), a una profundidad de 20 m, producía 15 barriles diarios de petróleo. A partir de este insignificante comienzo se desarrolla la industria del petróleo.

El **gas natural** (o gas de tierra) y el **petróleo**, probablemente formados por descomposición de materiales orgánicos de origen marino, se encuentran en bolsones en los estratos superiores de la tierra aprisionados por una estructura superior pétrea (del latín, *petra*, piedra, y *oleum* aceite). Cuando un pozo se abre perforando esa especie de tapadera, durante algún tiempo el petróleo es forzado a salir a la superficie merced a la presión del gas y una vez que se acaba dicha presión se continúa extrayendo el petróleo mediante bombeo. Según sale del pozo, el gas natural está formado en su mayor parte por metano y sus homólogos gaseosos, pero arrastra también cantidades importantes de los hidrocarburos C5-C7, que normalmente son líquidos y que constituyen componentes valiosos de la **nafta o gasolina**. Por ello, el gas crudo se procesa para recuperar tal material, llamado *gasolina natural*, lo que se consigue mediante compresión suficiente para eliminar los componentes menos volátiles, o bien haciendo pasar el gas a través de torres de absorción con petróleo y recuperando la gasolina natural por destilación. La **gasolina natural** representa aproximadamente un 10% del total de la gasolina producida. Indiscutiblemente esta gasolina es más volátil que la procedente de refinerías, a la cual se añade con objeto de aumentar su presión de vapor. El gas natural que queda como residuo se utiliza para producir **negro de humo** o se conduce por gasoductos adecuados hacia áreas industriales donde se consume como combustible.

Composición y refinado del petróleo

El **petróleo** es un aceite viscoso, de color pardo oscuro o verdoso, que se refina en la proximidad de los campos petroleros, si hay mano de obra y facilidades de transporte disponibles, o bien se envía por buques tanque o por oleoductos a refinerías estratégicamente situadas (Fig. 16).

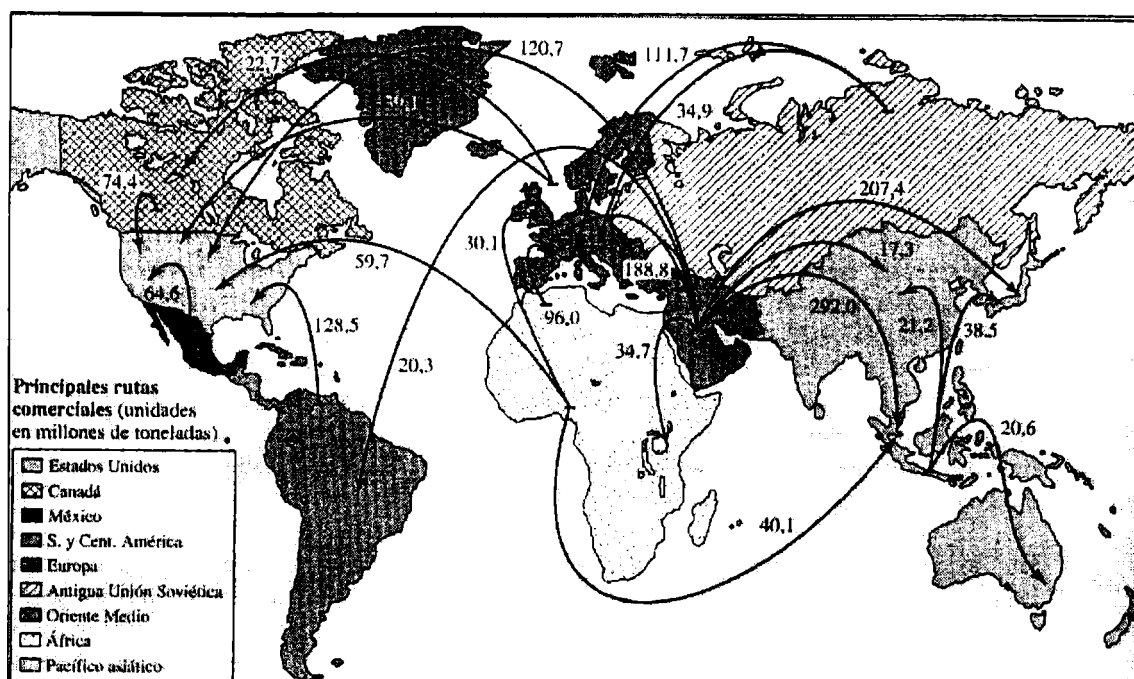


Figura 16: Rutas comerciales del petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos. Unidos a compuestos orgánicos, aparecen en su composición pequeñas cantidades de azufre (hasta un 10%), oxígeno (hasta un 5%) y nitrógeno (hasta un 1%). Además, elementos como V, Ni, Fe, Al, Na, Ca, Cu y U se encuentran presentes a nivel de trazas. La mayoría de los hidrocarburos presentes son saturados, aunque existe una fracción apreciable, variable según el origen del petróleo o de los petróleos, hasta un 39%, de hidrocarburos aromáticos. En las refinerías, y en base a sus distintos puntos de ebullición, los componentes del petróleo se separan en distintas fracciones.

Tabla 10: Proceso de refinado del petróleo. Composición química.

Fracción	Átomos de carbono	PM	p. eb. (°C)
Gaseosa	1-4	16-59	-126-0
Nafta o Gasolina	5-12	72-170	0-204
Querosén	10-16	156-226	180-274
Gas oil	15-22	212-294	260-371
Aceite lubricante	19-35	268-492	338-468
Residuo	36-90	492-1262	468+

El tratamiento principal a que se somete el petróleo crudo en la refinería consiste, por lo general, en una destilación que permite separar diversas fracciones (Tabla 10). La primera fracción está formada por hidrocarburos gaseosos, que acompañan al petróleo en sus

yacimientos y pertenecen a la **serie parafínica**, desde el metano hasta el butano. Las principales fracciones que se obtienen en la destilación del petróleo son las siguientes: **éter de petróleo** (p.eb. 20-60°, principalmente constituido por pentanos y hexanos), **nafta ligera o ligroína** (p.eb. 60-100°, principalmente hexanos y heptanos), **gasolina** (p.eb. 40-205°), **querosén** o kerosina (p.eb. 175-325°), **gas-oil o gasóleo** (p. eb. superior a 275°) y, finalmente, **aceite lubricante**. El residuo es **asfalto**, o bien **coque de petróleo**.

En la práctica, la primera fracción líquida que se obtiene generalmente es la gasolina, y la destilación no se lleva más allá del querosén; el residuo, llamado "crudo reducido", se usa como combustible o se almacena para someterlo al *cracking*.

Según el tipo de residuo, los **petróleos crudos** se suelen clasificar como de **base asfáltica** o de **base parafínica**. Antes del advenimiento del automóvil, la fracción más importante era el querosén utilizado para el alumbrado, pero en la actualidad es la gasolina la que tiene una mayor demanda, por lo cual se transforma también en gasolina una gran proporción de las fracciones de alto punto de ebullición, mediante el procedimiento de *cracking*.

COMPONENTES

Hidrocarburos: Actualmente, una bien trazada red de gasoductos conduce grandes cantidades del gas natural a todas las áreas industriales para ser utilizado como combustible. Como se indicara, una proporción considerable del gas es transformada en **negro de humo**. El gas natural contiene anhídrido carbónico (0-26%), nitrógeno (0-88%), ocasionalmente helio, e hidrocarburos saturados, entre los que predomina el metano. A menudo contiene también etano, propano, *n*-butano e *iso*-butano, pentano e *iso*-pentano, en cantidades pequeñas que disminuyen a medida que aumenta el peso molecular y cuya presencia eleva la solubilidad del gas en petróleo. Puesto que las parafinas inferiores difieren considerablemente en sus puntos de ebullición, lo mismo entre sí que respecto al nitrógeno y al helio, los componentes de cualquier gas natural se pueden separar muy bien por licuefacción y destilación fraccionada bajo presión a temperaturas bajas. Así se producen en estado puro metano (p.eb. -162°), etano (p.eb. -89°), propano (p.eb. -42°) y helio (p.eb. -269°). El propano y una mezcla de *n*-butano e *iso*-butano se distribuyen comercialmente como *gases comprimidos*, para ser consumidos como combustibles domésticos y, en menor escala, como combustibles para motores.

La *gasolina natural* contiene los hidrocarburos parafínicos comprendidos entre C3 y C8; por ejemplo, la proporción en una típica muestra de Pensilvania es la siguiente: 20 % C3 y C4; 30% C5; 24% C6; 20% C7; 4% C8; 2 % residuo. La fracción en C5 contiene

n-pentano e *iso*-pentano en proporción aproximadamente igual, acompañados de una cantidad insignificante de *neo*-pentano. La separación de los pentanos por destilación es tarea fácil, puesto que el hidrocarburo de C4 de mayor punto de ebullición es el *n*-butano, p.eb. $-0,5^{\circ}$, y el hidrocarburo de C6 de menor p.eb. es el trimetiletilmetano, p.eb. $49,7^{\circ}$. La gasolina de primera destilación, procedente de las refinerías, contiene generalmente una cantidad muy pequeña de pentanos (1-5 %) y sólo trazas de hidrocarburos inferiores.

Es difícil aislar del petróleo los hidrocarburos de más de seis átomos de carbono, pues el número de isómeros aumenta y los puntos de ebullición se aproximan a medida que aumenta el peso molecular. El método más importante para separarlos es la destilación: utilizando columnas de fraccionamiento muy eficaces se pueden separar hidrocarburos cuyos puntos de ebullición no difieren entre sí en más de 1°C , especialmente si la destilación se repite alternando operaciones a presión normal y a presión reducida o agregando sustancias que formen mezclas azeotrópicas. Otros métodos valiosos de aislamiento comprenden técnicas de extracción, adsorción y cristalización en solventes tales como metano, propano y diclorodifluorometano al estado líquido. De las fracciones correspondientes a la gasolina se han aislado (Iowa, EE.UU.) en total 28 hidrocarburos parafínicos. Entre ellos se cuentan los diez miembros de cadena normal comprendidos entre el metano y el *n*-decano, y 18 isómeros ramificados desde el *iso*-butano hasta los metilnonanos. Además de los hidrocarburos de cadena abierta, el petróleo contiene cantidades variables de cicloparafinas, que en la tecnología petrolera se conocen bajo el nombre de *naftenos*. De la fracción de gasolina mencionada anteriormente se han aislado 17 **cicloparafinas** en estado bastante puro. Son derivados alquílicos del ciclopentano y del ciclohexano, encontrándose también entre ellos estos dos hidrocarburos principales. También hay un nafteno dicíclico. Algunos ejemplos típicos de naftenos son: 1,1-dimetilciclopentano (p.eb. $87,5^{\circ}$), etilciclohexano (p.eb. $131,8^{\circ}$), 1,3-dimetilciclopentano (p.eb. $90,9^{\circ}$) y 1,2,4-trimetilciclohexano (p.eb. $141,2^{\circ}$).

La mayoría de los petróleos contienen también una gran variedad de compuestos aromáticos. Se calcula que los crudos de Borneo contienen un total de 39% de sustancias aromáticas. Durante la primera guerra mundial este petróleo constituyó una importante materia prima para extraer tolueno, producto estratégico e imprescindible para la preparación del potente explosivo trinitrotolueno (trilita). De la gasolina mencionada con anterioridad se han aislado 19 sustancias aromáticas, que son derivados alquílicos del benceno e incluso el benceno mismo.

Las gasolinas crudas, aún las procedentes de la misma localidad, varían ampliamente en la proporción relativa de los tres tipos de hidrocarburos. Es probable que se encuentren presentes en todos los crudos, pero el contenido en naftenos y en sustancias

aromáticas puede variar desde un porcentaje muy bajo hasta 40%. Para tener una idea aproximada de la composición en hidrocarburos se han empleado los pesos específicos: los hidrocarburos aromáticos tienen los valores más elevados (benceno, 0,89) y las parafinas de cadena recta los más bajos (*n*-hexano, 0,66), siendo intermedios los hidrocarburos cíclicos (ciclohexano, 0,78).

Ácidos nafténicos: Extrayendo el petróleo con álcalis y acidulando la solución alcalina se obtiene una brea negra y viscosa a la que se denomina **ácido nafténico** porque los principales componentes son ácidos cicloparafínicos derivados de constituyentes nafténicos.

Los ácidos nafténicos se encuentran en cantidades mayores (3%) en los crudos de Rusia, Rumania y Polonia, y en menor proporción, en los petróleos americanos (0,1-0,3%). No obstante, como la extracción del petróleo con álcalis se ha convertido ya en una operación rutinaria del refinado, y dado el gran volumen de producción, los ácidos nafténicos han llegado a estar disponibles en gran cantidad para usos técnicos.

Aromatización: Por regla general, el tolueno se obtiene normalmente del alquitrán de hulla, cuya producción se halla relacionada con las necesidades de coque. Habitualmente, tal materia prima es muy adecuada para la fabricación de tolueno, pero no lo es en tiempos de guerra. Durante la primera guerra mundial se instaló una fábrica para producir hidrocarburos aromáticos por *cracking* del petróleo (proceso Rittmann).

Se denomina *hidroformación* a un nuevo proceso catalítico de refinado en que desempeña un importante papel el hecho que se produzcan compuestos aromáticos a partir de sustancias de cadena abierta, o bien, cíclicas.

El proceso se desarrolló en gran escala durante la segunda guerra mundial con el fin de producir tolueno a partir de metilciclohexano. Actualmente se fabrica *o*-xileno por este procedimiento, en escala industrial, a partir de 1,2-dimetilciclohexano. Sin embargo, el uso más importante de la hidroformación estriba en la producción de gasolinas de alto octanaje.

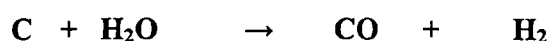
CARBURANTES SINTÉTICOS OBTENIDOS DEL CARBÓN

Proceso Bergius: La producción de combustibles líquidos por hidrogenación destructiva del carbón se desarrolló en Alemania durante la primera guerra mundial, mediante el procedimiento descubierto por Friedrich Bergius (premio Nobel 1931), que ha sido empleado en gran escala durante la segunda y en los años que la precedieron (fábricas de Leuna). El carbón es una compleja red de anillos formados por átomos de carbono que, durante el proceso, son escindidos en fragmentos que se hidrogenan formando hidrocarburos cíclicos y de cadena abierta. Un total de 13 fábricas producían en Alemania, en 1940, algo más de 24

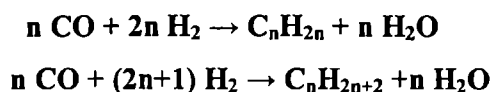
millones de barriles de petróleo sintético. Para obtener una tonelada de gasolina se necesitan de 1,5 a 2 toneladas de carbón.

Una composición típica de la gasolina así obtenida es la siguiente: 74% de parafinas, 22% de hidrocarburos aromáticos y 45% de olefinas. Los índices de octano de estas gasolinas llegan a 75-80.

Proceso Fischer-Tropsch: Bajo el nombre de *kogasina* (antes *sintina* o *sintalina*) se fabrican en Alemania grandes cantidades de combustible sintético obtenido por hidrogenación del gas de agua que es una mezcla de monóxido de carbono y de hidrógeno, resultante de tratar el coque con vapor de agua a temperaturas elevadas:



En 1933, Franz Fischer y Hans Tropsch demostraron que es posible modificar la hidrogenación, añadiendo determinados catalizadores, para producir una mezcla compleja de hidrocarburos:



Desde 1936 se utiliza en Alemania este procedimiento, y en 1940 servía para producir alrededor de un millón de toneladas de productos líquidos. Por este procedimiento 1m³ de gas produce 130-140 g de mezcla de hidrocarburos (teórico: 209 g), de los cuales, más de la mitad corresponde a la fracción de gasolina.

La fracción de más elevado punto de ebullición, denominada *kogasina*, es muy apropiada para los motores Diesel. La fracción de hidrocarburos obtenida por el procedimiento Fischer-Tropsch está acompañada de una fracción menor pero apreciable, rica en compuestos oxigenados, sobre todo alcoholes lineales, aldehidos y cetonas.

ACEITES LUBRICANTES

Utilizando los mismos métodos descriptos para las fracciones ligeras del petróleo, se han obtenido numerosas fracciones de un aceite lubricante de Oklahoma, de las propiedades químicas y físicas de las diversas fracciones se tiene la siguiente composición de la compleja mezcla que se encuentra en el aceite: aproximadamente 18-26% son parafinas

lineales y ramificadas; 43-51 % son naftenos alquilados que contienen uno, dos o tres anillos; 23-70 % son mezclas de hidrocarburos nafteno-aromáticos alquilados con dos, tres o cuatro anillos; y un 8% está constituido por sustancias asfálticas, que son de naturaleza aromática en su mayoría.

Se sabe que la fluorescencia natural de ciertos aceites, especialmente los de Pensilvania, es debida a la presencia de sistemas aromáticos.

PRODUCCION DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS

A partir del carbón

Cuando se calienta el **carbón bituminoso (hulla)**, evitando el acceso de aire y a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1300°C, la mayor parte del carbón se transforma en **coque**, residuo duro y poroso constituido fundamentalmente por carbón amorfo mezclado con cenizas. Durante ese proceso de pirólisis se desprende una importante cantidad de gas (**gas de alumbrado**) y una mezcla de productos menos volátiles que se condensa en forma de **brea** o alquitrán negro y viscoso, junto con una capa acuosa que contiene amoníaco. Los procesos de coquificación varían con la técnica y con el tipo de carbón que se utilice, según que el objetivo principal sea la obtención de gas de alumbrado o de coque metalúrgico, lo cual depende de las localidades y de las condiciones económicas.

Las condiciones óptimas y el carbón más apropiado para obtener gas de alumbrado con alto valor calórico producen un coque inferior y blando, mientras que si se eligen condiciones adecuadas para obtener un coque duro, que sirva en la reducción del óxido de hierro, el gas resultante es de calidad inferior. Lo más económico es fabricar un coque de calidad superior en hornos adecuados para recoger como productos secundarios el alquitrán, el amoníaco y el gas de alumbrado. Una porción de dicho gas se emplea como combustible en los mismos hornos, y el resto se mezcla con gas natural o con gas de agua para distribuirlo mediante tuberías en el interior de la ciudad. El *gas de alumbrado* (o gas de los hornos de coque), que se obtiene en proporción de unos 320 m³ por tonelada de carbón, está formado en su mayor parte por hidrógeno (52% en volumen) y metano (32%), con cantidades menores de óxido de carbono (4-9%), anhídrido carbónico (2%), nitrógeno (4-5%) y etileno, y otras olefinas (3-4%). Su poder calorífico medio es de 570 BTU (*British Thermal Units*) por pie cúbico, es decir, 5072 kcal/m³. Para refinar el gas obtenido, se le hace pasar por depuradores que retienen el alquitrán y el amoníaco y por tanques de absorción en aceite para recuperar el *aceite ligero*, fracción volátil del aceite crudo que se obtiene en proporción de unos 12 litros por tonelada de carbón y contiene benceno (60%), tolueno (15%), xilenos y naftaleno. Al

destilar el alquitrán se obtiene una pequeña cantidad adicional de aceite ligero, pero en los procesos modernos, más del 90% del benceno y del tolueno que se extraen del carbón proceden de la depuración del gas. La introducción del método para recuperar semejantes hidrocarburos ha hecho accesibles grandes cantidades de benceno que antes se desperdiciaban, resultando de gran valor como combustible para motores ("benzol para motores" crudo).

El rendimiento en *alquitrán de hulla* es de un 3% con relación al peso original del carbón.

Tabla 11: Hidrocarburos aromáticos que se obtienen del alquitrán de hulla.

Producto	p. eb	Producto	p. eb
Benceno	80°	Tolueno	111°
Mezcla de xilenos	144°, 139°, 138°	Naftaleno	218°
<i>alfa</i> -Metilnaftaleno	245°	<i>beta</i> -Metilnaftaleno	241°
Indeno	181°	Fenantreno	340°
Difenilo	254°	Fluoreno	295°
Acenafteno	278°	Criseno	448°
Fluoranteno	250°/60 mm;	Pireno	260°/60 mm;
Antraceno	354°		

El componente más abundante aislado del alquitrán es el **naftaleno** (rendimiento medio: alrededor del 11% con relación al peso del alquitrán); también se encuentra acompañado por su análogo azufrado, el **tionafteno** (p.eb. 220°). Además de los derivados del naftaleno (*alfa*- y *beta*-metilnaftalenos y acenaftenos), el alquitrán de hulla suministra cantidades importantes de una fracción que contiene fundamentalmente **dimetilnaftalenos** (2,3, 2,6, 2,7 y 1,6; p.eb. 261-262°) y que sólo pueden separarse mediante un proceso complicado. Ya en el primer período de la tecnología del alquitrán se atribuyó al **antraceno** un importante valor como materia prima para la fabricación de la alizarina, primer colorante natural que se preparó sintéticamente (1868). En consecuencia, las fracciones de punto de ebullición más alto resultantes de la destilación del alquitrán de hulla se han aprovechado, en su mayor parte, para obtener antraceno (Tabla 11).

Es muy difícil obtener un hidrocarburo puro, exento de otros isómeros o de hidrocarburos más complejos. Así, el antraceno técnico, aún el correspondiente a los grados de pureza más elevados, tiene siempre un ligero tono amarillento, que se debe a trazas de **naftaceno**.

A partir de petróleo

En la primera mitad del siglo XX se desarrolló un método de conversión de las fracciones del petróleo en una serie de hidrocarburos aromáticos. La materia prima (nafta, kerosén o gasóleo) se pasa sobre un catalizador de cobre a temperaturas de 630-680°; un 95% del producto líquido resultante está formado por hidrocarburos aromáticos y es de notar la ausencia casi total de compuestos con nitrógeno, azufre u oxígeno. Evidentemente algunos de los hidrocarburos se forman por ciclación y deshidrogenación, pero también se lleva a cabo la reacción consistente en la ruptura de los hidrocarburos del petróleo en unidades de 2 y de 4 átomos de carbono seguida por la síntesis de los hidrocarburos aromáticos. Así, en la reacción de fracciones de ebullición entre 110 y 190°, se forman en grandes cantidades, en los pasos iniciales, olefinas y principalmente butadieno. El benceno y los alquilbencenos se forman entonces por recombinación de las unidades pequeñas (reacción de Diels-Alder).

Ciertos hidrocarburos, en particular el estireno y el fenantreno, se forman en mayor proporción en este proceso que en la pirólisis del carbón.

Fuentes de PAH en el procesado de carbón y petróleo

El procesado comercial del carbón conduce primero a los alquitranes de hulla, que son nuevamente procesados para dar asfalto, aceites impregnantes (creosotas para la preservación de la madera) y aceites residuales, tales como el aceite de antraceno (IARC, 1985). La concentración de los PAH en los alquitranes de hulla es generalmente $\leq 1\%$; el naftaleno y el antraceno son los compuestos más abundantes, que se encuentran en concentraciones de 5-10%. Niveles comparables fueron detectados en fracciones de alta temperatura de alquitrán de hulla.

El contenido de PAH en hollines es de alrededor de un orden de magnitud menor, y el del carbón y negros de horno están en el rango de alrededor de 1 a 500 mg/kg, estando el pireno presente en la mayor concentración (IARC, 1984a; Nishioka et al., 1986). En los bitúmenes, los PAH constituyen sólo una menor parte del contenido total de los compuestos poliaromáticos.

Las concentraciones de los PAH en el petróleo y combustibles diesel para vehículos y en aceites de calentamiento son de varias partes por millón (Health Effects Institute, 1995; WHO, 1996). Casi todos los compuestos están presentes a ≤ 1 mg/kg; sólo fenantreno, antraceno y fluoranteno se encuentran a veces en ≥ 10 mg/kg (Herlan, 1982). Los niveles de PAH en aceites lubricantes de motores no usados son del mismo orden de magnitud. Durante el uso de los aceites de motores a gasolina, el contenido de los PAH aumenta dramáticamente, en 30-500 veces; en comparación, los niveles totales de PAH en los

aceites de motores diesel en uso fueron sólo de 1,4-6,1 veces mayores que el de una muestra no en uso. Los mayores constituyentes de los aceites en uso son pireno y fluoranteno, aunque benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*j*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno y dibenzo[*a,h*]antraceno fueron también detectados en concentraciones considerables (IARC, 1984a; Carmichael et al., 1990).

Los PAH se encontraron también en los aceites lubricantes y de corte para máquinas, lo cual es de interés para la estimación de la exposición en el lugar de trabajo (Bos et al., 2000). Las concentraciones fueron < 7 mg/kg, aunque el fenantreno puede haber estado presente a mayor nivel (Grimmer et al., 1981a; Rimatori et al., 1983; Menichini et al., 1990; Paschke et al., 1992).

Se detectaron PAH en aceites de imprenta coloreados, variando las concentraciones de los compuestos individuales entre < 0,0001 y 63 mg/kg (Petzen, 1989). Los compuestos más abundantes fueron fluoranteno y pireno (>) 1 mg/kg; benzo[*ghi*]fluoranteno, ciclopenta[*cd*]pireno, benz[*a*]antraceno, benzo[*c*]fenantreno, criseno, trifenileno, benzo[*b+j+k*]fluorantenos, benzo[*a*]pireno, benzo[*e*]pireno, antantreno, benzo[*ghi*]perileno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno, dibenz[*a,h*]antraceno y coroneno se encontraron a concentraciones < 0,5 mg/kg.

Tabla 12: Concentraciones de PAH en lugares de trabajo

Compuesto	Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Naftaleno	1100 en fábricas de aluminio 9,68 en fundiciones
Antraceno	4,50 en fábricas de aluminio 1,80 en fundiciones
Fluoranteno	1,10 en fábricas de aluminio 1,56 en fundiciones
Benzopireno	1-48 en fábricas de aluminio 1,20 en fundiciones

Los resultados de mediciones de PAH en lugares de trabajo (Tabla 12) muestran que las fábricas de aluminio son muy contaminantes, conjuntamente con los hornos de coque

Niveles de producción y procesos

La mayoría de los PAH se forman sin intencionalidad durante la combustión y otros procesos. Sólo unos pocos son producidos comercialmente, incluyendo naftaleno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno y pireno (Franck y Stadelhofer, 1987). El producto industrial más importante es el naftaleno. En 1987, alrededor de 220 kt de este compuesto fueron producidos en Europa occidental, 190 kt en Europa oriental, 170 kt en Japón y 110 kt en EE.UU. (Fox et al., 1988); en 1986 > 1 kt fue producido en Canadá (Environment Canada, 1994). En 1985, se produjeron a nivel mundial alrededor de 2,5 kt de

acenafteno y 20 kt de antraceno (Franck y Stadelhofer, 1987). En 1986, se produjeron 0,1-1 t de antraceno y 1 t de fluoreno en Canadá (Environment Canada, 1994). En 1993 Rütgers-VIT AG, un productor importante de Alemania produjo < 5000 t de antraceno, < 1000 t de acenafteno, < 500 t de pireno, < 50 t de fenantreno y < 50 t de fluoranteno.

Las sustancias no son sintetizadas químicamente con propósitos industriales, sino que son aislados a partir de productos del procesado de carbón, principalmente alquitrán de hulla duro. El material crudo es concentrado y el producto es purificado mediante la subsiguiente destilación y cristalización. Solamente el naftaleno se aísla algunas veces a partir de los aceites residuales de pirólisis, fracciones de olefinas y fracciones derivadas del petróleo; también se obtiene mediante destilación y cristalización (Collin y Höke, 1985, 1991; Franck y Stadelhofer, 1987; Griesbaum et al., 1989). En EE.UU. en 1970, se obtuvo alrededor de 60% del naftaleno derivado del alquitrán de hulla y 40% del naftaleno derivado del petróleo (Gaydos, 1981). La pureza de los productos de grado técnico es 90-99% (Collin y Höke, 1985, 1991; Franck y Stadelhofer, 1987; Griesbaum et al., 1989).

Emisiones durante la producción y procesado de los PAH

Las emisiones de los PAH durante la producción y el procesado industrial en los países en desarrollo no son considerados importantes en comparación con la liberación de los PAH a partir de los procesos de combustión incompleta, ya que usualmente se usan sistemas cerrados y procedimientos de reciclado (Kakimoto et al., 2001).

Emisiones a la hidrósfera

Durante el refinado de los hidrocarburos aromáticos y especialmente alquitrán de hulla duro, se estimaron que 80-190 t/año fueron liberados a la hidrósfera en Alemania occidental hasta 1987. Esta cantidad se reduce a 8-19 t/año mediante la instilación de nuevos aparatos de adsorción (filtración de arena y resina adsorbente) por dos refinerías de Alemania de alquitrán de hulla duro en 1989 y 1991 (Klassert, 1993).

Emisiones durante el uso de los PAH individuales

Solamente el naftaleno se usa directamente (como repelente de polillas) sin ser procesado. Suponiendo que todo el repelente de polillas conteniendo naftaleno hubiera sido emitido a la atmósfera, las emisiones habrían sido de alrededor de 15000 t/año en Europa occidental en 1986, alrededor de 4400 t/año en Japón en 1987 y alrededor de 5500 t/año en EEUU en 1987 (Fox et al., 1988).

Emisiones de los PAH durante el procesado y uso de los productos de carbón y petróleo

La coquificación de carbón, la conversión de carbón mediante gasificación y licuefacción, refinado de petróleo y, producción y uso de los negros de carbón, creosota, alquitrán de hulla y bitumen a partir de combustibles fósiles pueden producir cantidades significativas de PAH (Anderson et al., 1986). Los perfiles de emisión dependen de la fuente y son detectables sólo en la vecindad directa de la fuente correspondiente.

Emisiones a la atmósfera

a) Coquificación de carbón:

Durante la coquificación del carbón, los PAH son liberados al aire ambiental principalmente cuando se carga un horno a través de la abertura de carga, y repentinamente se pone en contacto nuevo carbón con el horno caliente, y a partir de las pérdidas alrededor de las puertas del horno y las tapas superiores de las baterías (Bjorseth y Ramdahl, 1985; Slooff et al., 1989). El factor específico de emisión tanto para el benzo[*a*]pireno como para el benzo[*e*]pireno durante la coquificación de carbón fue de 0,2 mg/kg de carbón cargado (Ahland et al., 1985). El factor de emisión para los PAH totales fue estimado en alrededor de 15 mg/kg de carbón cargado (Bjorseth y Ramdahl, 1985).

Se midieron los gases estancados a 8 m de la abertura a través de la cual era descargado el coque en una batería de coquificación de Bélgica. Aunque el efluente pueda haber estado levemente diluido con el aire ambiental, se detectaron las siguientes concentraciones de PAH: benz[*a*]antraceno plus criseno, 580 ng/m³; benzo[*k*]fluoranteno, 500 ng/m³; benzo[*a*]pireno *plus* benzo[*e*]pireno, 470 ng/m³; fluoranteno, 330 ng/m³; pireno, 180 ng/m³; benzo[*ghi*]perileno, 140 ng/m³; antraceno *plus* fenantreno, 130 ng/m³; y perileno, 44 ng/m³ (Broddin et al., 1977).

La liberación de PAH totales en 1985 fue estimada en alrededor de 630 t/año en EE.UU., 18 t/año en Suecia y 5,1 t/año en Noruega (Bjorseth y Ramdahl, 1985). Los autores enfatizaron que estos datos están sujetos a incertidumbre y deberían ser usados sólo como un indicador del orden de magnitud. En 1990, la emisión total de PAH en Canadá fue estimada en 13 t/año (Environment Canada, 1994).

Los factores de emisión para el benzo[*a*]pireno en la industria de coquificación en el área de Westfalia del Rin del Norte en Alemania se redujeron a un promedio de 60 mg/t de coque. Las plantas más nuevas tienen factores de emisión de 40 mg/t de coque (Eisenbut et al., 1990).

La reducción en la descarga de PAH se originó en las mejoras técnicas de las plantas existentes, cierre de las viejas plantas y su parcial reemplazo por nuevas plantas y una reducción en la producción de coque (Zimmermeyer et al., 1991). Se disminuyeron las tendencias en las emisiones anuales de los PAH transportados por aire durante la producción de coque en otros países industrializados (Europa, Japón y EE.UU.).

b) Conversión del carbón:

Los factores de emisión de PAH medidos en EE.UU. durante la gasificación del carbón a fines de 1970 estaban en el rango de alrededor de 1 $\mu\text{g/g}$ de carbón quemado para criseno y 1500 $\mu\text{g/g}$ de carbón quemado para naftaleno. Se analizaron tres calidades de carbón para determinar naftaleno, acenaftileno, fluoreno, antraceno, fenantreno, pireno, benz[*a*]-antraceno, criseno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno, benzo[*ghi*]-perileno, indeno[*1,2,3-cd*]pireno y dibenzo[*a,h*]pireno (Nichols et al., 1981). En 1981, el gas estancado de una planta piloto de EE.UU. de gasificación de carbón, con un filtro externo, contenía 0,2 y 2,1 $\mu\text{g/m}^3$ de naftaleno en dos tiempos de muestreo y 6,8 $\mu\text{g/m}^3$ de fenantreno (Osborn et al., 1984). El acenaftileno fue detectado en concentraciones de 0,11-0,12 $\mu\text{g/m}^3$ en los gases estancados de dos plantas piloto de licuefacción de carbón (Leach et al., 1987).

Por todo lo visto en este capítulo, se puede observar que las fuentes de emisión de PAH son muchas y variadas, vinculadas a los combustibles fósiles, pero no tanto a las zonas de origen, sino a las de su uso industrial. Por lo tanto, están directamente relacionadas con la capacidad industrial de un lugar o de un país, cuánto más industria pesada tenga, más recaudos se deben tomar para evitar la alta exposición de la población a la contaminación.

CAPÍTULO 3

ABSORCIÓN Y METABOLISMO DE LOS PAH EN MAMÍFEROS DE LABORATORIO Y EN HUMANOS

ABSORCIÓN Y METABOLISMO DE LOS PAH EN MAMÍFEROS DE LABORATORIO Y EN HUMANOS

Introducción

Los PAH son compuestos lipofílicos que pueden ser absorbidos a través de los pulmones, el tracto gastrointestinal y la piel. En los estudios de distribución de los PAH en roedores, tanto los compuestos de origen como sus metabolitos se encontraron en casi todos los tejidos, y en particular, en aquellos ricos en lípidos.

El metabolismo de los PAH vía derivados más hidrosolubles, que es un prerrequisito para su excreción, es complejo. Generalmente el proceso involucra la epoxidación de los dobles enlaces, una reacción catalizada por las mono-oxigenasas dependientes del citocromo P-450, reordenamiento o hidratación de los epóxidos para dar los respectivos fenoles o dioles y la conjugación de los derivados hidroxilados. Las velocidades de reacción varían en un amplio rango: se observaron variaciones interindividuales de hasta 75 veces, por ejemplo con los macrófagos humanos, células epiteliales de mamíferos y explantos bronquiales a partir de diferentes donores.

Todos los aspectos de la absorción, metabolismo, activación y excreción del benzo[*a*]pireno fueron estudiados exhaustivamente, pero existe una carencia de información sobre muchos otros PAH, en particular en humanos (WHO, 1998, 2003).

La mayor parte de la biotransformación conduce a productos de desintoxicación que se conjugan y se excretan por orina y heces. La carga de los PAH en el cuerpo humano fue estudiada parcialmente, pero se encontró en un estudio de muestras de tejidos, tomadas de autopsias, que contenían benzo[*a*]pireno en un promedio de 0,3 µg/100 g de tejido seco; los pulmones contenían 0,2 µg/100 g (WHO, 1998). También se examinaron, en detalle, las rutas de metabolización de varios PAH para dar intermediarios reactivos que se unen covalentemente a los ácidos nucleicos. Aunque el mecanismo más común en animales y humanos parece involucrar la formación de diol-epóxidos, en ciertos casos también pueden ser importantes los cationes radicales y los sulfato ésteres de derivados hidroximetilados.

Vías de Absorción

Los PAH son compuestos lipofílicos, solubles en solventes orgánicos, que carecen de grupos ionizables o polares. Como muchas otras sustancias xenobióticas, se esperaría que se disolviesen rápidamente en las membranas externas e internas de las lipoproteínas de las células de mamíferos, y que fueran transportados a través de ellas. Esto se confirma mediante

la captación de PAH *in vitro* a partir de medios en los que las células son mantenidas y modificadas metabólicamente mediante enzimas del retículo endoplasmático. Más aún, se sabe que los PAH pueden causar efectos biológicos *in vivo* en las células y tejidos que están distantes de su sitio de entrada en el organismo.

En los humanos, se considera que las rutas principales de captación de PAH son a través de: a) los pulmones y el tracto respiratorio después de la inhalación de aerosoles que contienen PAH, o de particulados en los que se absorbió un PAH, en estado sólido; b) el tracto gastrointestinal después de la ingestión de alimento o agua contaminados; y c) la piel como resultado del contacto con materiales portadores de PAH.

Absorción por inhalación

Las investigaciones de la absorción pulmonar de los PAH estuvieron opacadas debido a la existencia del mecanismo de *clearance* mucociliar, mediante el cual los hidrocarburos absorbidos en los particulados que han sido inhalados son barridos hacia atrás a la zona pulmonar y son tragados, entrando así al organismo a través del tracto gastrointestinal. Sin embargo, el uso de aislados perfundidos en pulmones de ratas permitió demostrar claramente que el benzo[*a*]pireno es absorbido directamente a través del epitelio pulmonar. Después de la administración intratraqueal, se detectaron tanto el hidrocarburo como sus metabolitos en el efluente del líquido de perfusión (Vainio et al., 1976). Otros estudios demostraron que el benzo[*a*]pireno administrado *in vivo* en aerosol es eliminado de los pulmones de ratas mediante un proceso bifásico en el que una rápida fase inicial (*clearance* traqueal) es seguida de una segunda fase mucho más lenta (*clearance* alveolar) (Mitchell, 1982). Los PAH absorbidos en las partículas pueden requerir mucho más tiempo para ser eliminados de los pulmones de los roedores que los hidrocarburos libres, y los factores que afectan esta velocidad de eliminación (*clearance*) incluyen la estructura del hidrocarburo y las dimensiones y la naturaleza química de las partículas sobre las que los PAH son absorbidos (Creasia et al., 1976; Nagel et al., 1976). Por ejemplo, mientras que el 50% del benzo[*a*]pireno que recubría partículas de carbón de 15-20 μm fue eliminado de los pulmones de hamster en 60 hs, requirió en cambio sólo 10 hs eliminar el 50% del benzo[*a*]pireno que recubría partículas de carbón de 0,5-1,0 μm . En un experimento comparable, sin embargo, cuando se usaron partículas de óxido férrico de 0,5-1,0 o 15-20 μm como portadores de benzo[*a*]pireno, el 50% del hidrocarburo fue eliminado exactamente en 2 hs y el tamaño de la partícula del portador no afectó las velocidades de eliminación (Henry y Kaufman, 1973).

El benzo[*a*]pireno fue metabolizado por el epitelio que recubre las cavidades nasales de hamsters, perros y monos cuando un hidrocarburo marcado con ^{14}C fue instilado

como una suspensión acuosa (Dahl et al., 1985; Petridou-Fischer et al., 1988). De estos estudios con hamsters, se llegó a la conclusión que al instilar en la cavidad nasal frecuentes dosis pequeñas de 650 ng a intervalos de 10 min, como para imitar la inhalación, se metabolizó un 50% del benzo[*a*]pireno; se pudo recuperar una fracción grande de metabolitos a partir del mucus de las superficies epiteliales; y los epitelios nasales resultaron comparables a los de tráquea y pulmones en su capacidad para metabolizar el benzo[*a*]pireno. Se esperaría que los metabolitos producidos nasalmente fueran tragados y luego absorbidos en el tracto gastrointestinal.

En los humanos, las concentraciones de benzo[*a*]pireno y pireno presentes en asociación con partículas de hollín en los pulmones fueron mucho menores a las que se esperarían del contenido de hollín. Así, se encontraron sólo trazas de benzo[*a*]pireno en una de las 11 muestras de pulmón examinadas, en las que el contenido de benzo[*a*]pireno esperado estaba en el rango de 9 a 200 µg; en las otras 10 muestras no se detectó benzo[*a*]pireno. El pireno desapareció más lentamente: las 11 muestras de pulmón contenían este compuesto, a niveles de 0,9-4,9 µg, mientras que se esperarían 3-190 µg (Falk et al., 1958). La capacidad de las células epiteliales pulmonares para metabolizar ciertos PAH, como criseno y benzo[*a*]pireno, dando una variedad de derivados hidroxilados (Jacob et al., 1992) puede facilitar la absorción y la eliminación de los PAH de los pulmones.

Absorción en el tracto gastrointestinal

La evidencia indirecta de la absorción gastrointestinal de los PAH fue provista por Shay et al. (1949), quien encontró que la instilación intragástrica repetida de 3-metilcolantreno condujo al desarrollo de cáncer mamario. Los tumores mamarios pueden también inducirse en ratas por la administración intracolónica de 7,12-dimetilbenz[*a*]antraceno (Huggins et al., 1961). 3-Metilcolantreno y 7,12-dimetilbenz[*a*]antraceno son PAH sintéticos que son potentes carcinógenos.

Investigaciones más directas de Rees et al. (1971) demostraron la absorción rápida de benzo[*a*]pireno administrado intragástricamente; los mayores niveles de hidrocarburo se encontraron en la linfa torácica unas 3-4 hs después de la administración. En un informe sobre estudios de ratas intactas y sacos intestinales, para examinar los mecanismos involucrados en la absorción de benzo[*a*]pireno, Rees et al. (1971) propusieron que estaban involucrados dos pasos secuenciales, en los que una fase de absorción es seguida por difusión a través del lineado intestinal. En un estudio con ratas Sprague-Dawley, se encontró que la presencia de bilis aumenta la absorción intestinal de PAH, tales como benzo[*a*]pireno y 7,12-dimetilbenz[*a*]antraceno, en mayor grado que antraceno y pireno. El efecto puede relacionarse

con la diferencia en la solubilidad acuosa de los PAH examinados (Rahman et al., 1986). La composición de la dieta también afecta la absorción intestinal del benzo[*a*]pireno coadministrado. De los componentes dietarios estudiados, el aceite de poroto de soja y la trioleína dieron lugar a los mayores niveles de absorción de ¹⁴C-benzo[*a*]pireno administrado oralmente en una dosis de 8,7 µg a ratas Wistar, mientras que la celulosa, la lignina, el pan, los copos de arroz y los copos de papa la suprimieron (Kawamura et al., 1988).

Absorción a través de la piel

Los PAH y los materiales que contienen PAH fueron aplicados dérmicamente en solución en solventes como acetona y tetrahidrofurano. Se logró la transferencia dérmica sin uso de un solvente mediante fases reconstituidas de vapor-particulado emitidas del alquitrán de carbón y bitumen, y mediante aplicación en aceite (Ingram et al., 1995).

Se observó indirectamente la absorción de los PAH a través de la piel cuando se encontró que la aplicación tópica repetida de 3-metilcolantreno condujo a la aparición de tumores mamarios en ratones (Englebreth-Holm, 1941). El mecanismo percutáneo de absorción no es universal, sin embargo, si bien casi todas las dosis de ¹⁴C-benzo[*a*]pireno aplicadas a la piel de ratones aparecieron en las heces dentro de las dos semanas, muy poco dibenz[*a,h*]antraceno fue absorbido de esta manera, y la mayor parte, se perdió a través del desprendimiento epidérmico (Heidelberger y Weiss, 1951). Se demostró que el benzo[*a*]pireno era absorbido percutáneamente *in vitro* mediante absorción a partir del suelo dentro de la piel humana (Wester et al., 1990) y después de la aplicación en solución de acetona, en discos de piel humana, de ratón, de mono tití, de rata, de conejo y de cobayo (Kao et al., 1985). En los últimos experimentos se notaron marcadas diferencias interespecies: 10% de la dosis aplicada (10 µg/5 cm²) de ¹⁴C-benzo[*a*]pireno penetró en la piel de ratón, 3% atravesó la piel humana y < 0,5% la piel de cobayo dentro de las 24 hs. Se llegó a la conclusión que ambos procesos, difusional y metabólico, están involucrados en la absorción percutánea de benzo[*a*]pireno.

En las ratas Wistar que recibieron ¹⁴C-pireno en solución de acetona en áreas de piel dorsal afeitada, la velocidad de captación fue relativamente rápida (vida media, 0,5-0,8 días). Las concentraciones de pireno fueron las mayores en hígado, riñones y grasa, pero las de los metabolitos de pireno fueron mayores en pulmones. Se excretó alrededor del 50% de una dosis aplicada de 2, 6 o 15 mg/kg de peso corporal en orina y heces, durante los primeros seis días después del tratamiento (Withey et al., 1993).

En estudios con posmarcación con ³²P para la detección de aductos de ADN, cuando se aplicaron mezclas complejas de PAH, como las presentes en el aceite usado para la

lubricación de los motores a nafta o en alquitrán de hulla, directamente a la piel de ratón se formaron niveles apreciables, persistentes de los aductos de ADN (50-750 átomo-mol/ μg ADN [1 átomo-mol/ μg ADN equivalente a 3,3 aductos/ 10^{10} nucleótidos]) en los pulmones (Schoket et al., 1989, 1990). El nivel de aductos en la piel de ratón resultó inversamente proporcional a la viscosidad del aceite aplicado (Ingram et al., 1995).

También se obtuvo en humanos *in vivo* la evidencia de la absorción percutánea de los PAH. Cuando se aplicó tópicamente 2% de alquitrán de hulla en vaselina se detectaron fenantreno, antraceno, pireno y fluoranteno en las muestras de sangre periférica (Storer et al., 1984). Además, voluntarios tratados tópicamente con creosota (100 μl) o pireno (500 μg , aplicados en solución de tolueno) y un paciente con soriasis que usó un shampoo con alquitrán de hulla excretaron 1-hidroxipireno en su orina. En cada caso, la máxima excreción ocurrió 10-15 hs después del tratamiento (Viau y Vyskocil, 1995).

Distribución

Se estudió la distribución de los PAH en todo el cuerpo, en roedores. Los niveles encontrados en los tejidos individuales dependen de un número de factores, incluyendo el tipo de PAH, la ruta de administración, el vehículo, los tiempos después del tratamiento en el que los tejidos son ensayados, y la presencia o ausencia de inductores o inhibidores del metabolismo de los hidrocarburos dentro del organismo. Las investigaciones demostraron que: a) en casi todos los órganos internos se encuentran niveles detectables de PAH, b) órganos ricos en tejido adiposo pueden servir como depósitos de almacenamiento a partir de los cuales los hidrocarburos son liberados gradualmente, y c) el tracto gastrointestinal contiene altos niveles de hidrocarburos y metabolitos, aún cuando los PAH son administrados por otras rutas, debido a la eliminación mucociliar y el tragado, o la excreción hepatobiliar (Mitchell, 1982). El ^{14}C -benzo[*a*]pireno inyectado por vía endovenosa, con 11 μg /rata, fue eliminado rápidamente del torrente sanguíneo, con una vida media < 1 min (Kotin et al., 1959), como lo confirmaron Schleder et al. (1970a,b), quienes también notaron que la velocidad de eliminación aumentaba si los animales eran pretratados con 20 mg/kg de peso corporal de benzo[*a*]pireno no-radioactivo o 37 mg/kg de peso corporal de fenobarbital, los cuales pueden inducir el metabolismo.

La distribución de 3-metilcolantreno en ratones y sus fetos se estudió mediante autoradiografía de cuerpo entero. Si se inyecta por vía endovenosa 1 mg de hidrocarburo marcado con ^{14}C , no sólo se distribuye ampliamente en los tejidos maternos, sino que también atraviesa la placenta y puede detectarse en los fetos (Takahashi y Yasuhira, 1973), en los cuales se inducen tumores pulmonares (Tomatis, 1973). Se estudió también la distribución

de benzo[*a*]pireno y 7,12-dimetilbenz[*a*]antraceno inhalados o administrados por vía intragástrica o endovenosa, en ratas y ratones, con resultados similares (Neubert y Tapken, 1988; Withey et al., 1992). Se confirmó la transferencia rápida de benzo[*a*]pireno radioactivo a través de la placenta mediante experimentos en los que se midió la aparición de radioactividad en la vena umbilical de cobayos preñados (Kelman y Springer, 1982).

Se examinaron muestras de placenta, sangre materna, sangre del cordón umbilical y leche de 24 mujeres del sur de la India, buscando la presencia de PAH seleccionados. Aunque la sangre del cordón umbilical y la leche mostraron los mayores niveles (benzo[*a*]pireno: 0,005-0,41 ppm; dibenz[*a,c*]antraceno, 0,013-0,60 ppm; criseno, 0,002-2,8 ppm), sólo el 50% de las muestras examinadas contenían niveles detectables. Los autores llegaron a la conclusión que los fetos desarrollados y los recién nacidos fueron expuestos a estos PAH, probablemente a partir de la dieta materna (Madhavan y Naidu, 1995).

Después de la administración intratraqueal a ratones y ratas, la distribución de los PAH resultó similar a la encontrada después de la inyección endovenosa o subcutánea (Kotin et al., 1959), excepto por los altos niveles pulmonares esperados. Se obtuvieron las curvas detalladas de tiempo-concentración para varios órganos después de la inhalación de aerosoles con ³H-benzo[*a*]pireno a 500 µg/litro de aire (Mitchell, 1982). Por ejemplo, 1 h después de finalizar la administración, los mayores niveles estuvieron presentes en el estómago y en el intestino delgado; cuando éstas declinaron, aumentaron las cantidades de radioactividad en el intestino grueso. Las vidas medias de eliminación en el tracto respiratorio fueron de 2-3 hs para la fase rápida inicial y de 25-50 hs para la fase lenta subsiguiente.

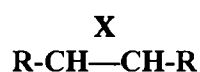
TRANSFORMACIÓN METABÓLICA

El metabolismo de los PAH sigue el esquema del metabolismo xenobiótico, la acción de la mayoría de los xenobióticos culmina en excreción o en inactivación metabólica. Algunos compuestos, por otro lado, requieren la activación metabólica antes de ejercer alguna acción biológica. En la mayoría de los casos estas biotransformaciones, activaciones así como inactivaciones, se llevan a cabo mediante sistemas enzimáticos especializados. El papel esencial de estas enzimas es facilitar la eliminación de los xenobióticos. Los compuestos solubles en agua normalmente no necesitan ser metabolizados, ya que pueden excretarse en sus formas originales. Los compuestos lipofílicos pueden eliminarse a través de la excreción biliar, o pueden metabolizarse para volverse más polares, y así más solubles en agua, tal que sean excretados a través de los riñones.

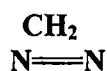
El metabolismo de los xenobióticos normalmente se lleva a cabo en dos fases. La

fase 1 involucra reacciones de oxidación en la mayoría de los casos, mientras que la **fase 2** involucra la conjugación (combinación) con unidades muy solubles en agua. A veces, los productos de la biotransformación son inestables y se descomponen para dar compuestos muy reactivos, como: radicales libres, electrófilos fuertes o anillos de tres miembros muy tensionados (epóxidos, azaridinas, episulfuros y diazometano; Fig. 17) que tienen una tendencia a la apertura nucleofílica de los anillos.

Para que sea retenido dentro de las células, las reacciones químicas tienen que ocurrir a través de procesos enzimáticos en los que el sustrato sea activado mientras está unido a la enzima. Sólo después que ocurre la reacción deseada, se libera el producto estable. Los compuestos reactivos que se mueven libremente no son bienvenidos en un organismo vivo, porque reaccionan al azar con las macromoléculas, como: ADN, ARN y proteínas. La alteración del ADN conduce a defectos en la replicación y en la transcripción. La alteración del ARN causa mensajes defectuosos que, a su vez, llevan a la síntesis de proteínas anormales, y así, alteran la actividad enzimática y reguladora.



Epóxido X = O; Azaridina X = N; Episulfuro X = S



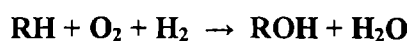
Diazometano

Figura 17: Anillos inestables de tres miembros.

Biotransformaciones de la Fase I

Los procesos de la **fase I** se llevan a cabo mediante una serie de enzimas similares (normalmente designadas como mono-oxidasas de función mixta) o citocromo P-450. El nombre P-450 viene de la observación que, cuando es expuesta a CO, la enzima exhibe una absorción de luz característica con un máximo a 450 nm.

Las reacciones básicas catalizadas por las enzimas del citocromo P-450 involucran la introducción de oxígeno en una molécula. El portador de oxígeno es un grupo prostético que contiene hierro unido a la porfirina. La reacción total catalizada por estas enzimas es la hidroxilación.



El citocromo P-450 se acopla a otra enzima llamada citocromo P-450 reductasa. Ambas enzimas, el citocromo P-450 y la citocromo P-450 reductasa, están unidas dentro de la célula al retículo endoplasmático (*endoplasmic reticulum*: ER). El ER, una red de membranas dentro de la célula, se continúa con la membrana nuclear exterior.

Tanto el citocromo P-450 como su reductasa están predominantemente localizados en el hígado. Sin embargo, también se encuentran cantidades medibles de estas enzimas en los riñones, los pulmones, el intestino, el cerebro y la piel (Nelson, 1980).

Transformación metabólica de los PAH

Los hidrocarburos son primero oxidados para formar *metabolitos de la fase I*, incluyendo metabolitos primarios, como epóxidos, fenoles y dihidrodióles, y luego metabolitos secundarios, como diol-epóxidos, tetrahidrotetrales y fenol-epóxidos. Los metabolitos de la fase I son luego conjugados ya sea con glutatión, sulfato o con ácido glucurónico para formar los *metabolitos de la fase II* que son mucho más polares y solubles en agua que los hidrocarburos de partida.

El metabolismo de los PAH ha sido estudiado *in vitro*, generalmente en fracciones preparadas a partir de hígado de rata, aunque también se usaron otras preparaciones de tejidos. Se esperaría que el metabolismo en tales sistemas fuera mucho más simple que en animales enteros porque las enzimas y co-factores necesarios para la formación de los conjugados con sulfatos, con glutatión o los glucurónidos, pueden ser eliminados o diluidos durante el fraccionamiento del tejido. El uso de estos sistemas parece estar justificado, porque se forman los mismos tipos de metabolitos de la fase I cuando los animales son tratados con hidrocarburos simples, como el naftaleno, como cuando el mismo hidrocarburo es incubado con microsomas hepáticos u homogenatos de tejidos (Boylard et al., 1964). El metabolismo de los PAH fue estudiado así extensamente en células y tejidos en cultivo, los cuales los metabolizan para convertir los hidrocarburos en metabolitos de la fase I y II (Hall y Grover, 1990; Shaw y Connell, 1994).

Se ha prestado particular atención al metabolismo de los PAH en tejidos humanos que podrían exponerse a hidrocarburos presentes en alimentos y en el medio ambiente, y los cuales, por consiguiente, son blancos potenciales para la acción carcinogénica de los PAH (Autrup y Harris, 1983). Las células y tejidos examinados incluyen los bronquios, el colon, agregados de células mamarias, queratinocitos, monocitos y linfocitos. El metabolismo de los PAH mediante macrófagos pulmonares humanos recibió también atención (Marschall et al., 1979) porque es factible que el metabolismo mediante estas células pudiera ser responsable,

al menos en parte, de la alta incidencia de cáncer bronquial en fumadores (Wynder et al., 1970). Los macrófagos pueden envolver a la materia particulada que alcancen las vías terminales de los pulmones y así se esperaría, especialmente en fumadores, que contengan a los PAH. Los macrófagos y la materia particulada envuelta pueden luego ser transportados a los bronquios donde se aproximan y ultimamente a los carcinógenos formados por metabolismo en los macrófagos, pudiendo abandonar a los macrófagos y entrar en las células epiteliales que recubren a los bronquios. Este es un mecanismo que permitiría explicar la alta incidencia de los tumores respiratorios en los grandes bronquios y que se confirma por evidencia experimental.

Los extractos de material orgánico a partir de tejidos aislados de pulmón perfundido de conejos que fueran expuestos intratraquealmente a benzo[*a*]pireno, con o sin óxido férrico, fueron analizados buscando los metabolitos de benzo[*a*]pireno y la mutagenicidad. Los extractos de tejido pulmonar expuestos a benzo[*a*]pireno sólo resultaron mutagénicos y contenían metabolitos del benzo[*a*]pireno. Cuando se co-administró óxido férrico, sólo los extractos de macrófagos fueron mutagénicos, debido a las relativamente grandes cantidades de benzo[*a*]pireno no metabolizado. Estos experimentos demostraron que las partículas de óxido férrico aumentan la captación de benzo[*a*]pireno mediante los macrófagos pulmonares y hacen más lento su metabolismo más allá del período de 3 hs durante los cuales los sistemas pulmonares perfundidos pueden ser mantenidos (Schoeny y Warshawsky, 1983).

La conclusión que el macrófago es la célula metabolizante principal fue además confirmada por los estudios de Ladics et al. (1992a,b), quienes demostraron que la población de macrófagos era la única que podría metabolizar benzo[*a*]pireno, mientras que otros tipos de células esplénicas examinadas, incluyendo las células B, células T, células polimorfonucleares y la cápsula esplénica, no produjeron los metabolitos detectables de benzo[*a*]pireno.

Aunque se forman los mismos tipos de metabolitos a partir de los PAH en muchas preparaciones de células y de tejidos examinados en cultivo, los niveles relativos y las velocidades de formación de estos metabolitos dependen del tipo de tejido o célula que está siendo estudiado y de la especie y cepa de animal del cual se prepararon los sistemas metabolizantes. Con poblaciones heteróneas como las humanas, la velocidad de metabolismo depende del individuo a partir del cual se prepararon los tejidos y células.

Citocromos P-450 y metabolismo de los PAH

El citocromo P-450 es una mezcla de por lo menos 10 isozimas. Aunque todas

ellas realizan esencialmente las mismas funciones catalizadoras y utilizan los mismos sustratos, exhiben preferencias cuantitativas para con el sustrato. También varían en su peso molecular y en su movilidad electroforética. Además, estas isozimas difieren en su respuesta a los inductores específicos.

La *inducción de la enzima* es un fenómeno en el que un xenobiótico causa un aumento en la biosíntesis de una enzima. El fenómeno de inducción procede vía un complejo citoplasmático receptor-inductor, el cual a su vez interactúa con un gen apropiado para causar un aumento en la producción de la enzima.

Los citocromos P-450 (**CYP**) son una superfamilia de hemoproteínas que catalizan la oxidación de varias moléculas endógenas así como xenobióticos, incluyendo PAH. Actualmente, se identificaron en varios organismos alrededor de 250 genes que codifican estas enzimas. Para los propósitos de clasificación, los **CYP** fueron organizados en familias y subfamilias de acuerdo con su homología estructural (Nelson et al., 1993).

Ciertos **CYP** pertenecientes a las familias 1, 2 y 3 son expresados en células de mamíferos y son importantes en el metabolismo xenobiótico y uno o más miembros de cada familia es capaz de metabolizar uno o más PAH (Guengerich y Shimada, 1991; González y Gelboin, 1994). La mayoría de los estudios para comparar las propiedades catalíticas de diferentes **CYP** fueron llevados a cabo con compuestos modelo como benzo[*a*]pireno. Esos estudios demostraron que las propiedades catalíticas de diferentes **CYP** pueden diferir en el metabolismo de los PAH (Shou et al., 1994).

Al considerar la contribución de una enzima **CYP** al metabolismo de los PAH *in vivo*, se deben tener en cuenta otros dos parámetros, además de las propiedades catalíticas: el modo de regulación y la especificidad del tejido en esta expresión. Las combinaciones de los tres factores deberían dar una idea de la importancia relativa de una enzima en el metabolismo de los PAH.

Reacción de los Epóxidos formados

Los *epóxidos* son intermediarios frecuentes o productos finales de las reacciones catalizadas por citocromo P-450. Porque son inestables, son responsables de reaccionar en la célula con macromoléculas (específicamente con ADN); estas reacciones llevan a mutaciones o cambios carcinogénicos. Que reaccionen con macromoléculas o no, depende de la estabilidad del epóxido y cuán apropiados sean como sustrato para las enzimas que metabolizan a los epóxidos. Los epóxidos muy inestables, con una vida media de un par de minutos o menos, no representan un gran peligro porque se descompondrán antes de tener una oportunidad de reaccionar con el ADN. Los epóxidos muy estables reaccionarán sólo

lentamente con el ADN, y si lo hacen, probablemente se transformen enzimáticamente en compuestos inocuos.

Los epóxidos son degradados mediante dos reacciones enzimáticas y dos no-enzimáticas. Una enzima unida al retículo endoplasmático llamada epóxido-hidrolasa (también llamada epóxido-hidrasa) convierte a los epóxidos en *trans*-dioles (Fig. 18 A), los cuales se pueden conjugar posteriormente. La otra reacción involucra glutatión y una enzima: glutatión-S-transferasa (Fig. 18 B). El producto final, un *trans*-(hidroxi)glutatión conjugado, es eventualmente conducido al correspondiente derivado del ácido mercaptúrico.

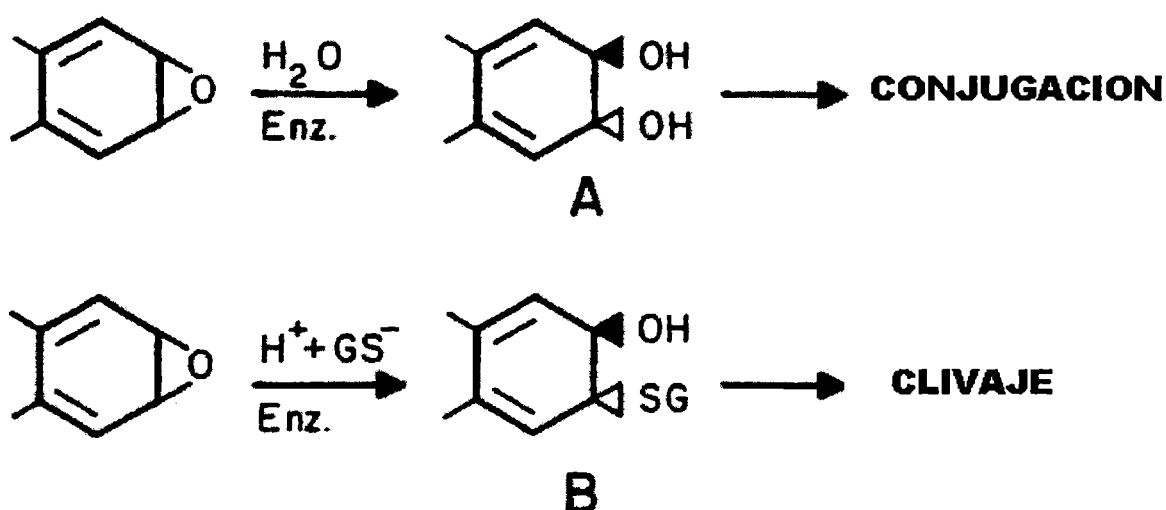


Figura 18: Reacción enzimática de los epóxidos mediante epóxido-hidrolasa (A) y glutatión-S-transferasa (B). Los triángulos negros indican uniones arriba del plano; los triángulos blancos indican uniones debajo del plano.

Las dos reacciones no-enzimáticas son la adición de agua del tipo SN_2 resultando en la formación de un *trans*-diol y el reordenamiento de tipo SN_1 referido al desplazamiento que produce la formación de un fenol (o arenol) (Fig. 19).

Conjugaciones (Fase 2)

Los compuestos lipofílicos que son convertidos mediante procesos de la fase 1 en productos polares, algo más hidrofílicos, pueden sufrir una transformación adicional en materiales muy solubles en agua mediante diferentes tipos de conjugación. Desde el punto de vista químico, las conjugaciones pueden ser divididas en *conjugaciones electrofílicas* (el agente conjugante es un electrófilo) y *conjugaciones nucleofílicas* (el agente conjugante es un nucleófilo). Las conjugaciones electrofílicas involucran: glucurónido, sulfato, acetato, glicina, glutamina y transferencia de metilo; los primeros tres tipos son los más comunes. La conjugación nucleofílica sólo involucra glutatión.

Las conjugaciones electrofílicas proceden a través del mecanismo SN_2 que se caracteriza por un ataque estereoespecífico del xenobiótico en el átomo electrofílico del agente conjugante, donde: X es O, N o S; R-X es un xenobiótico nucleofílico; y Y:Z es un agente conjugante electrofílico (Fig. 19).

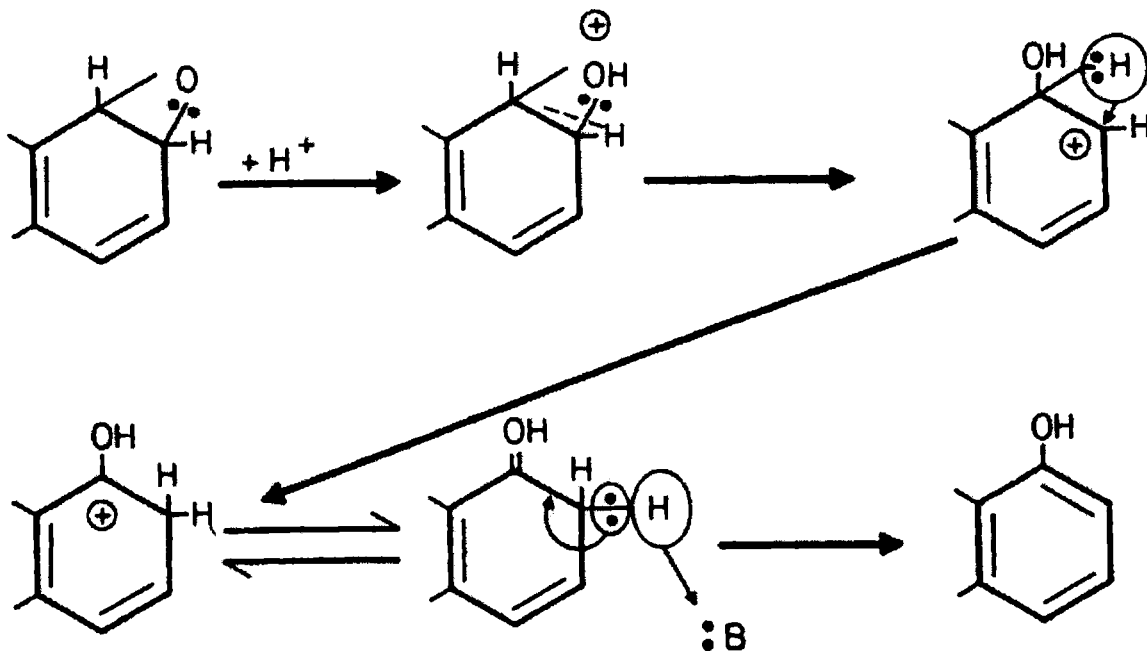
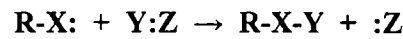


Figura 19: Conversión de un epóxido en un arenol mediante un reordenamiento; $:B$ representa a la base.

La glucuronidación se lleva a cabo mediante la glucuronil-transferasa unida a ER, una enzima de un peso molecular de 200.000-300.000, consistiendo en 3-6% de glicoproteína. Los sustratos son fenoles, alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, hidroxilaminas y mercaptanos. El grupo del ácido glucurónico se dona mediante el ácido uridin-difosfato-glucurónico (UDPGA). Este cofactor se forma a partir de uridin-difosfato-glucosa (UDPG) por oxidación. La estructura del cofactor y el esquema de la reacción se presenta en la Fig. 20. La configuración α en el C-1' del cofactor se invierte a β en el producto conjugado. Los conjugados glucurónidos son hidrolizados a agliconas mediante *p*-glucuronidasa, una enzima que se encuentra en los lisosomas y en las bacterias intestinales.

Los fenoles (arenos), esteroides y las especies *N*-hidroxiladas sufren conjugación con sulfato. Las enzimas en estas reacciones son sulfotransferasas citoplasmáticas y el cofactor es un anhídrido mixto entre los ácidos sulfúrico y fosfórico, y 3'-fosfoadenosin-5'-

fosfosulfato (PAPS). La conjugación con sulfato se muestra en la Fig. 21. Los conjugados con sulfato son sensibles a los ataques mediante sulfatasas, que los deriva a los materiales de origen.

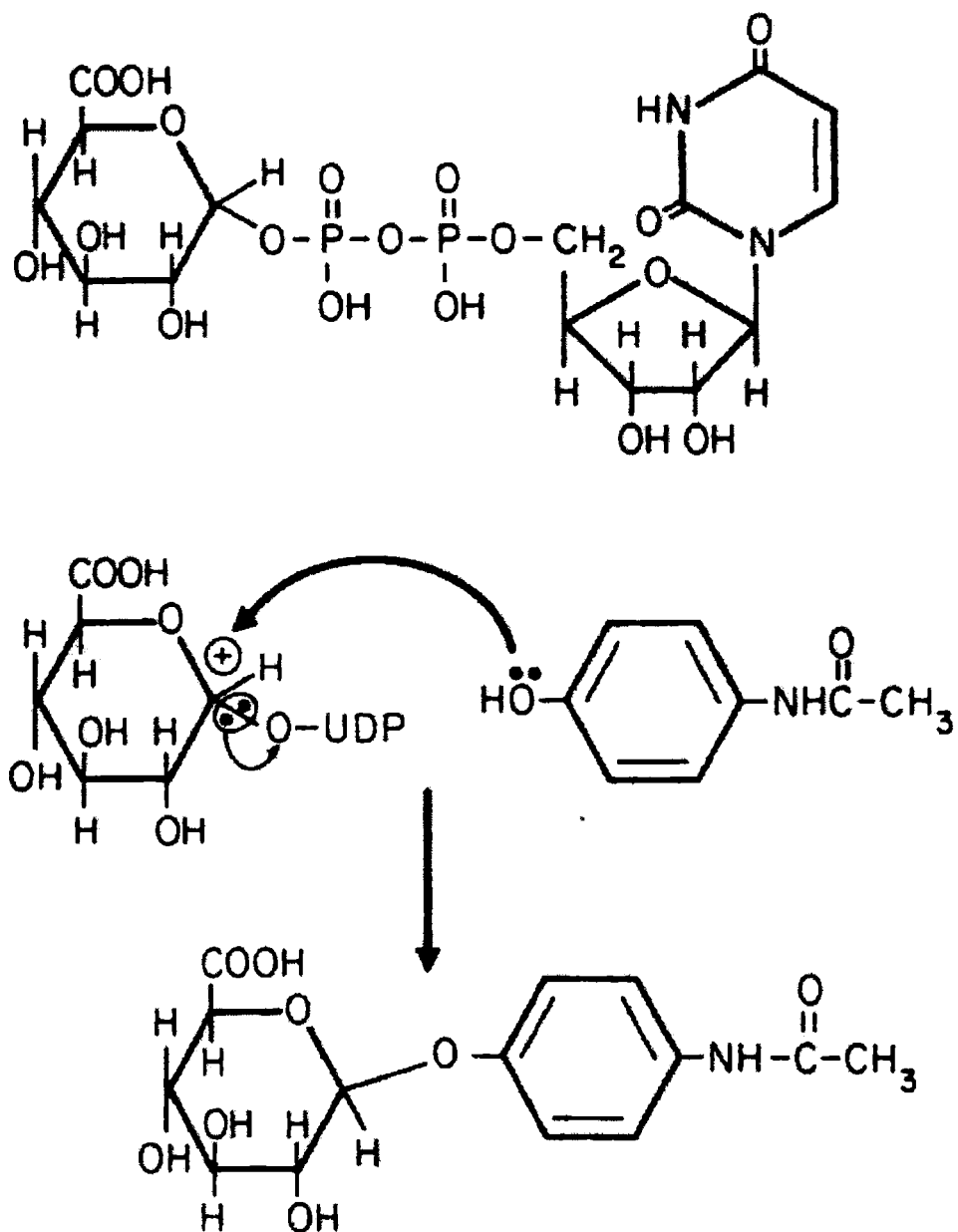


Figura 20: Acido uridin-5'-difosfo-*D*-glucurónico (UDPGA). Mecanismo de conjugación de *p*-hidroxiacetilánilina con ácido glucurónico.

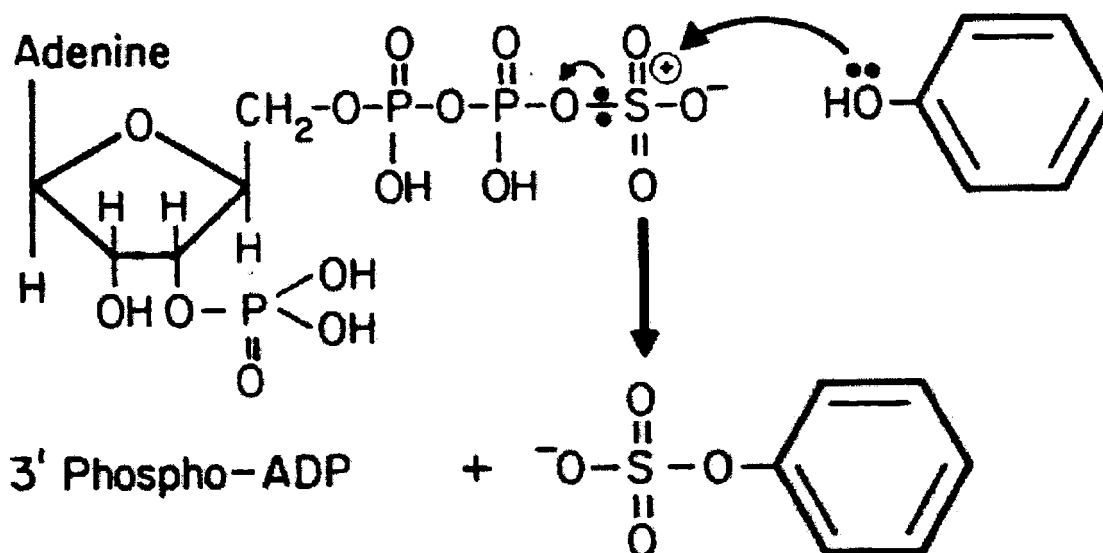


Figura 21: Mecanismo de la reacción de 3'-fosfoadenosin-5'-fosfosulfato (PAPS) con fenol

Glutación

El glutación es el tripéptido: γ -glutamil-cisteinil-glicina que se encuentra en la mayoría de los tejidos, pero sobre todo en el hígado (100 g de tejido hepático contiene 170 mg de glutación reducido). El glutación juega muchos papeles importantes en el metabolismo celular. En lo que se refiere al metabolismo de los xenobióticos, está involucrado tanto en reacciones enzimáticas como no-enzimáticas. No-enzimáticamente, actúa como un captor de bajo peso molecular de xenobióticos electrofílicos reactivos. Mientras su concentración permanezca suficientemente alta, es probable que compitan el ADN, el ARN y las proteínas en capturar a los electrófilos.

Las reacciones enzimáticas que involucran al glutación son catalizadas por una serie de isozimas, conocidas bajo el nombre común de glutación-*S*-transferasa (Ketterer et al., 1992), con amplia especificidad para los sustratos electrofílicos. (Las *isozimas* son las enzimas con diferentes composiciones químicas pero que realizan las mismas funciones catalíticas). Por lo menos cinco isozimas comprenden 10% de la proteína hepática soluble. La glutación-*S*-transferasa cataliza la reacción entre el glutación y los epóxidos alifáticos y aromáticos, así como haluros aromáticos y alifáticos. El producto conjugado es además hidrolizado con la remoción de los residuos glutamilo y glicilo, seguido por una *N*-acetilación mediante acetiltransferasa. El producto final es el ácido mercaptúrico, que es muy soluble en agua y se excreta fácilmente por orina (Fig. 22).

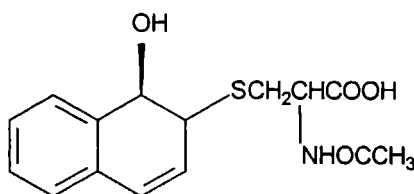


Figura 22: Estructura del ácido mercaptúrico.

Es obvia la importancia del glutatión como agente desintoxicante. Su disminución, ya sea por predisposición genética, o bien, por cargas pesadas persistentes de xenobióticos (como ioduro de metilo, cloruro de bencilo y naftaleno), predispone a la hepatotoxicidad y mutagenicidad por otros agentes externos.

Enzimas individuales del citocromo P450 que metabolizan a los PAH

CYP1A: CYP1A parece ser la única enzima con capacidad metabólica para una amplia variedad de moléculas de PAH. Se expresa en varios tejidos pero generalmente en un nivel constitutivo bajo (Guengerich y Shimada, 1991). La inducción de CYP1A1 es controlado mediante el receptor Ah (aril hidrocarburos; en inglés: *aryl hydrocarbon*) (Negishi et al., 1981; Guengerich y Shimada, 1991; Yamazaki et al., 2000).

CYP1A2: El otro miembro de la familia CYP1A es CYP1A2, que también metaboliza a los PAH (Guengerich et al., 1999). Sin embargo, su capacidad para metabolizar al benzo[*a*]pireno para dar el metabolito 3-hidroxiado, por ejemplo, es alrededor de un quinto del de CYP1A1 (Aoyama et al., 1989; Shou et al., 1994; Bauer et al., 1995; Yamazaki et al., 2000). La expresión de CYP1A2 está también regulado mediante el receptor Ah, pero no exactamente en la misma forma que CYP1A1 (Negishi et al., 1981; Guengerich y Shimada, 1991).

CYP1B: La subfamilia CYP1B fue descubierta recientemente. Una vez que se la aisló, se encontró que era capaz de metabolizar a los PAH. Resulta interesante que su expresión esté también bajo el control de los receptores Ah (Savas et al., 1994) en glándulas adrenales de ratas (Bhattacharyya et al., 1995) y en varios tejidos humanos (Sutter et al., 1994; Shimada et al., 1996; Yamazaki et al., 2000). Varios PAH pueden actuar como sustratos para esta enzima (González y Gelboin, 1994; Shen et al., 1994).

CYP2B: Se demostró que esta enzima era capaz de metabolizar benzo[*a*]pireno para dar 3- y 9-fenoles y *trans*-dihidrodióles (Shou et al., 1994), y que podían involucrarse en

el metabolismo de 7,12-dimetilbenzo[*a*]antraceno (Morrison et al., 1991a). Las enzimas **CYP2B** pueden jugar un rol importante en el metabolismo de los PAH, sólo cuando son inducidas (Hall et al., 1989; Honkakoshi y Lang, 1989).

CYP2C: La subfamilia **CYP2C** contiene varios miembros, algunos de los cuales son expresados a niveles altos en el hígado humano. Más de un miembro de esta subfamilia puede ser capaz de metabolizar PAH; así, **CYP2C9** humano y, en menor grado **CYP2C8**, metaboliza benzo[*a*]pireno dando 3- y 9-fenoles y *trans*-dihidrodiolés (Morrison et al., 1991a,b; Todorovic et al., 1991; Yun et al., 1992; Shou et al., 1994).

CYP3A: **CYP3A** es una de las enzimas **CYP** más abundantes en el hígado humano, y puede metabolizar benzo[*a*]pireno y algunos de sus dihidrodiolés dando varios productos metabólicos (Shimada et al., 1989; Yun et al., 1992; Shou et al., 1994; Bauer et al., 1995). En un estudio, la enzima **CYP3A4** humana fue la más importante en la 3-hidroxilación hepática del benzo[*a*]pireno (Yun et al., 1992).

Regulación de las enzimas del citocromo P-450 que metabolizan a los PAH

Los estudios con unos pocos compuestos prototipos como el benzo[*a*]pireno y sus metabolitos y el 7,12-dimetilbenz[*a*]antraceno indican que varios **CYP** están involucrados en el metabolismo de los PAH. Como cada uno tiene su propia capacidad metabólica, modo de regulación y expresión tisular específica, el que juegue un rol clave en el metabolismo de los PAH *in vivo* en cada momento puede variar y dependerá del compuesto a ser metabolizado, pre-exposición a los inductores de los **CYP**, el tipo de tejido y células donde está ocurriendo el metabolismo y el genotipo del individuo en casos de polimorfismo genético (Raunio y Pelkonen, 1994).

Muchos PAH que son metabolizados por mono-oxigenasas dependientes de **CYP** también inducen el sistema enzimático. Esta capacidad de los PAH para inducir su propio metabolismo usualmente resulta en menores niveles tisulares y excreción más rápida del hidrocarburo (Schlede et al., 1970b; Aitio, 1974). Aunque **CYP1A1** es principalmente responsable de la activación de PAH en los pulmones y **CYP1A2** en el hígado, las investigaciones más recientes han demostrado que otras isoformas de **CYP** pueden también contribuir al metabolismo de los PAH en los mamíferos (Jacob et al., 1996). Así, el pretratamiento de los animales con inductores de los sistemas de mono-oxigenasas está frecuentemente asociado con una disminución en la incidencia de tumores. En cambio, los estudios con cepas de ratones que difieren genéticamente en la capacidad de sus sistemas de mono-oxigenasas a ser inducidos por PAH, indican que la inducibilidad puede también estar asociada con un aumento en la respuesta tumorigénica o toxicológica (Nebert, 1980). La

inducción del sistema de mono-oxigenasas mediante diferentes tipos de inductores puede resultar en diferentes perfiles de metabolitos de los hidrocarburos, aunque el grado del efecto parece ser variable (Schmoldt et al., 1981). Se investigó el metabolismo de benzo[*a*]pireno en más detalle que el de otros hidrocarburos y es usado aquí como un ejemplo.

Metabolismo del benzo[*a*]pireno

En los primeros estudios, los metabolitos de PAH aislados o excretados por animales experimentales consistieron en derivados hidroxilados, comúnmente en la forma de conjugados. Así, el esquema general del metabolismo xenobiótico se aplica a los PAH (Cooper et al., 1983; Hall y Grover, 1990).

Uno de los principales intereses en el metabolismo de los hidrocarburos surgió, sin embargo, del hecho que los PAH, como muchos otros carcinógenos, son químicamente no reactivos y que sus efectos biológicos adversos son probablemente mediados por metabolitos electrofílicos capaces de una interacción covalente con macromoléculas críticas como el ADN. El benzo[*a*]pireno es metabolizado inicialmente en varios epóxidos mediante el sistema microsomal de mono-oxigenasas dependientes de CYP. El inicio de las relaciones metabólicas se ilustra para el benzo[*a*]pireno en la Fig. 23. El *benzo[*a*]pireno* es el principal hidrocarburo policíclico carcinógeno en el medio ambiente, y en su estado nativo es inocuo, pero se metaboliza mediante el citocromo P-450. El metabolismo completo es bastante complicado debido a las muchas posiciones disponibles en el benzo[*a*]pireno. Estas reacciones conducen a la formación de epóxidos, los cuales pueden ser hidratados a dihidrodioles, específicamente *trans*-dioles, en una reacción que es catalizada por la epóxido-hidrolasa (Oesch, 1973), reaccionar con glutatión enzimáticamente mediante glutatión-S-transferasa (Chasseaud, 1979) o con glutatión químicamente para convertirse en arenoles mediante el reordenamiento no-enzimático.

La velocidad de estas conversiones depende de la estabilidad química de los epóxidos y de su adaptabilidad al sustrato en las reacciones enzimáticas involucradas. Ambos, a su vez, dependen de la posición de los epóxidos en la molécula. Los dioles y los arenoles se pueden conjugar con el ácido glucurónico, o bien, con el sulfato. Los productos de la conversión inicial se pueden reprocessar, una y otra vez, con la formación de nuevos epóxidos. La conversión crítica que activa al benzo[*a*]pireno y a otros PAH dando carcinógenos depende de la presencia de la región-bahía (Low y Castagnoly, 1980).

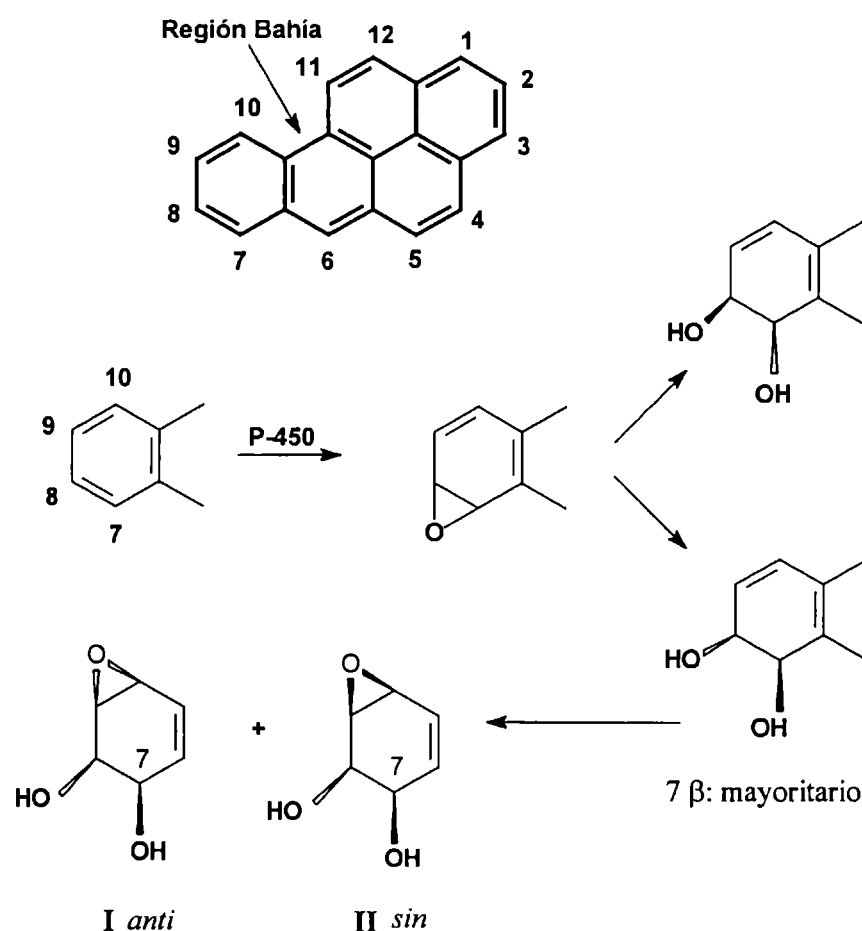


Figura 23: Activación carcinogénica de benzo[*a*]pireno.

El primer paso en la activación carcinogénica de benzo[*a*]pireno es la formación del 7,8-epóxido. Esta sustancia es convertida por la epóxido-hidrolasa en dos *trans*-dioles de los cuales el 7β es el mayoritario. La formación del diol activa el doble enlace 9,10 y así facilita la formación de dos 7,8-dihidrodiol-9,10-epóxidos, siendo el componente principal la forma *anti* (I en la Fig. 23) y el menor la forma *sin* (II en la Fig. 23). Ambos compuestos son sustratos pobres para la epóxido-hidrolasa. El 7,8-dihidrodiol-9,10-*anti*-epóxido es la forma carcinogénica del benzo[*a*]pireno. Su vida media es de 8 minutos, que es probablemente un tiempo suficientemente largo como para reaccionar con el ADN. En cambio, su análogo *sin* tiene una vida media de sólo 0,5 min, y así, es muy inestable como para dañar a las células.

Además de las reacciones descritas, la activación del benzo[*a*]pireno puede involucrar la formación de 1,6-, 3,6- y 6,12-quinonas. A su vez, estos compuestos pueden formar los radicales 6-fenoxilo carcinogénicos (Selkirk, 1980). Así, el 6-hidroxibenzo[*a*]pireno se oxida espontáneamente o bien metabólicamente dando 1,6-, 3,6- o 6,12-quinona, y este fenol es también un presunto intermediario en la oxidación de

benzo[*a*]pireno a las tres quinonas que es catalizado por prostaglandina-*H*-sintasa. Además otros dos fenoles pueden sufrir un metabolismo oxidativo adicional: el 3-hidroxibenzo[*a*]pireno es metabolizado a la 3,6-quinona y el 9-hidroxibenzo[*a*]pireno es oxidado al 4,5-óxido de la región **K**, el cual es hidratado al correspondiente 9-hidroxi-4,5-dihidrodiol (Jernström et al., 1978). Los fenoles, las quinonas y los dihidrodioles pueden también ser conjugados para dar glucurónidos y sulfato ésteres, y las quinonas pueden también formar conjugados de glutatión.

Además de estar conjugados, los dihidrodioles pueden sufrir un metabolismo oxidativo adicional. El sistema de mono-oxigenasas metaboliza el benzo[*a*]pireno-4,5-diol a varios metabolitos, mientras que el 9,10-dihidrodiol es metabolizado predominantemente a sus 1- y 3-fenol derivados, formándose sólo cantidades menores de un 9,10-diol-7,8-epóxido. En contraste con el metabolismo del 9,10-dihidrodiol, la ruta principal del metabolismo oxidativo del benzo[*a*]pireno-7,8-dihidrodiol es a un 7,8-diol-9,10-epóxido, y la formación del triol es una ruta menor. Los diol-epóxidos pueden ellos mismos ser metabolizados adicionalmente a triolepóxidos y pentoles (Dock et al., 1986) y pueden conjugarse con glutatión a través de una reacción química, o bien, vía una reacción catalizada con glutatión-*S*-transferasa (Cooper et al., 1980; Robertson et al., 1986). Pueden también hidrolizarse espontáneamente a tetroles, aunque la epóxido-hidrolasa no parece catalizar esta hidratación. También se puede catalizar el metabolismo oxidativo adicional del benzo[*a*]pireno-7,8-diol mediante prostaglandina-*H*-sintasa (Eling et al., 1986; Eling y Curtis, 1992), mediante un sistema de mieloperoxidasa (Mallet et al., 1991) o mediante lipoxigenasas (Hughes et al., 1989). Estas reacciones pueden ser de particular importancia en situaciones en las cuales hay niveles relativamente bajos de CYP (por ejemplo en células y tejidos inducidos) o cuando ocurre la irritación crónica y/o la inflamación, como cuando se fuman cigarrillos (Kensler et al., 1987; Ji y Marnett, 1992). Los productos detectados tienen incluidos diol-epóxidos (Mallet et al., 1991; Ji y Marnett, 1992) y tetroles.

Consideradas en conjunto, estas reacciones ilustran que el benzo[*a*]pireno en particular, y los PAH en general, pueden sufrir una multitud de transformaciones metabólicas simultáneas o secuenciales; también ilustran la dificultad en determinar qué metabolitos son los responsables de varios efectos biológicos resultantes del tratamiento con los PAH de partida.

Una complejidad adicional en el metabolismo de los PAH se origina en el hecho que los compuestos son metabolizados a productos ópticamente activos. Se pueden generar cuatro isómeros, ya que cada diastereómero puede ser resuelto en dos enantiómeros. En los microsomas hepáticos de rata, más del 90% del benzo[*a*]pireno-7,8-óxido formado (Fig. 23)

consiste en el enantiómero (+). El epóxido es luego metabolizado estereoespecíficamente mediante epóxido-hidrolasa al (-)-7,8-dihidrodiol. Este dihidrodiol metabólicamente predominante es metabolizado en cambio, primariamente a un único diol-epóxido isómero, el (+)-*anti*-benzo[*a*]pireno-7,8-diol-9,10-epóxido. La importancia biológica de la formación estereoselectiva de los isómeros del 7,8-diol-9,10-epóxido es que el isómero metabólicamente predominante es también el isómero con la mayor actividad inductora de tumores y el que se ha encontrado que está unido predominantemente en forma covalente al ADN en una variedad de células y órganos de mamíferos que han sido expuestos al benzo[*a*]pireno.

El metabolismo del benzo[*a*]pireno fue examinado, en detalle, en preparaciones de tejidos humanos, incluyendo células, cultivos de explantos, homogenatos de tejidos y preparaciones microsomales. No se informaron diferencias en el metabolismo o activación del benzo[*a*]pireno que podrían corresponder a variación en la susceptibilidad de distintos tejidos animales y humanos a sus propiedades carcinogénicas. Los estudios con células cultivadas y otros sustratos como benz[*a*]antraceno, sin embargo, indican que la bioactivación de los PAH depende de la especie (Jacob, 1996).

Eliminación y excreción

La mayoría de los metabolitos de los PAH son excretados por heces y orina. Se estudió más extensamente la excreción urinaria de los metabolitos de los PAH que la excreción por heces, pero la importancia de la circulación enterohepática de los metabolitos condujo recientemente a un aumento de la investigación de esa última.

Se han restringido los estudios detallados del metabolismo y la excreción de los PAH en animales enteros principalmente a los compuestos más simples. Debido a la toxicidad de los hidrocarburos más grandes y a la complejidad de su metabolismo, la mayoría de los estudios de estos compuestos se llevaron a cabo en homogenatos hepáticos y preparaciones microsomales o con cultivos de células (Jacob et al., 1990b; Withey et al., 1991; Buckley y Lioy, 1992; Grimmer et al., 1991 a, 994).

Retención y *turnover*

Se conoce muy poco acerca de la retención y *turnover* de los PAH en mamíferos. Se puede deducir a partir de los pocos datos existentes sobre las cargas corporales de hidrocarburos que los PAH no persisten por largos períodos y por lo tanto deben sufrir un *turnover* bastante rápido. Como hemos visto, durante el metabolismo, las unidades de PAH se unen covalentemente a los constituyentes tisulares como proteínas y ácidos nucleicos. Los metabolitos unidos a las proteínas probablemente persisten, por lo tanto, por períodos que no

exceden el tiempo de vida normal de la proteína misma. Los aductos de los ácidos nucleicos formados a partir de reacciones de los metabolitos de los PAH se podría esperar que difirieran en su persistencia en el cuerpo según fuesen aductos de ARN o de ADN. Aunque la mayoría de los aductos de ADN son removidos bastante rápidamente mediante reparación, pequeñas fracciones pueden persistir por largos períodos. La persistencia de estos aductos en tejidos, tales como la piel de ratón, es de considerable interés, ya que una de las características básicas del mecanismo en dos etapas de la carcinogénesis es que la aplicación del promotor del tumor puede ser retrasado por varios meses sin reducir marcadamente el rendimiento eventual del tumor.

La persistencia de los aductos es también consistente con las teorías multietapas de la carcinogénesis, en las que los pasos múltiples en la transformación neoplásica dependen de la acción mutagénica y de otras acciones de los carcinógenos.

Cargas corporales de PAH en humanos

Como los efectos de los carcinógenos químicos están probablemente relacionados, tanto con la dosis como con la duración de la exposición, es importante determinar la carga en el cuerpo humano de carcinógenos durante un tiempo de vida. Se ha estimado que la captación total de PAH en una vida de 70 años puede llegar a la cantidad equivalente a 300 mg de benzo[*a*]pireno (Lutz y Schlatter, 1992); sin embargo, los habitantes de conos urbanos probablemente inhalan cantidades adicionales de PAH.

Métodos analíticos

De los métodos usados para la detección de los aductos carcinógeno-ADN (Phillips, 1990; Strickland et al., 1993; Weston, 1993), uno de los más ampliamente usados es la postmarcación con ^{32}P , en la que el ADN es hidrolizado a nucleótidos, los nucleótidos modificados (por ejemplo: aductos) son marcados con ^{32}P -fosfato y los aductos post-marcados son separados por cromatografía en capa delgada y/o cromatografía líquida de alta resolución (Phillips, 1991, y Phillips et al., 1993). Las ventajas principales del ensayo de postmarcación con ^{32}P son su alta sensibilidad.

Una variedad de métodos físicos fueron descritos para la detección de aductos, incluyendo espectroscopía de fluorescencia de línea angosta (*fluorescence line narrowing spectroscopy*), espectroscopía de fluorescencia sincrónica (*synchronous fluorescence spectroscopy*) y algunos procedimientos especializados de cromatografía gaseosa-espectrometría de masa (CG-EM) (Weston, 1993). Los métodos físicos combinan alta sensibilidad sin requerir una anterior radiomarcación de los carcinógenos o de sus aductos, y

pueden ser no-destructivos (Lecoq et al., 1991, 1992; Carmichael et al., 1993; Nesnow et al., 1994; Hecht et al., 1995).

Se han desarrollado métodos sensibles que involucran antisueros específicos para los aductos carcinógeno-ADN. Estos incluyen radioinmunoensayos, ensayos de inmunosorbentes unidos a la enzima y cromatografía de inmunoafinidad (Poirier, 1994).

La mayoría de los metabolitos que reaccionan con los ácidos nucleicos son diol-epóxidos *vicinales* y la mayoría son del tipo de "región en bahía" (Weyand et al., 1993). Además, los PAH metil-sustituidos pueden unirse a los hidroximetil derivados, los que, cuando están conjugados, dan sulfato ésteres electrofílicos (Surh et al., 1990a,b).

Los sitios de ataque sobre las bases de los ácidos nucleicos son generalmente los grupos amino extranucleares de la guanina y la adenina.

También se sospecha fuertemente que los diol epóxidos reaccionan con frecuencia con la posición N7 de la guanina. Este tipo de modificación no se detectó con más frecuencia porque los aductos N7-alquilados parecen poseer un tiempo de vida relativamente corto a pH 7 y por lo tanto se perderían durante el aislamiento y la hidrólisis del ADN.

En los estudios del rol de los cationes radicales en la activación de los PAH *in vitro*, se formaron los aductos en los que la posición 6 del benzo[*a*]pireno estaba unida a las posiciones C8 y N7 de la guanina y la posición N7 de la adenina, y la posición 7-metil del 7,12-dimetilbenz[*a*]antraceno se unió covalentemente a las posiciones N7 de la guanina y de la adenina (Cavalieri et al., 1993; Rogan et al., 1993).

Se describieron las propiedades moleculares de los aductos de benzo[*a*]pireno-7,8-dihidrodiol-9,10-epóxidos con ADN (Jernström y Gräslund, 1994). Actualmente, por consiguiente, todos los aductos hidrocarburo-desoxiribonucleósido deben ser considerados como potenciales lesionantes del organismo.

EFFECTOS SOBRE MAMÍFEROS DE LABORATORIO

Las dosis de PAH individuales poseen una toxicidad moderada a baja, con valores de LD₅₀ generalmente > 100 mg/kg de peso corporal después de una inyección intraperitoneal o endovenosa y > 500 mg/kg de peso corporal después de la administración oral (Plopper et al., 1992).

Los PAH pueden cruzar la placenta e inducir efectos adversos sobre el embrión y el feto. Se encontró que el benz[*a*]antraceno, el benzo[*a*]pireno, el dibenz[*a,h*]antraceno y el naftaleno son embriotóxicos. El benzo[*a*]pireno también redujo la fertilidad femenina y tuvo efectos sobre los oocitos y sobre el desarrollo postnatal.

Las diversas teorías sobre el mecanismo de la carcinogenicidad de los PAH tienen en cuenta la estructura química y el potencial de ionización. Las teorías más prevalentes son aquellas que involucran la región en bahía y cationes radicales. La teoría de la región en bahía se basa en suponer que los diol-epóxidos de los compuestos de partida son los carcinógenos, los cuales reaccionan con los grupos epóxido electrofilicos sobre los átomos de N de las purinas del ADN. La teoría del catión radical postula la oxidación de un electrón de los PAH para formar electrófilos fuertes que reaccionan luego con las bases de ADN. Estas teorías fueron confirmadas experimentalmente mediante la detección de los correspondientes aductos de ADN en los PAH que han sido investigados. No obstante, cualquiera de las teorías no puede cubrir por sí sola los mecanismos de acción de todos los PAH.

EFFECTOS EN HUMANOS

Existe poca información sobre la exposición humana a los PAH individuales. Se conocen informes de exposición accidental al naftaleno y algunos datos sobre estudios definidos a corto plazo con voluntarios. Todos los otros informes son de exposición a mezclas de PAH, con otros compuestos químicos potencialmente carcinogénicos, en situaciones ocupacionales y ambientales. La información sobre los efectos en la salud de estas mezclas está confinada a su potencial carcinogénico, del que hay evidencias provenientes de un número de estudios epidemiológicos, especialmente de cáncer de pulmón y, en algunos casos, cánceres de piel y de vejiga. Como los PAH individuales y las mezclas de PAH se sabe que son carcinogénicos por estudios en animales experimentales, es plausible atribuir el aumento del riesgo de cáncer observado en humanos, predominantemente a los PAH. Además, los resultados de los estudios epidemiológicos son importantes en evaluar dicho riesgo.

Muchos lugares de trabajo poseen atmósferas con altas cargas de PAH. Son afectados los trabajadores de gas, los expuestos a los hornos de coque, trabajadores de impregnación de madera, la gente que trabaja en los incineradores de desechos, los trabajadores en garages de ómnibus, obreros de las refinerías de níquel y cobre y en fundiciones de aluminio, obreros de asfalto y limpieza de chimeneas, entre otros. La evaluación de la inmunocompetencia de los obreros de los hornos de coque indicaron niveles disminuidos de inmunoglobulina en suero y función inmune disminuida.

Los biomarcadores usados para evaluar la exposición a los PAH, incluyen hidroxifenantrenos y 1-hidroxipireno en orina y aductos de ADN en los linfocitos de la sangre periférica.

Exposición de la población general

Naftaleno

El naftaleno se usa con frecuencia en las casas como repelente de insectos, principalmente contra las polillas, y se han informado muchos incidentes de envenenamientos. La anemia aguda hemolítica es un típico efecto sistémico de exposición oral, dérmica o de inhalación. Las dosis letales orales determinadas en casos de envenenamiento accidental son 5-15 g para adultos y 2 g en dos días para un niño de seis años. La exposición repetida a humos o polvos de naftaleno dio lugar a ulceración de córnea, opacidades lenticulares y cataratas (Sandmeyer, 1981).

Exposición dérmica

Los efectos del contacto por piel en individuos sensibles estuvo en el rango desde irritación hasta dermatitis severa después de la exposición a muy pequeñas cantidades de naftaleno, tales como ponerse ropas que hayan sido tratadas con bolitas contra las polillas. Los obreros expuestos al naftaleno pueden desarrollar dermatitis en sus manos, brazos, piernas y abdomen. Se informaron casos de anemia hemolítica en bebés que habían absorbido naftaleno de los pañales guardados con bolitas de naftalina contra las polillas (Anziulewicz et al., 1959).

Inhalación

Se observó anemia hemolítica en bebés que habían inhalado naftaleno de las frazadas de lana tratadas con bolitas de naftalina contra las polillas. Se informó el caso de un hombre con dermatitis exfoliativa que se curó después que todo contacto con naftaleno fuera eliminado. Se ha descrito mutagenicidad específica inducida en linfoblastos humanos por productos de reacción de naftaleno y fenantreno atmosféricos (Sasaki et al., 1996, 1997).

Se han descrito casos locales en los hospitales Rivadavia, Clínicas y Fernández de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (comunicación personal).

MEZCLAS DE PAH

PAH en la combustión no ventilada de carbón en las casas

Se realizaron estudios interdisciplinarios para investigar la exposición a los PAH y los altos porcentajes de cáncer de pulmón en una localidad rural, Xuan Wei, ubicada en la provincia de Yunnan, China (Mumford et al., 1987 a,b). La mortalidad por cáncer de pulmón en esta localidad es cinco veces el promedio nacional de China, especialmente entre las

mujeres, que son quienes presentan el mayor porcentaje en China. La mortalidad por cáncer de pulmón se correlacionó con el uso doméstico del carbón "humeante" (carbón bituminoso medio-volátil con bajo azufre y cenizas altas) para cocinar y calefaccionar. Al monitorear el aire durante la cocción de alimentos dentro de los hogares se demostró que las mujeres estaban expuestas a extremadamente altos niveles de PAH, con una concentración media de benzo[*a*]pireno de $14,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, comparable a los niveles a los que están expuestos los obreros de hornos de coque.

Proporciones altas de las concentraciones de PAH metilados y PAH originales (9,8:1 para mujeres y 5,8:1 para hombres) en muestras de orina de residentes de Xuan Wei confirmaron que estuvieron expuestos a altas concentraciones de PAH alquilados. Por lo tanto, los PAH alquilados pueden jugar un rol importante en la etiología del cáncer de pulmón en Xuan Wei (Mumford et al., 1995).

Se usó 1-hidroxipireno como biomarcador urinario para monitorear la exposición de las poblaciones urbanas a los PAH originados por la combustión de carbón. Se encontró una buena correlación entre las concentraciones de pireno y benzo[*a*]pireno en el aire y 1-hidroxipireno en la orina (Zhao et al., 1990).

PAH en el humo del cigarrillo

Existe abundante literatura sobre los efectos del humo del tabaco en los pulmones humanos (IARC, 1986). En base a más de 100 estudios prospectivos y retrospectivos en más de 15 países, el humo del cigarrillo ha demostrado ser por lejos el factor más importante que contribuye al desarrollo del cáncer de pulmón. Otros tipos de cánceres causados por el humo del cigarrillo incluyen: cánceres de cavidades orales, laringe, faringe, esófago, vejiga, pelvis, adenocarcinoma renal y páncreas.

Se encontraron niveles de 11 ng de benzo[*a*]pireno por cigarrillo en la corriente principal del humo y 103 ng por cigarrillo en la corriente lateral del humo; los valores correspondientes fueron de 6,8 y 7,6 ng por cigarrillo para benzo[*a*]pireno, 20 y 497 ng por cigarrillo para criseno y trifenileno, y 13 y 204 ng por cigarrillo para benz[*a*]antraceno (Grimmer et al., 1987). En el humo lateral, los PAH con cuatro o más anillos fueron responsables del 83% de la actividad carcinogénica total (Grimmer et al., 1988c).

PAH en el shampoo de alquitrán de hulla

De los ocho shampoos comerciales de alquitrán de hulla usados habitualmente como pediculicidas o contra la soriasis, se eligió el de mayor contenido de PAH (100 veces el de los otros), conteniendo por ejemplo 285 mg/kg de pireno y 56 mg/kg de benzo[*a*]pireno,

para ensayar en 11 personas sanas. Se ensayó una dosis de 20 g de shampoo a la noche y la dosis interna de los PAH fue evaluada como 1-hidroxipireno urinario. Un día después de la exposición, la dosis interna fue 10 veces mayor que el nivel de base, similar a lo medido en los obreros de hornos de coque. Se estudió la carcinogenicidad potencial de las formulaciones de shampoo de alquitrán de hulla. Se sugirió que las dosis terapéuticas modestas de agentes que contenían alquitrán de hulla y ditranol son tumorigénicas después de la aplicación combinada, y que su uso debería ser revisado (Phillips y Alldrick, 1994).

Exposición ocupacional

La primera vez que se atribuyó un cáncer relacionado con los PAH debido a una exposición ocupacional fue la de Pott en 1775, quien describió la susceptibilidad al cáncer escrotal de los limpiadores de chimeneas de Inglaterra (Pott, 1775); la segunda fue publicada por Butlin en 1892. Los cánceres dérmicos, fácilmente evitables, se ven poco actualmente debido a la mejor higiene personal y mejores condiciones de trabajo, pero el número de cánceres respiratorios es aún significativamente mayor en los grupos ocupacionales que en la población en general.

Hay muy pocos estudios sobre la exposición ocupacional a PAH individuales, porque, en general, los obreros industriales en trabajos de alto riesgo están expuestos a mezclas de PAH. Los estudios epidemiológicos se realizaron en obreros expuestos en los hornos de coque y gasificación del carbón, en trabajos de asfalto, en fundiciones y en fundiciones de aluminio y gases de escape de diesel (Partanen y Boffetta, 1994; WHO, 1996), como hemos visto en capítulos anteriores.

Se registraron los niveles de exposición a PAH individuales en estas ocupaciones y los niveles de exposición a los PAH totales. En especial, todas las concentraciones de benzo[*a*]pireno con fines comparativos, ya que es el único PAH que fue determinado en casi todas las investigaciones debido a su bien conocida carcinogenicidad.

Lo más importante para una evaluación del posible riesgo de cáncer debido a la exposición a los PAH son estudios de obreros expuestos a hornos de coque en plantas de coque o en los procesos de gasificación de carbón, donde las concentraciones de PAH son considerables con niveles de 1 mg/m^3 de los PAH totales y $300 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de benzo[*a*]pireno (Swaen et al., 1991; Costantino et al., 1995).

Con todo lo visto en este capítulo, se pone de manifiesto los altos riesgos de carcinogenicidad de los PAH, lo cual justifica su estudio y monitoreo periódico.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTA TESIS

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTA TESIS

En este Capítulo se procede a explicar y discutir los aspectos experimentales de esta Tesis, en cumplimiento de los objetivos planteados inicialmente.

Métodos de espectrofluorometría y cromatográficos: su aplicación a los monitoreos de PAH

El uso de la espectrofluorometría para la determinación de hidrocarburos polinucleados fue descrito por Alfred Levi (Canadá), Manfred Ehrhardt (Alemania) y Ádám Zsolnay (EE.UU.). Este método detecta, en forma global, los PAH en el agua. Estos autores estudiaron un método de monitoreo, basado en la fluorescencia, usando un espectrofluorómetro. Se dio a conocer en 1978 y Zsolnay (Universidad de Kiel; de Duke; UNESCO; actualmente Institut für Bodenökologie, Munich) enviaba patrones de criseno para las curvas de calibración a quienes así lo solicitaban (Zsolnay, 1980).

Se eligió un compuesto puro, porque si elegían como patrón a los petróleos, se iban a encontrar diferencias entre los datos de los distintos países, ya que los petróleos tienen distinta composición. Luego se adoptó internacionalmente expresar los datos en microgramos de petróleo por litros de agua de mar, ya que las diferencias no eran tan grandes.

El método no proporciona concentraciones de cada PAH, sino una concentración global que se expresa en μg de petróleo (indicando la procedencia) por litro de agua de mar. Se encontró que la fluorescencia es un tipo de análisis muy sensible y poco sujeto a interferencia, y que es óptimo cuando las concentraciones de crudo son de 70 a 80 partes por billón. Los aceites crudos en agua de mar son detectables por fluorescencia (Grasshof et al., 1983).

El método mencionado sirve para cuantificar las composiciones de PAH en aceites derramados en agua y en animales acuáticos.

La presencia de aceite de petróleo y sus derivados con sus características físicas, químicas y biológicas es inevitable debido a su uso y aplicación en casi todas las actividades humanas, o sea que, por el momento, no tienen sustituto. Se ha visto que los hidrocarburos derivados del petróleo se han expandido a todas partes del mundo.

El método espectrofluorométrico fue muy discutido en principio porque sólo se medían los PAH en conjunto sin determinar la composición de hidrocarburos individuales de la mezcla, pero finalmente el método fue aceptado por muchas instituciones de EE.UU., Alemania y Canadá (Levi, 1980).

Quien dio un paso muy grande para estos estudios fue Neff (1976, 1979), quien determinó y comprobó que los PAH no eran biosintetizados sino que se hallaban en los petróleos y en las combustiones incompletas. Para que le aceptasen su teoría, realizó durante años publicaciones, así como presentaciones en distintos congresos en los cuales había incrédulos, hasta lograr finalmente que el método se utilizara en varios países (Neff, 1996 a,b; 2000; 2001; 2002).

Finalmente, el método fue aprobado por UNESCO y por la Organización Mundial de la Salud como método de monitoreo de hidrocarburos del petróleo (COG, 1981). La importancia del agua es fundamental en nuestros días, ya que las Naciones Unidas proclamó el 22 de marzo como el Día Mundial del Agua (*World Water Day*), el año 2003 como el Año Internacional del Agua Potable (*International Year of Fresh Water*) y recomendó la proclamación de 2005-2015 como la Década Internacional del Agua para la Vida (*International Decade 'Water for Life'*). En Argentina la institución que se ocupa del problema del agua en sus distintos aspectos es ENOHSA (Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento) con 41 consultores.

Para esta Tesis se aplicó este método para el estudio de contaminación en la Antártida, Puerto de Bahía Blanca, Puerto de Mar del Plata, Puerto de La Plata, Puerto de Buenos Aires, y napas freáticas del AMBA. En este caso se eligió el petróleo fueguino como referencia, considerando que se trabajó con muestras de la península antártica y puertos argentinos. En el caso de las muestras del Puerto de Kiel y del Mar Báltico se usó como referencia el petróleo iraní.

Luego se usaron los métodos de cromatografía gaseosa (CGL) y especialmente, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Esta última se utiliza en dos de los métodos (métodos 550 y 550.1) propuestos por EPA (Hodgeson, 1990 a,b) para determinar en cada lugar de muestreo todos los PAH presentes.

Beneficios del HPLC: velocidad, buena resolución, sensibilidad (que depende del detector) -UV en el orden de los nanogramos y fluorescencia en el orden de los picogramos-.

La detección por fluorescencia es más selectiva para los PAH que la detección UV.

Debido a la carcinogénesis de algunos PAH, se requirieron métodos selectivos y sensibles. Por ello, la determinación de los PAH se limita a 16 compuestos que están en el agua, las industrias, el aire, etc.

Los compuestos son: naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[ghi]perileno e indeno[123-cd]pireno. Todos ellos cancerígenos.

La técnica de HPLC con detector de fluorescencia permite detectar sustancias fluorescentes en presencia de sustancias no fluorescentes. La detección basada en fluorescencia es muy sensible y selectiva, siendo ideal para análisis de trazas.

Comparación con la cromatografía gaseosa

La fluorescencia es en 3 órdenes de magnitud más sensible que el UV. Los procedimientos de HPLC con detección de fluorescencia son usados en forma rutinaria para ensayos de bajos niveles de concentración. Otro beneficio de la fluorescencia *versus* UV es la habilidad para discriminar picos interferentes.

La cromatografía gaseosa (CGL) presenta buena separación con casi 3000 platos teóricos, y las columnas capilares de sílica fundida permiten separar los PAH individuales. Se usa detector de ionización llama (FID) e inyector *on column* (directamente en la cabeza de la columna) para evitar diluciones. El detector FID es sensible, tiene linealidad y buena respuesta.

El inconveniente de CGL es que no separa isómeros. Los isómeros pueden ser criseno-fenantreno, benzofluorantenos y los derivados metílicos del benzo[*a*]pireno, con el agregado de que estos últimos son los más cancerígenos de todos.

Para esta Tesis se realizaron estudios usando el método 550 de EPA con HPLC (Hodgeson, 1990 a), (Fig. 24) en el Puerto de Buenos Aires y el Puerto de La Plata, estudiando aguas superficiales, aguas a 60 cm de profundidad, aguas cerca de los muros de las dársenas y lejos de los mismos, en diferentes años y en diferentes estaciones, según se indica en cada caso.

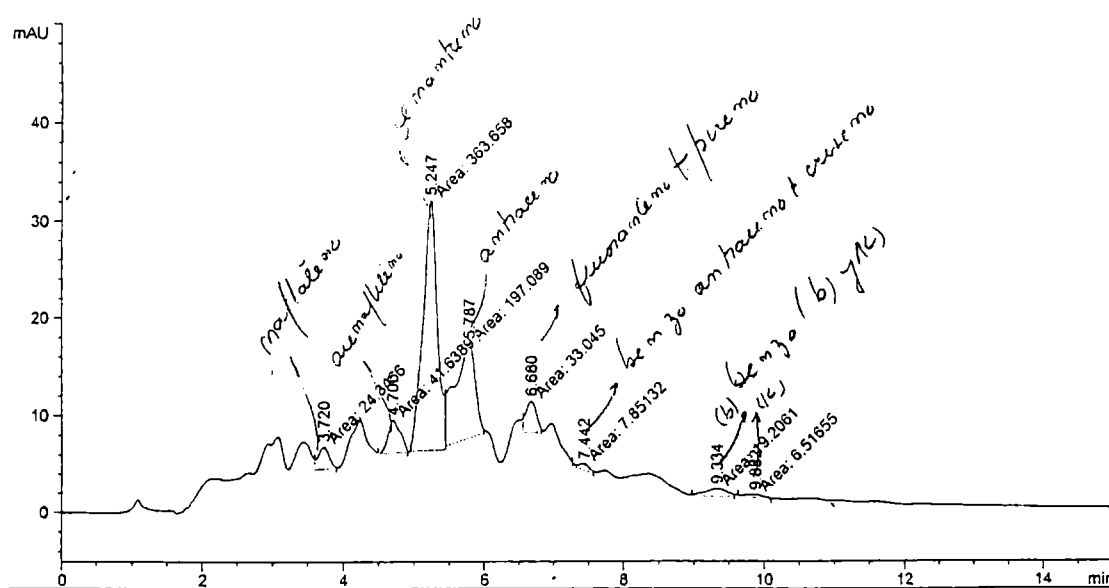


Figura 24: Ejemplo de cromatograma de HPLC realizado en esta Tesis usando el método EPA.

PUERTOS ARGENTINOS

Introducción

Los puertos de Buenos Aires, de La Plata, de Mar del Plata y de Bahía Blanca están mencionados como los puertos más contaminados por sustancias orgánicas e inorgánicas, y fundamentalmente, por PAH en alta concentración. Ésto es posiblemente debido a que son los puertos de Argentina para barcos de ultramar con mayor movimiento. Estas sustancias proceden del agua de desecho industrial, de los derrames de sentina y de la contaminación con polvillo atmosférico. Como antecedentes de estudios previos realizados sobre contaminación hídrica vale la pena mencionar los trabajos de Catoggio y Colombo (Colombo et al., 1989, 1996, 1999, 2000).

En los sitios urbanos y fabriles el aire está muy contaminado por PAH en invierno, observándose que la degradación bacteriana y la debida a la radiación UV es menor que en verano. Pero la emisión de PAH en invierno es mucho mayor que en verano por la calefacción central, las chimeneas, los escapes de autos, etc.

Para cada uno de los puertos estudiados en esta Tesis se da una breve descripción de su localización geográfica y operatividad, que tiene por objeto dar una idea del movimiento de buques de todo tipo que contribuyen a la contaminación de las aguas del mismo.

Puerto de Mar del Plata

El **Puerto de Mar del Plata** (Fig. 25) está situado a 38° 02' de Latitud Sur y 57° 32' de Longitud Oeste, en la ciudad de Mar del Plata, Partido de General Pueyrredón, Provincia de Buenos Aires.

Características

A continuación se hace una breve descripción de los distintos sectores del puerto para tener idea de los orígenes y el tipo de contaminación que lo afectan.

El puerto de Mar del Plata está formado por dos sectores: Sur y Norte. El **sector Sur** es de carácter comercial. Tiene tres espigones denominados, de Norte a Sur, *ultramarino* (Espigón 3), *local* (Espigón 2) y de *pescadores* (Espigón 1), así como una posta de inflamables sobre el lateral interno de la Escollera Sur.

El **sector Norte** consiste en un muelle de pasajeros sobre la Escollera Norte, continúa con una Base Naval ubicada en la **Dársena F**, luego una marina para barcos deportivos protegidas ambas por el Espigón 4. El sector Sur es el denominado como **Dársena**

C. Está limitado por los Espigones 2 y 3, y contiene dos sitios de atraque (12 y 13) sobre el Espigón 3, utilizados para la carga de cereal proveniente de la batería de silos elevadores de granos. Estos silos poseen una capacidad de almacenaje de 25.255 toneladas y cuentan con dos cintas transportadoras que alimentan 8 tubos telescópicos, cuyos extremos se elevan 12,5 m sobre el nivel del cero local (galena de embarque).

Hacia el Oeste se encuentra un muelle utilizado para carga general, de 14 pies de profundidad al cero local y 134 m de longitud. Hacia el Sur, sobre el espigón 2, se hallan tres sitios de atraque (8, 9 y 10), cuya longitud alcanza los 503 m, y con profundidades variables desde 22 a 25 pies, según el sector. Se utilizan para operar con carga general y fuel-oil, así como el sitio 7 ubicado en el extremo del Espigón 2, con una longitud de 178 m y una profundidad de 30 pies.

Puerto de cargas domésticas

Está ubicado en la **Dársena de cabotaje B**, formado por los sitios 5 y 6 ubicados sobre el Espigón 2 hacia el norte, con una longitud de 250 m, atravesado por una vía ferroviaria de trocha ancha, con profundidades variables entre 5 y 17 pies, uno oeste de 133 m de frente, y sitios A, B, C y D al sur sobre el Espigón 1, de 288 m de longitud y profundidades entre 15 y 21 pies que son usados para tráfico doméstico y pesca de altura.

Puerto de Pescadores

Son las instalaciones que comprenden la denominada Banquina de Pescadores y el Espigón 10 (**Dársena A**), área en la cual desarrollan operaciones las lanchas de pescadores y embarcaciones costeras. Tiene una longitud total de 727 m de muelle, con profundidades entre 6 y 19 pies atravesado por una vía ferroviaria de trocha ancha. Sobre el lado sur se encuentra ubicado un *synchrolift*.

Puerto de Inflamables

Ubicado sobre la escollera Sur, al noroeste del muelle para operaciones con gas licuado de petróleo (Espigón 7) tiene un frente de 95 m. Para permitir buques de estilo Mediterráneo. Destinada a las operaciones de buques petroleros y/o gaseros que descargan productos con destino a las plantas de Repsol-YPF, de Gas y la usina de la Provincia de Buenos Aires.

El sector Norte comprende:

1) *Muelle de la escollera Norte*: Ubicado sobre la escollera Norte, posee 220 m de longitud y se usa para cruceros turísticos. Está unido a la Ciudad de Mar del Plata mediante una ruta pavimentada que llega hasta el muelle.

2) *Base de Submarinos*: Localizada al Noroeste del Puerto, protegida por un rompeolas de 474 m de longitud que comienza en la Escollera Norte y está reservado para la Armada Argentina.

3) *Antepuerto*: El canal de acceso tiene una longitud de 700 m, un calado admisible del orden de los 30 pies en 120 m de ancho de solera y taludes con pendiente 1,3. El espejo de agua delimitado por dos escolleras, tiene una superficie de 1.400.000 metros cuadrados. El tráfico principal es la pesca y el movimiento de cargas domésticas, también operan allí buques cerealeros ultramarinos.

Movimiento

Sobre un total de 587.720 toneladas, el Puerto de Mar del Plata trabajó en 1999 con Trigo: 136.739 toneladas; Pescado: 195.903 toneladas; Combustible: 234.723 toneladas y Maíz: 20.355 toneladas.

Dique flotante

A cargo de la empresa Servicios Portuarios Integrados S.A. se acaba de instalar un dique flotante (MOSSDOK 2000). Tiene una eslora máxima de 144 m y 128 m de manga con una capacidad de halaje de 5.000 toneladas. Posee dos grúas de 6 toneladas, de capacidad que se desplazan longitudinalmente a lo largo del muelle. Ésto le permite una gran versatilidad de maniobras de apoyo, colocación y retiro de equipos y herramientas necesarias en toda reparación naval.

Investigaciones realizadas en esta Tesis sobre el Puerto de Mar del Plata

Se hicieron determinaciones de la concentración de PAH a lo largo del puerto de Mar del Plata tomando 70 muestras (Ventajas, 1992).

Los principales contaminantes son los derrames de sentina, los desechos industriales y el polvillo atmosférico. Se trabajó en una lancha de la Prefectura, en cuya parte interior se instaló la ampolla de decantación, los solventes y cajones con recipientes tipo "botellitas" de 130 ml de capacidad, de vidrio color ámbar, y dentro de ellas, sulfato de sodio anhidro. Luego se volcó la fase orgánica en las botellitas, se cerraron éstas, y fueron trasladadas al laboratorio para su análisis.

Sólo se hicieron medidas con datos superficiales. Por ello en la proa se instaló el recipiente para agua superficial atado a una argolla para que no se perdiera.

Las concentraciones se expresaron en microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar ($\mu\text{g/l}$). Un valor de $4 \mu\text{g/l}$ se considera una contaminación común, cercana a $12 \mu\text{g/l}$ es de cuidado y un valor superior a $12 \mu\text{g/l}$ se considera peligroso, dada justamente la influencia cancerígena de los PAH y la absorción de estos hidrocarburos por animales marinos, especialmente los bivalvos.

A continuación se muestra un estudio de la frecuencia de repetición de valores menores y mayores de $4 \mu\text{g/l}$ y sus valores porcentuales por dársena, punta de dársena y total del puerto de Mar del Plata (Tabla 13).

Se estudiaron las distintas dársenas y puntas de dársena, que son sitios donde se acumula el aceite por mareas o por movimiento de lanchas pesqueras que son tan abundantes en el puerto de Mar del Plata.

Análisis de los resultados

Dársena A: Es un lugar frente a empresas y lanchas que evidentemente arrojan aguas de sentina; se encuentran datos altos, como 29,5, 17,6 y $15,1 \mu\text{g/l}$, los cuales se deben también a la caída de aguas de desecho industrial de las industrias asentadas en esas dársenas. Los datos indican peligrosidad para los turistas que sacan de las rocas próximas mejillones para comer, ya que éstos están muy contaminados por PAH.

Dársena B: También aquí los valores son muy altos y se ven manchas de aceite; los valores grandes en las zonas fabriles fueron de 26,0, 25,1, 23,0 y $16,0 \mu\text{g/l}$. Los datos son altos, posiblemente debido a que las lanchas frente a las empresas y las empresas, contaminan la dársena.

Dársena C: Esta dársena tiene una contaminación con un valor máximo de $36,6 \mu\text{g/l}$.

Punta Espigón 3: En estas zonas, se acumulan manchas de aceite por el paso de las lanchas, y la concentración de PAH es alta.

Punta Espigón 2: Entre Dársena C y Dársena A: Los valores que se determinaron son muy altos.

Punta Espigón 1: Hay escasa contaminación, en comparación con los otros espigones, no se ven lanchas ni tampoco empresas.

Punta Espigón 10: Hay un solo valor alto y los demás son valores sin importancia.

Largo de costa hasta el Espigón 7: No hay empresas, no hay lanchas, pero sí se encuentran valores altos: 39,1, 26,0, 17,0 y 16,5 $\mu\text{g/l}$. La razón puede ser la presencia de corrientes que hayan llevado el aceite hasta esa zona.

Espigón 7: Ninguna empresa, valores bajos, excepto en una muestra.

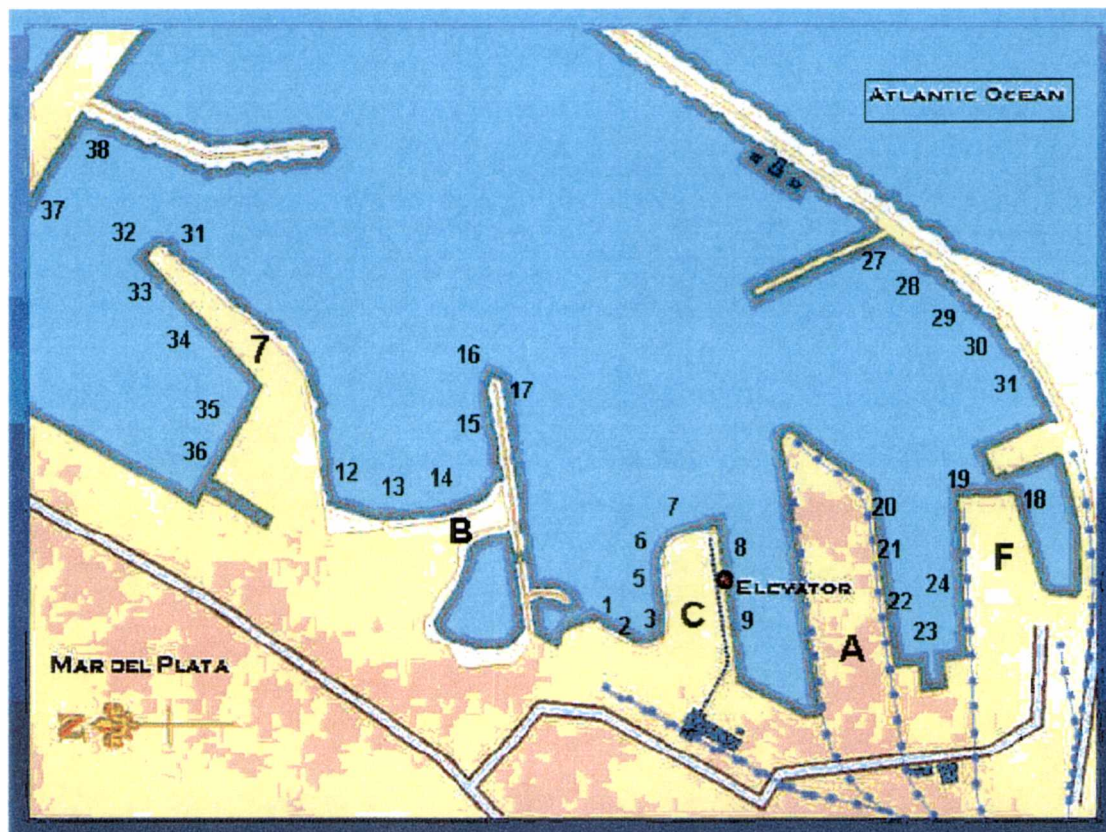


Figura 25: Lugares de toma de muestra del Puerto de Mar del Plata

Tabla 13: Puerto de Mar del Plata: Concentraciones de PAH expresadas en microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar ($\mu\text{g/l}$) (Espectrofluorometría)

Lugar	Nº de muestra	Empresa próxima	Concentración ($\mu\text{g/l}$)
Dársena C	1		28,0
	2		3,3
	3		4,0
	3	Copemar	4,3
	4	Argenbel	0,4
	5	A.G.P. Pesquera	2,0
	6	Mar Azul	10,2
	7	Torre	36,6
	8	Baliza	7,9
Punta Espigón 2	9	Galpón A.G.P.	15,0
	10		37,0
	11		35,0
Dársena B	12	Ventura	23,0
	13	Pez Mar	25,1
	14	Mallino Yajan	12,4
	15	Copemar	26,0
	16	Pescado	12,0
	17	José De Jacobi	16,0
Punta Espigón 1	18		15,0
	19		10,0
Dársena A	20		2,0
	21	Sala de bombeo	15,1
	22		29,5
	23	Menéndez	15,1
	24	De Jacobi	17,6
Punta Espigón 3	25		38,6
	26		2,0
Largo de costa	27	Pabellón sanitario	39,1
	28		26,0
	29		16,5
	30		17,0
	31		0,8
		6	
Espigón 7	31		1,9
	32		11,0
	33		3,5
	34		1,7
	35		2,9
	36		2,0
		38	
Club Náutico	38		0,8
	39		3,5

Puerto La Plata

El **Puerto La Plata** ocupa una posición privilegiada en el marco de los sistemas de transporte de la Argentina y del Cono Sur. Ubicado frente a la Vía Navegable Troncal del Río de la Plata al Océano y a la Hidrovía Paraguay-Paraná, por la que se canaliza la mayor parte de las exportaciones argentinas, muy próximo a la Capital Federal, vinculado con el norte de la provincia y el centro del país por medio de excelentes conexiones terrestres, ofrece una elevada potencialidad para absorber en buena medida los trancos de cargas emergentes del Mercosur.

El Puerto La Plata se halla estratégicamente emplazado con relación a importantes centros de producción y consumo del Gran Buenos Aires, el interior de la provincia y del país. Una excelente red caminera lo vincula con diversas economías regionales que pueden utilizar a esta estación portuaria con alternativa para la exportación y la importación de sus insumos externos. Por otra parte, desde sus orígenes el puerto estuvo vinculado a una vasta red ferroviaria que actualmente es operada por empresas privadas.

Descripción general

Las coordenadas de ubicación del Puerto La Plata son 34° 50' de Latitud Sur y 57° 52' de Longitud Oeste; en tal sentido, el Puerto está emplazado sobre la margen Sur del Estuario del Río de la Plata a 10 km de la ciudad Capital de la Provincia de Buenos Aires y a 60 km vía terrestre y a 37 km vía fluvial de la Ciudad de Buenos Aires, Capital de Argentina.

Características

La totalidad de la Jurisdicción Portuaria se compone por 2.249 hectáreas (ha.) de las cuales 500 ha. corresponden a espejos de agua, 460 ha. a la zona exclusiva de operatoria portuaria (incluida la Refinería Repsol YPF S.A.), 229 ha. a la Zona Franca La Plata, 700 ha. de ocupaciones militares y el resto corresponde a la denominada Isla Santiago Este (Paulino).

Posee una Rada Exterior con profundidades naturales que la convierten en el lugar de espera de los buques de ultramar y se halla ubicada frente al Canal de Acceso del Puerto.

La vía navegable de entrada al área portuaria, está constituida por un Canal de Acceso cuya determinante es de 30 pies al cero local en un ancho de 60 m de solera en toda su extensión. Dicho Canal se encuentra balizado, al igual que el Dock Central y el río Santiago, con un sistema moderno y acorde con la tecnología y reglamentaciones de la navegación en el mundo. El sistema adoptado es el boyado marítimo IALA.

Asimismo se destaca que el Dock Central, en su eje de navegación, posee una profundidad determinante de 30 pies al cero.

Las áreas de maniobra con que cuenta el puerto son tres, a saber:

- 1- Zona "Cuatro Bocas", con un diámetro operativo de 200/250 m y una profundidad de 9,20 m (30 pies).
- 2- Zona de maniobras de Puerto Rocca con un diámetro de 300 m y una profundidad de 30 pies.
- 3- En el extremo S.E. del Gran Dock Central existe una zona apta para maniobras de buques de eslora menor de 170 m, con un diámetro operable de 180 m y posee una profundidad de 9,10 m (30 pies).

Dentro de la jurisdicción portuaria, sobre el Río Santiago se destaca la presencia del Astillero Río Santiago (uno de los más importantes de Sudamérica) y las instalaciones de la Zona Franca La Plata; en dicha Zona han ingresado 8.500 vehículos y maquinarias y 8.818 Teu's (1 Teu equivale a un *container* standard de 20 pies x 8 pies x 8 pies) en 1998 y en 1999 ingresaron a la Zona 6.845 vehículos y 11.900 Teu's.

El área de operatoria del Puerto La Plata cuenta sobre el río Santiago con 250 m de frente de atraque en la Zona Franca, 275 m en el Astillero Río Santiago y 220 m (sitio N°5) en la cabecera Río Santiago Oeste, en la misma Cabecera sobre el Canal Lateral Oeste los Sitios 1, 2 y 3 conforman 588 m de puestos de amarre.

Sobre la margen Oeste (lado Ensenada) del Gran Dock Central se encuentran 1.284 m de muelle conformados por los Sitios No 7, 6 (graneles sólidos-uso preferencial Copetro S.A), 9 (carga general), 10, 11 y 12 (granel líquido - uso exclusivo Repsol YPF S.A), y sobre la margen Este (lado Berisso) se extienden otros 1.284 m de frente de atraque compuestos por los Sitios N° 14, 15, 16, 17 (granel líquido - uso exclusivo Repsol YPF S.A), 18, 19 (carga general) y 20 (embarcaciones de servicio).

El Sitio de amarre más apto para la operativa con carga general es el N° 9, con 17 defensas trapezoidales elásticas, dragado a 28 pies y cuenta con una plazoleta pavimentada de 17.128,80 m² (270 x 63,44 m), iluminada por cuatro torres compuesta de doce artefactos de 1.000 W cada uno, posee red contra incendio, agua potable y energía eléctrica, un pabellón de sanitarios públicos, una báscula (fiscal) para pesaje de camiones con capacidad para 80 toneladas y se accede al sitio por la calle Ortiz de Rosas de 12 m de ancho. Además, el Sitio cuenta con el apoyo de vías férreas en uno de los extremos y de una fracción de tierra de 4,5 ha. a unos 200 m de distancia dentro de la Zona Primaria Aduanera.

Accesibilidad

Vial: Los accesos a la región del Puerto La Plata se pueden agrupar en las siguientes rutas N° 2, 10, 11, 13, 36, 215 y la N° 14 con su empalme a la Ruta N° 205. Es de destacar que, todas ellas se encuentran unidas por medio de la Ruta Provincial N° 6, que las relaciona y vincula con importantes centros de producción y consumo del interior de la provincia y del país, por medio de las siguientes Rutas Nacionales: N° 3 (centro y sur de la provincia y todo el sur del país), N° 5 (centro-norte de la provincia y La Pampa), N° 7 Internacional (norte de la provincia, la zona de Cuyo y Chile), N° 9 Internacional (centro, norte del país y Bolivia) y a través de ella, por medio de la Ruta Nacional N° 14, nos relaciona con la Mesopotamia y por medio de la Ruta Nacional N° 11 con Santa Fe, Chaco, Formosa y por último con el vecino país de Paraguay.

Ferroviaria: En lo referente a la red ferroviaria actualmente se la puede agrupar en dos ramales, que corresponden: al ex Ferrocarril Belgrano actualmente se encuentra en período de rehabilitación a cargo de la UPEF y al ex Ferrocarril Roca (hoy Transporte Metropolitanos Roca-TMR). Esta red permite una fácil conexión con las redes ferroviarias restantes que conectan así al Puerto La Plata con el resto del país según los detalles siguientes: conexión con NCA (Centro y Norte del país), FEPSA (Zona Oeste) y BAP (Cuyo y Centro).

Tráficos y Movimientos: El Puerto La Plata en la actualidad opera con graneles líquidos (combustibles), graneles sólidos (carbón y arena), carga general (bobinas de acero laminado), Teu's, pescado y productos químicos, totalizando, para el año 1999 un volumen de 5.911.050 toneladas.

Información general

La administración y explotación del Puerto La Plata está a cargo del **CONSORCIO de GESTIÓN del PUERTO LA PLATA** que es un Ente Público No Estatal, conforme al Decreto 1596/99. Dentro de las acciones del Consorcio se destacan el programa "Compre Regional", la integración del Consejo Consultivo Asesor del Consorcio de Gestión de carácter *ad honorem* e integrado por las instituciones empresarias y profesionales nucleadas en la Comisión Pro Reactivación del Puerto La Plata (Cámaras de Comercio e Industria de La Plata, Berisso y Ensenada, Colegios de Abogados e Ingenieros, Bolsa de Comercio de La Plata, Cámara Argentina de la Construcción y ACIMCO).

También se ha encarado la actualización del "Plan Regulador para el Puerto La Plata" que fuera realizado a principios del año 1997, visto y aprobado por la delegación holandesa integrada por expertos del Puerto de Rotterdam y las consultoras NEI y GEM.

Respecto al mantenimiento de la infraestructura portuaria, el plan de obras planteado para el corriente año se viene desarrollando de acuerdo a lo planificado, por cuanto ya se ha ejecutado la construcción de la nueva posta de combustibles para el utilaje portuario y ferroviario, el recambio del sistema de balizamiento según las normas internacionales IALA, el que se encuentra funcionando a pleno, en el Canal de Acceso al puerto; dragado de dicho canal a 30 pies en un ancho de solera de 60 m desde el área de maniobras denominado Cuatro Bocas hasta el km 7,700 y a 32 pies con un ancho de solera de 150 m desde este último punto hasta el km 12,000; y se están ejecutando las obras de instalación de 17 defensas elásticas en el Sitio N° 9 y la primera etapa de la obra "Reacondicionamiento de la estructura ferroviaria del Puerto La Plata", quedando para la segunda mitad del año el inicio de las obras Reciclaje de edificio administrativo del Consorcio (ex Club YPF) y la segunda etapa del Reacondicionamiento de la estructura ferroviaria del Puerto.

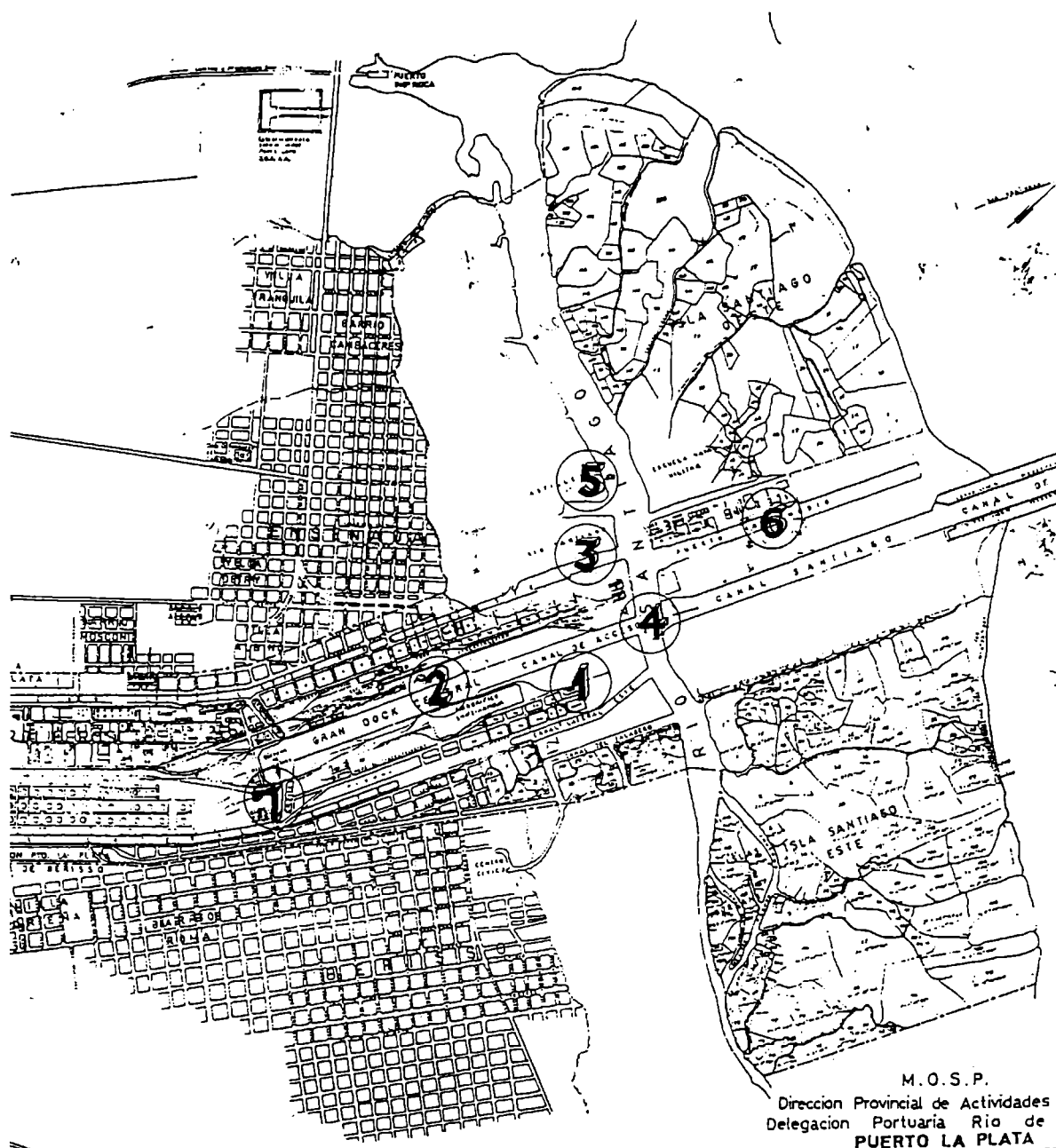
Cabe destacar que, el Consorcio ha renovado el utilaje portuario con la compra de tres vehículos utilitarios, un camión volcador y la reparación del parque de locomotoras que prestan un importante servicio ferroviario con el movimiento de carbón.

Investigaciones realizadas en esta Tesis sobre el Puerto La Plata

Aquí se describen los datos obtenidos en el Puerto La Plata y en el gran Dock Sur central según el método espectrofluorométrico y se analizan las posibles causas de contaminación (Ventajas, 1990a).

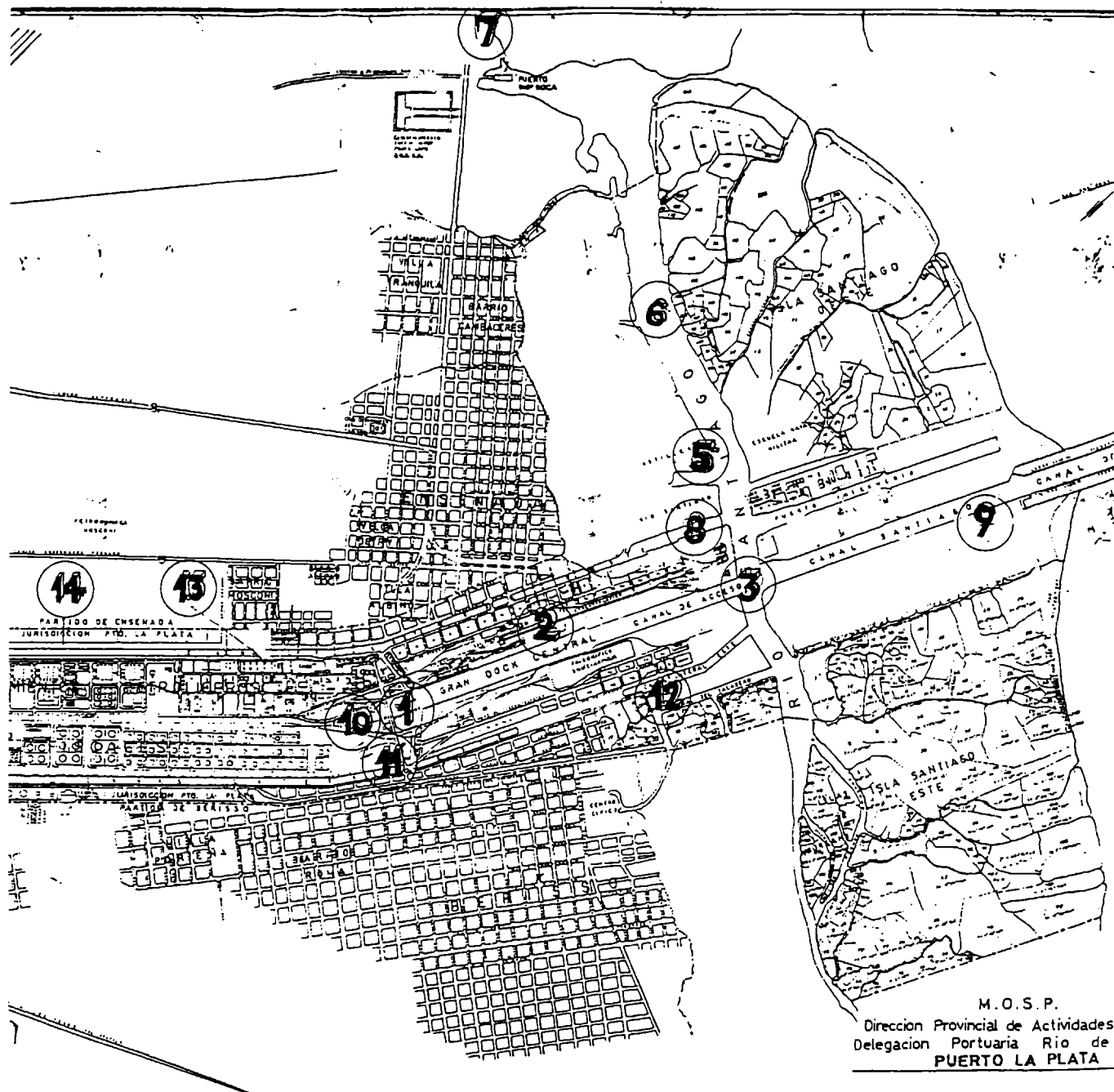
El origen de los datos se debe a la caída de polvillo atmosférico con hidrocarburos polinucleados, así como calefacción central, fábricas, hornos, escape de autos, cigarrillos, desechos industriales que van al agua y derrames de sentina.

Fue recorrido en su totalidad por lanchas de la Prefectura se usó el método espectrofluorométrico tomando las muestras en los lugares que se indican en el mapa (Fig. 26) y el método EPA (Fig. 27).



- 1) Canal Lateral Este; 2) Gran Dock Central; 3) Canal Lateral Oeste; 4) Canal Santiago;
 5) Astilleros Río de La Plata; 6) Club de Regatas; 7) Dársena de maniobras.

Figura 26: Lugares de toma de muestras del Puerto La Plata (Espectrofluorometría)



- 1) Maniobra y Copetro; 2) Cuatro Bocas; 3) Monte Santiago; 4) Balizas; 5) Astilleros;
 6) Fama; 7) Gato; 8) Arenera; 9) Colegio; 10) Reunión Oeste; 11) Lateral Este; 12)
 Saladero; 13) Refinería; 14) Oleoducto.

Figura 27: Lugares de toma de muestras del Puerto La Plata (EPA)

Tabla 14: Puerto La Plata: Concentraciones de PAH en distintas zonas, expresadas en microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar ($\mu\text{g/l}$) (Espectrofluorimetría)

Zona	Concentración ($\mu\text{g/l}$)
Canal lateral Este	32,5-35,2-33,0
Gran Dock central	42,2-43,5-41,3
Canal lateral Oeste	32,5-35,2-45,3-49,4
Canal Santiago	22,3-21,4-22,3
Astillero Río La Plata	12,3-15,2-18,3
Club de Regatas	33,5-35,9-32,5
Dársena de maniobras	8,3-8,2-8,1

Tabla 15: Puerto de La Plata: Concentraciones en el agua superficial expresadas en nanogramos de cada PAH en cada muestra por litro de agua (ng/l) (años 2002-2003) (método EPA)

Zona	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Acenaftileno	Benzantreno
Maniobra	150,0					9,0	
Copetro	760,0	7,4	1,1			9,0	
Cuatro bocas	2,5						
Monte Santiago	390,0	71,0	19,0				
Baliza 4540	120,0						
Baliza 6600	25,0						
Baliza 9000	250,0	6,1					
Baliza Este 5360	2,5						
Baliza Oeste 5360	41,0	53,0	11,0				
Canal Oeste		12,0	25,0				
Astillero	35,0						
Fama		15,0	25,0	1,5		220,0	180,0
Gato	41,0	220,0	11,0			220,0	
Arenera		4,3	7,0				
Colegio	6,7		13,0			10,0	100,0
Kiosco	20,0			100,0			
Reunión Oeste	4,3						
Lateral Este	12,0						
Saladero	1,5						
Refinería	26,0	14,0			91,0	17,0	
Oleoducto	140,0	57,0		470,0			

Tabla 16: Puerto de La Plata: Concentración de PAH en las aguas profundas de La Plata (expresadas en ng/l) (años 2002-2003) (método EPA).

Zona	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Acenaf-tileno	Benzan-treno
Maniobra	80,0						
Copetro	130,0	14,5				2,9	
4 bocas	4,3						
Monte Santiago	180,8	11,0	19,0				
Baliza 4540	450,0						
Baliza 6600	18,0						
Baliza 9000	120,0	4,1					
Baliza E 5360	1,5	1,9					
Baliza O 5360	12,9	2,8					
Canal O		2,3	25,0				
Astillero	13,7						95,0
Fama	160,0	11,0	2,9	14,0	3,2		
Gato	32,0	150,0			39,0		31,5
Arenera		2,3	5,2				32,3
Colegio	5,1	4,9	10,0	100,0			
Kiosco	20,0						
Reunión Oeste	2,3						
Lateral E		11,0					
Saladero	2,1						
Refinería	108,0	28,0		90,0	12,0		
Oleoducto	667,0	107,0	1,8	230,0	110,0		

Análisis de los resultados

El Puerto La Plata se halla próximo a una ciudad muy poblada y con empresas. Para su análisis se tomaron muestras por triplicado en cada lugar indicado en las Tablas 15 y 16, en superficie y a 60 cm de profundidad. Se usaron lanchas de la Prefectura para tomar muestras y luego medirlas en el laboratorio (ver parte experimental).

Aguas superficiales

Aquí la concentración de naftaleno es alta, que como se sabe es el producto más importante presente en el aire y en especial en las aguas de desecho de las refinerías. Además es uno de los PAH que el hombre utiliza para proteger la ropa de los insectos.

Hay concentración alta de naftaleno en maniobra (150 ng/l), Copetro que es una empresa (760 ng/l), Santiago (390 ng/l) y el Oleoducto (140 ng/l).

El fenantreno se encuentra en alta concentración en Arroyo Gato; puede ser que en esta zona no haya habido bacterias degradadoras de hidrocarburos, pues no hay que olvidar que las concentraciones en el agua son distintas según la zona.

En el Oleoducto encontramos una concentración de 470 ng/l, aquí también, dado que el fluoranteno tiene más de dos anillos, la biodegradación es mucho más lenta, lo mismo la fotodegradación.

En Arroyo Fama encontramos una concentración de 220 ng/l de acenaftileno y la misma concentración cerca de Arroyo Gato. Acá también se puede suponer una biodegradación y fotooxidación incompleta.

Lo que se nota en este puerto es la gran variedad de diferentes PAH, algunos en pequeña concentración y hay entre ellos PAH de más de 3 anillos bencénicos, típico de zonas con descarga de petróleo.

Aguas profundas

Aquí se encuentra, en principio, el naftaleno; en el Oleoducto está en una proporción de 667 ng/l y en la refinería en 108 ng/l, lo cual comprueba que el naftaleno está en una concentración destacada en zonas más profundas debido a su mayor densidad respecto al agua.

Se encuentran concentraciones menos importantes de naftaleno en profundidad en Fama (160 ng/l), en Baliza 4540 (450 ng/l) y en Monte Santiago (180 ng/l).

En el resto de los PAH no se encuentran en altas concentraciones, puede ser que vayan cayendo hacia el fondo lentamente y que los de superficie estén sufriendo degradación y fotooxidación.

En principio podemos decir que el Puerto de La Plata no está muy contaminado, comparado con el Puerto de Buenos Aires.

Puerto de Buenos Aires

El **Puerto de Buenos Aires** se encuentra dividido en cinco terminales de carga general (Terminal 1/2, Terminal 3, Terminal 4, Terminal 5 y Terminal 6), operadas por diferentes concesionarios que tienen a su cargo la operación de todos los servicios a prestar a las cargas y al buque.

Cuenta además con una Terminal de Cereales con una capacidad de 170.000 toneladas métricas, también privatizada. Esta Terminal ocupa una superficie aproximada de 8 has. con 1040 metros de muelle y cuatro sitios de amarre.

Actualmente la Terminal 6 se encuentra sin operar y en proceso de reconversión con las nuevas áreas que formarán parte de las obras de ampliación del Puerto.

El área ocupada por las cinco terminales de carga general es de aproximadamente 92 ha., contando con un total de 5.600 metros de longitud de muelles y 23 sitios de atraque para buques con eslora superior a los 180 metros.

El **Puerto Dock Sur** está situado sobre la margen Sudeste del Antepuerto de Buenos Aires con la prolongación al sur hacia la ciudad de Avellaneda. Latitud Sur 34° 39' 9" y 58° 20' 15" Longitud Oeste.

Canal de Acceso: Tiene un ancho de solera de 60 m, con un calado de 32 pies al cero.

Características

La jurisdicción del puerto comprende tres zonas bien definidas:

1) Áreas donde se ubican las terminales costa afuera para la transferencia de grandes volúmenes de líquidos y gases provenientes de la actividad petrolera, orientada sobre la traza del Canal de Acceso Sur.

2) Ribera Sur del Riachuelo, a lo largo de la cual se extienden los muelles que permiten el aislamiento de embarcaciones menores a través de talleres de reparaciones navales permitiendo además la operación de descarga de barcasas que transportan arena y cantos rodados.

3) La zona del Canal Dock Sur.

La dársena principal tiene 45 m de ancho en su boca de entrada y consta de dos secciones:

1- La primera de éstas tiene muelles a ambos lados separados por una distancia de 90 m. El muelle Oeste tiene una longitud de 905 m, el Este tiene un tramo recto de 600 m de longitud,

separándose luego del anterior muelle para formar una dársena de maniobras de 190 m de ancho y 320 m de largo.

2- La segunda Sección se desarrolla a continuación de la anterior, tiene una longitud aproximada a los 2.000 m y está unida a la dársena de maniobras por medio de un pasaje de 90 m de ancho y 12 m de largo.

El lado Este posee 9 postas de atraque, destinadas a los buques tanque que operan con productos derivados del petróleo, con destino a las plantas de almacenamiento y destilación, situadas entre la Dársena principal y la costa del Río de la Plata.

El sector Oeste posee un muelle de 968 m de longitud, con una profundidad de 24 pies al cero local. Opera con cereales, arena y carbón.

La dársena de Inflamables se ubica al sur del Canal del Acceso Sur. La boca de acceso es de 62 m de ancho. Tiene forma alargada con 618 m de longitud y un ancho de 159 m. La profundidad es de 32 pies referida al cero local. Actualmente se están llevando a cabo tareas de remodelación de los muelles.

La Dársena de Propaneros permite las operaciones de carga y descarga de los gases altamente inflamables, aisladas de las instalaciones de almacenamiento de combustibles y productos químicos, existentes en la zona.

La zona portuaria **Dock Sur** posee accesos viales y ferroviarios con menor congestionamiento que el de Buenos Aires. Asimismo, el trayecto por vía navegable es más reducido.

Otra ventaja es la conexión del enlace ferroviario entre La Plata-Dock Sur, operado por una empresa privada lo cual permite el ingreso y/o egreso de determinados productos a través del Puerto La Plata y viceversa.

Terminales que operan en Dock Sur

- **Exolgán S.A.**
- **TAGSA**
Tiene una superficie de 9 ha. Opera en los muelles ubicados en el Canal Dock Sur, Dique de maniobras sitios 6 y 7. Cuenta con una capacidad de almacenaje de 50.000 m³ y trabaja con productos químicos y derivados de aceites y sebos.
- **Antivari S.A.C.I.C.**
Cuenta con una superficie de 2 ha. Opera en los muelles ubicados en Canal Dock Sur, Dique de maniobras sitios 6 y 7. Cuenta con una capacidad de almacenaje de 17.000 m³ y opera con productos químicos no inflamables.
- **Orvol S.A.**

Tiene una superficie de 1 ha. Opera en los muelles ubicados en Canal Dock Sur, Dique de maniobras Sitio 7 y Muelle A. Los principales productos con los que opera son aceites y sebos. Cuenta con una capacidad de almacenaje de 20.000 m³.

- **Sol Petróleo S.A.**

Dispone de una superficie de 3 ha. Opera en Canal Dock Sur 2^a Sección, Lado Este, Muelles A, B, C, D y F. Los principales productos son: gas-oil, querosén y nafta. Cuenta con una capacidad de almacenaje de 15.000 m³.
- **Indupa**

Tiene una superficie de 2 ha. Una capacidad de almacenaje de 11.000 m³. El principal producto es la soda cáustica.
- **Tenanco**

Tiene una superficie de 1 ha. Una capacidad de almacenaje de 12.000 m³. Opera en el muelle ubicado en Canal Dock Sur 2^a Sección. El tráfico principal es de aceites.
- **Tankser S.A.**

Dispone de una superficie de 1 ha. Cuenta con una capacidad de almacenaje de 3.250 m³. Opera en Canal Dock Sur 2^a Sección, Lado Este, Muelles D, E y F. Trabaja con derivados del petróleo.
- **V. De Bernardi S.A.**

Tiene una superficie de 4 ha. Cuenta con una capacidad de almacenaje de 22.000 m³, Opera en Canal Dock Sur 2^a Sección, Lado Este, Muelles D, E y F. Los principales productos son líquidos en general y derivados del petróleo.
- **Seatank S.A.**

Tiene una superficie de 1 ha. Cuenta con una capacidad de almacenaje de 4.000 m³. Opera en Canal Dock Sur 2^a Sección, Lado Este, Muelle F. Trabaja con combustibles.
- **PAMPSA**

Opera en los Muelles E y F, ubicados en Canal Dock Sur 2^a Sección. Tiene una superficie de 1 ha y una capacidad de almacenaje de 11.000 m³. Trabaja con alcoholes.
- **Union Carbide S.A.**

Tiene una superficie de 2 ha. Cuenta con una capacidad de almacenaje de 8.000 m³. Opera en el Muelle F, ubicado en Canal Dock Sur 2^a Sección, Lado Este. Trabaja con glicoles, ésteres, acrilatos, acetatos de vinilo y líquidos de freno.
- **EG3 S.A.**

Ocupa una superficie de 23 ha. y tiene una capacidad de almacenaje de 17.000 m³.

Opera en los Muelles B, D, E y F. Trabaja con fuel-oil, gas-oil y naftas.

- **YPF S.A.**

Ocupa una superficie de 18 ha. y tiene una capacidad de almacenaje de 10.000 m³.

Opera en los Muelles C, D y F de la Dársena de inflamables. Trabaja con gas-oil y naftas.

- **YPF S.A. (G.L.P.)**

Tiene una superficie de 7 ha. Una capacidad de almacenaje de 90.000 m³. Opera en los muelles de la Dársena de Propaneros. Trabaja con gas licuado de petróleo.

- **SHELL CAPSA**

Ocupa una superficie de 110 ha. Opera en los Muelles A, A y B de la Dársena de Inflamables. Trabaja con refinería, crudo, gas-oil y naftas.

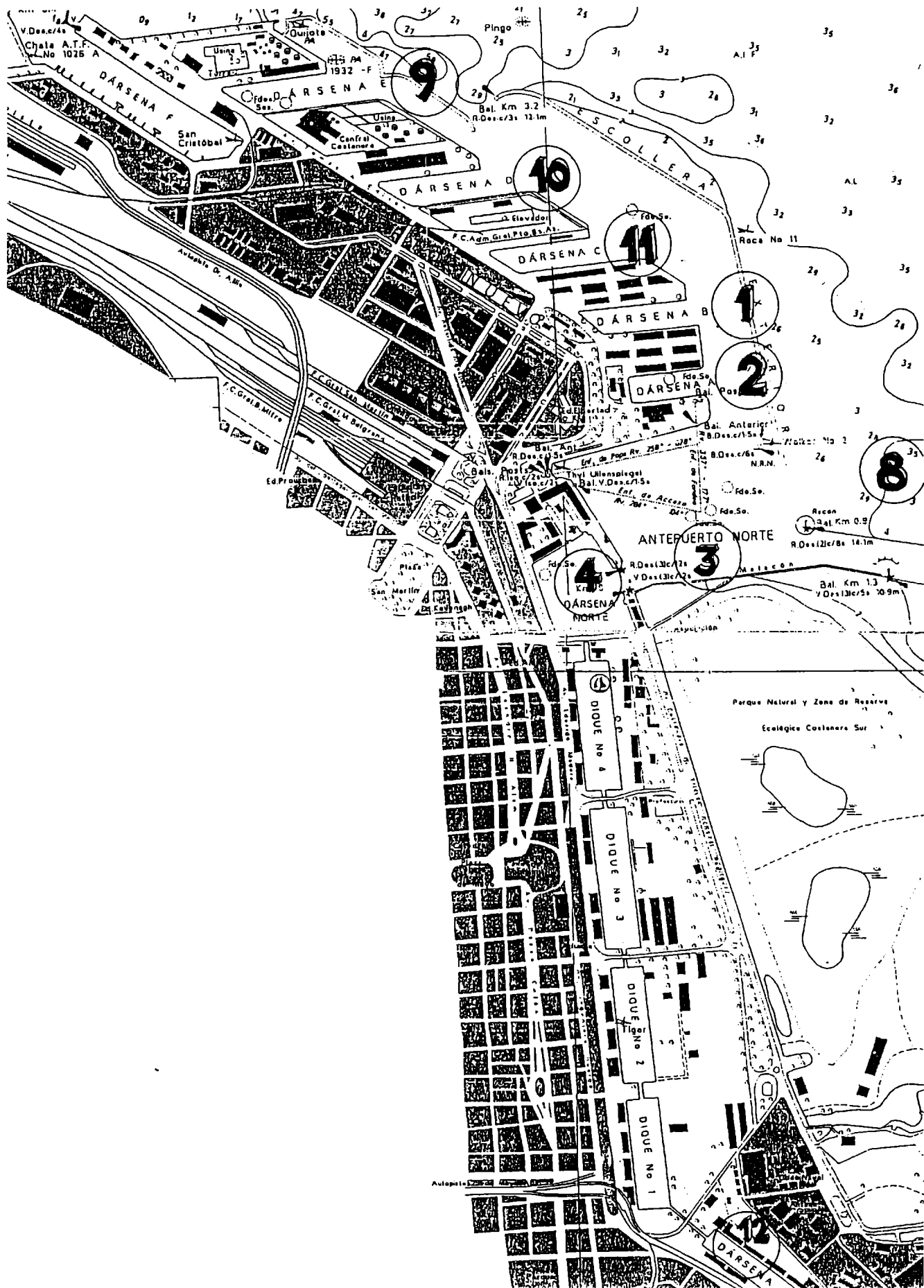
- **DAPSA**

Tiene una superficie de 35 ha. Opera en el Muelle E de la Dársena de inflamables. Trabaja con petróleo crudo, gas-oil, naftas y asfaltos.

Como puede observarse las fuentes de contaminación son previsibles, muchas y variadas.

Tráficos principales

El tráfico básico durante muchos años fue el petróleo y carbón que aún se mantienen hasta nuestros días con el agregado de productos químicos, gasíferos y subproductos de agricultura, carne y cereales, etc. Durante 1999 se registraron movimientos que superaron los 13 millones de toneladas, lo cual corresponde al 34 % del total de movimiento de mercaderías operados por los Puertos Bonaerenses. Con un total de 2960 buques ingresados en 1999, le corresponde el 51,5% del total de buques ingresados en todos los puertos de la Provincia de Buenos Aires.



1) Dársena B; 2) Dársena A; 3) Antepuerto Norte; 4) Dársena Norte; 5) Antepuerto Sur; 6) Riachuelo;
7) Dock Sur; 8) Lejos de Antepuerto; 9) Dársena E; 10) Dársena D; 11) Dársena C; 12) Dársena Sur

Figura 28: Lugares de toma de muestras del Puerto de Buenos Aires (Espectrofluorometría)

Método espectrofluorométrico

Se recorrió el puerto con una lancha del Comando de Prefectura, tomando muestras con el *container* de superficie únicamente; se tomaron muestras también en río abierto por duplicado y cuando fue posible por triplicado (Fig. 28).

En las Dársenas A se tomaron cuatro muestras, mientras que en las restantes, Dársena B, Antepuerto Norte, Dársena Sur, Antepuerto Sur, Riachuelo, Dock Sur, lejos del Antepuerto, Dársena Este, Dársena C y Dársena D, se tomaron tres muestras.

Las concentraciones se expresaron en microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar ($\mu\text{g/l}$) (Ventajas, 1991a).

Tabla 17: Puerto Buenos Aires: Concentraciones expresadas en microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar ($\mu\text{g/l}$)

Zona	Concentración ($\mu\text{g/l}$)
Dársena B	12-18-22
Dársena A	15-19-21-13
Antepuerto Norte	21-23-21
Dársena Norte	23-28-20
Dársena Sur	40-48-49
Antepuerto Sur	40-31-43
Riachuelo	53-63-69
Dock Sur	69-85-87
Lejos de Antepuerto	8-15-61
Dársena E	9-5-3
Dársena D	11-17-18
Dársena C	1-19-16

Se observa una gran dispersión en los datos de las muestras tomadas lejos del Antepuerto, probablemente debido al movimiento aleatorio de buques en esa zona.

Análisis de los resultados

La zona más contaminada de las estudiadas (Tabla 17) es Dock Sur, seguida por el Riachuelo.

En el caso del Riachuelo, se debe tener en cuenta que a sus orillas se asentaron, en las décadas del 30 y 40, muchas fábricas cuyos humos y desechos iban al río, contaminándolo.

El Dock Sur tiene zonas que parecen ser petróleo con un poco de agua. Las aguas del Dock Sur frenan la desembocadura del Riachuelo, o sea que el Riachuelo en la zona de su desembocadura, es prácticamente agua estancada, de allí el olor penetrante, los insectos y la acumulación de basura.

Para sacar una de las muestras del Dock Sur que era un líquido que venía de una empresa (agua de desecho), hubo que improvisar un cucharón con un palo de dos metros y medio y un casco de motociclista, bien fijado al palo, con ello obtuvimos las muestras. Esto lo hicimos porque la caída del agua de desecho, estaba rodeada de alambre tejido para evitar la toma de muestras de la manera usual.

En el Antepuerto Sur y en la Dársena Sur hay gran contaminación debido a que son zonas con mucho tránsito de buques.

Puerto de Buenos Aires, Método EPA

Se han tomado muestras en dos años diferentes (2002-2003) en el Puerto de Buenos Aires, con el objeto de detectar las diferencias anuales (Fig. 29). Para mejorar el estudio del Puerto de Buenos Aires, se resolvió tomar muestras de superficie y profundidad, cerca de la costa y a 5 m de las dársenas.

Análisis de los resultados

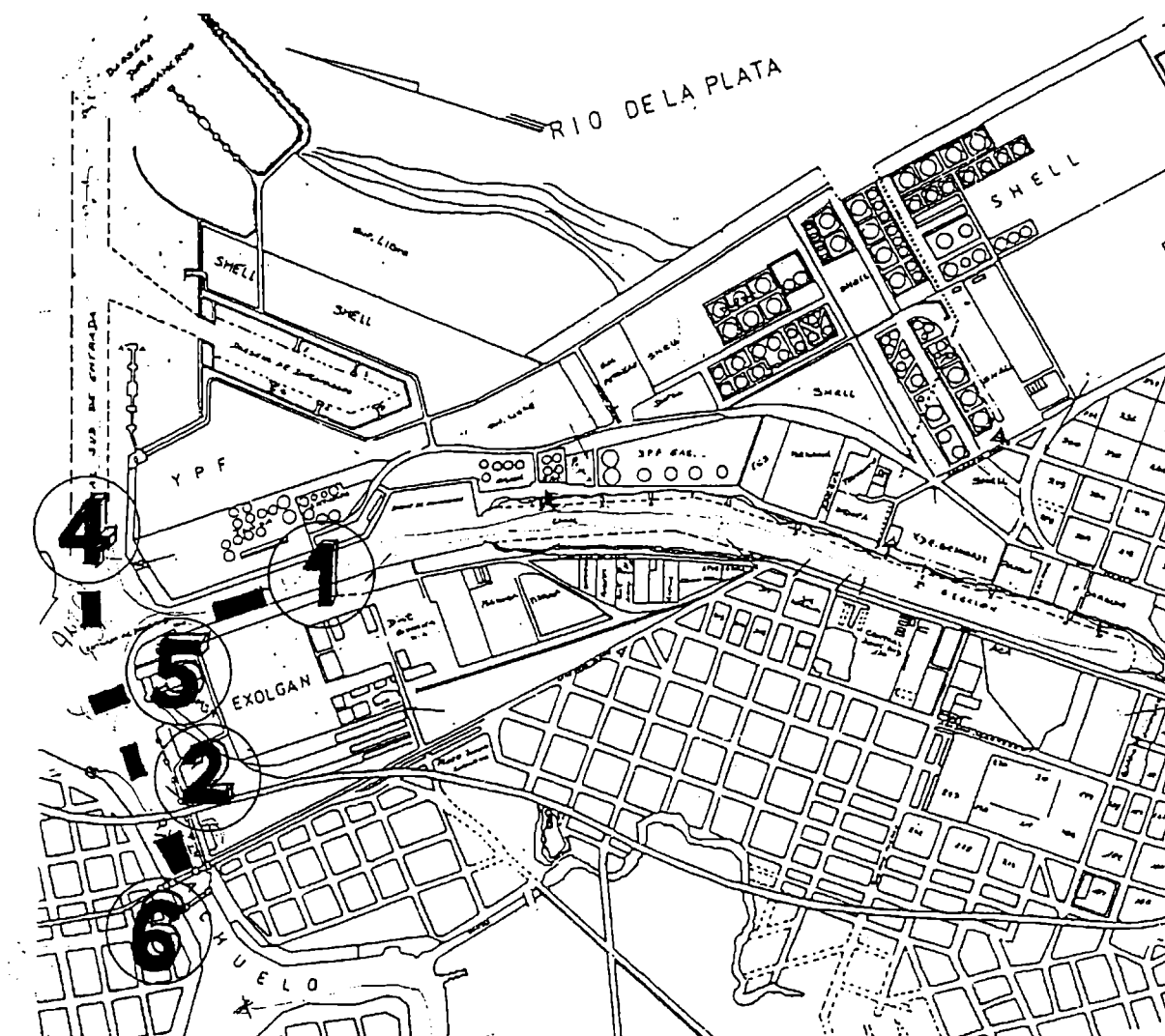
En las aguas superficiales (Tabla 18) predomina la concentración alta de naftaleno (rango: 228 a 445 ng/l) con respecto a los otros PAH; también son altas las concentraciones de fenantreno (rango: 210 a 341 ng/l), antraceno (rango: 210 a 370 ng/l) y fluoranteno (rango: 180 a 320 ng/l).

Las aguas profundas (Tabla 19) tienen concentraciones de naftaleno (250 a 350 ng/l) y antraceno (210 a 330 ng/l) algo menores que las aguas superficiales, el fenantreno (230 a 330 ng/l) prácticamente igual y el fluoranteno (225 a 342 ng/l) algo mayores.

Las cantidades detectadas de naftaleno y antraceno son algo menores en las aguas profundas respecto a las superficiales debido a que existe una continua caída de polvillo atmosférico que queda en la superficie y es mayor su incidencia que la fotodegradación.

En el caso de fluoranteno, que es algo mayor en aguas profundas, éste está vinculado a que este compuesto sufre, más fácilmente que los restantes, degradación biológica y fotodegradación en la superficie.

Asimismo estos datos corroboran que la degradación biológica es aeróbica y por lo tanto predomina en superficie, mientras que a profundidad la fotodegradación es muy pequeña dado que las aguas aceitosas frenan el paso de la luz.



1) Dock Sur; 2) Riachuelo; 3) Dársena Sur; 4) Antepuerto Sur; 5) Canal Cuatro Bocas; 6) Destillery Channel.

Figura 29: Lugares de toma de muestras del Puerto de Buenos Aires (Método EPA)

Zonas contaminadas:**Tabla 18:** Concentraciones en el agua superficial de Dock Sur, Dársena Sur, Riachuelo y Antepuerto Sur, expresadas en nanogramos de cada PAH en cada muestra por litro de agua (ng/l). Diferencias anuales (años 2002-2003).**Dock Sur**

Año	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
2002	352	252	272	201
5 m de costa	228	200	250	180
2003	372	275	302	196
5 m de costa	290	253	230	190

Dársena Sur

Año	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
2002	352	341	295	201
5 m de costa	300	310	270	180
2003	342	291	275	220
5 m de costa	300	295	270	190

Riachuelo

Año	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
2002	425	300	230	320
5 m de costa	410	290	210	210
2003	445	340	270	290
5 m de costa	390	250	230	250

Antepuerto Sur

Año	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
2002	310	290	310	310
5 m de costa	270	210	370	298
2003	345	280	281	318
5 m de costa	230	250	221	249

Se hicieron estudios durante dos años consecutivos, y sin embargo, en general se observa que las diferencias anuales no son grandes, pero esto se debe también a que las condiciones en el puerto, no han mejorado. Prácticamente todo sigue igual, porque este tipo de datos aún no se usan para determinar y disminuir las causas de la contaminación.

Naturalmente, no se resuelve sólo con monitoreos, sino también determinando posibles causas de la contaminación, por ejemplo aplicando métodos de descontaminación de las aguas de desecho, transformando los tóxicos polinucleados en otros elementos inofensivos. Aquí no hay que olvidar también los productos inorgánicos.

Las muestras se tomaron a 5 metros de la costa debido a que los bordes de las dársenas y costas tienen manchas de petróleo. Además, lejos de los bordes, puede haber mayor movimiento y difícilmente haya manchas de aceite.

Aguas profundas:

Tabla 19: Concentraciones en aguas profundas de Dock Sur, Dársena Sur, Riachuelo y Antepuerto Sur expresadas en nanogramos de cada PAH en cada muestra por litro de agua (ng/l). Diferencias anuales (años 2002-2003).

Dock Sur

Año	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
2002	310	290	310	290
5 m de costa	270	230	310	280
2003	335	300	330	315
5 m de costa	280	240	300	310

Dársena Sur

Año	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
2002	295	300	240	250
5 m de costa	280	230	240	230
2003	295	330	230	225
5 m de costa	270	280	210	231

Antepuerto Sur

Año	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
2002	290	280	310	290
5 m de costa	280	270	280	230
2003	280	270	290	312
5 m de costa	250	240	250	230

Riachuelo

Año	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
2002	350	290	250	310
5 m de costa	310	250	230	300
2003	340	280	220	342
5 m de costa	280	230	310	290

Estudio de dos zonas muy contaminadas del Riachuelo: Destillery Channel y Cuatro Bocas

Tabla 20: Concentraciones en aguas superficiales y profundas de zonas muy contaminadas del Riachuelo: Destillery Channel y Cuatro Bocas, expresadas en nanogramos de cada PAH en cada muestra por litro de agua (ng/l) (años 2002-2003)

Destillery Channel

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
Agua sup.	380	376	230	290
60 cm prof.	360	340	220	285
5 m de costa	330	320	230	290
60 cm prof.	235	310	240	230

Canal 4 Bocas

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
Agua sup.	350	310	370	280
60 cm prof.	310	298	230	200
5 m de costa	290	300	270	370
60 cm prof.	180	270	250	320

Análisis de los resultados

En la Tabla 20 se observan rangos similares de naftaleno (180 a 380 ng/l), fenantreno (270 a 376 ng/l), antraceno (220 a 370 ng/l) y fluoranteno (230 a 370 ng/l) durante dos años consecutivos, lo cual demuestra que efectivamente las aguas del Riachuelo son prácticamente estancas, dado que la contaminación del Antepuerto Sur y de Dock Sur, frenan el libre tránsito del Riachuelo.

También en Buenos Aires, se hicieron determinaciones en lanchas de la Prefectura con otro método (Tabla 17) y se observa que en 1990 se encontraron altas concentraciones en Dock Sur, Riachuelo, Dársena Sur y Antepuerto Sur y justamente coinciden con las concentraciones globales en los años 2001, 2002 y 2003 dado que tienen altas concentraciones en Dock Sur, Riachuelo, Dársena Sur y Antepuerto Sur.

Estos últimos resultados indican la gravedad de la situación ya que en una década las condiciones no han mejorado.

Puerto de Buenos Aires: Variación estacional

Se realizó otro tipo de estudio teniendo en cuenta la variación estacional del Puerto Buenos Aires (Fig. 30). Por estudios previos, se sabe que en el aire hay más concentración de PAH en invierno que en verano.

Se resolvió probar, si las concentraciones de PAH variaban en forma notable, por ello se hizo el estudio en el invierno del 2000 y en el verano del 2001. Cabe aclarar que las determinaciones se hicieron por el método EPA usando HPLC.

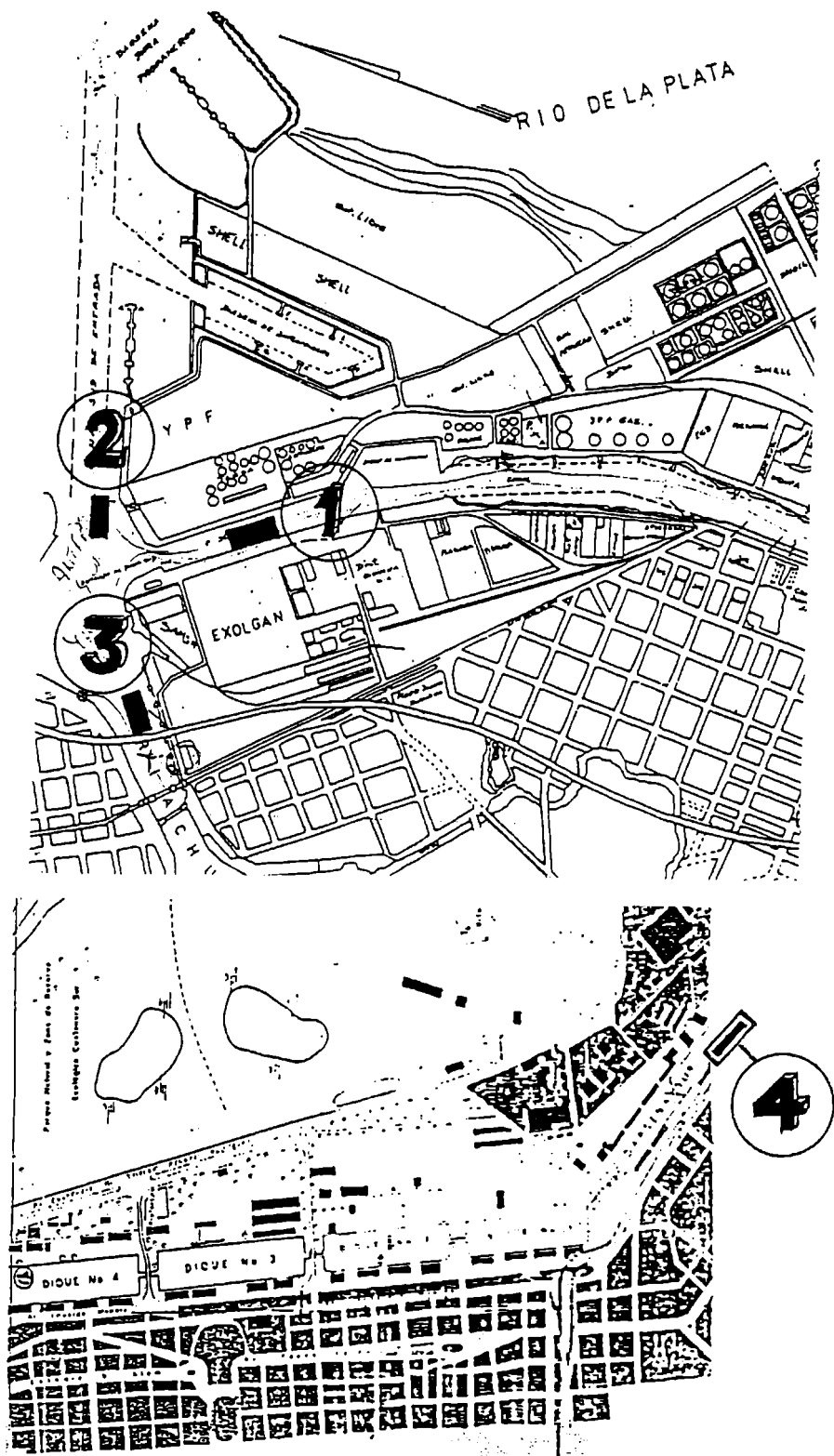
En el verano, en el agua, hay radiación UV intensa que provoca la fotólisis y aumenta la acción de las bacterias aeróbicas que degradan entre otros a los polinucleados, así como todo tipo de biodegradación. La degradación bacteriana produce *cis*-dihidrodióles, en cambio los hongos *trans*-dihidrodióles. Las algas degradan al benzo[*a*]pireno a óxidos y peróxidos (Capítulo 3).

El Puerto de Buenos Aires está rodeado de empresas, destilerías y de una gran población. Para un estudio completo se tomaron muestras de superficie, muestras de profundidad, y en el 2001 se agregó también tomar muestras a 5 m de la costa.

Se observan diferencias entre invierno y verano, prácticamente sin excepción.

Se determinaron las concentraciones de PAH en aguas superficiales (Tabla 21) y en aguas profundas (Tabla 22) de Dock Sur, Antepuerto Sur, Riachuelo y Dársena Sur en muestras tomadas en estaciones diferentes.

La variación estacional se puede determinar para cada PAH individual realizando la diferencia entre los valores de concentración de PAH en invierno y en verano. Así, se indica como $\Delta(\text{invierno} - \text{verano}) = [\text{PAH}]_{\text{invierno}} - [\text{PAH}]_{\text{verano}}$.



1) Dock Sur; 2) Antepuerto Sur; 3) Riachuelo; 4) Dársena Sur.

Figura 30: Lugares de toma de muestras del Puerto de Buenos Aires (Método EPA) en diferentes estaciones

Tabla 21: Concentraciones en aguas superficiales de Dock Sur, Antepuerto Sur, Riachuelo y Dársena Sur, expresadas en nanogramos de cada PAH en cada muestra por litro de agua (ng/l). Variación estacional durante dos años consecutivos (años 2000-2001).

Dock Sur

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoreno
Invierno 2000	430	390	403	310
Verano 2001	380	360	353	280
5 metros	350	280	240	220

Antepuerto Sur

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoreno
Invierno 2000	380	350	290	230
Verano 2001	330	320	351	190
5 metros	230	280	200	130

Riachuelo

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoreno
Invierno 2000	410	370	320	310
Verano 2001	380	340	260	290
5 metros	340	320	270	290

Dársena Sur

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoreno
Invierno 2000	430	380	360	280
Verano 2001	400	360	340	260
5 metros	380	310	300	250

Tabla 22: Concentraciones en aguas profundas de Dock Sur, Antepuerto Sur, Riachuelo y Dársena Sur, expresadas en nanogramos de cada PAH en cada muestra por litro de agua (ng/l). Variación estacional durante dos años consecutivos (años 2000-2001).

Dock Sur

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoreno
Invierno 2000	305	241	246	217
Verano 2001	200	140	170	180
5 metros	150	140	130	70

Antepuerto Sur

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoreno
Invierno 2000	180	349	210	190
Verano 2001	130	128	140	162
5 metros	90	101	120	40

Riachuelo

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoreno
Invierno 2000	325	301	479	227
Verano 2001	210	120	210	100
5 metros	210	180	170	70

Dársena Sur

	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Fluoreno
Invierno 2000	319	341	249	168
Verano 2001	130	170	140	110
5 metros	110	104	110	100

Análisis de los resultados

Al analizar los resultados obtenidos (Tablas 21 y 22) se observa que los valores de las concentraciones de PAH son mayores en las aguas superficiales que en las aguas profundas. Por el contrario, las diferencias estacionales son menores en aguas superficiales que en aguas profundas.

El hecho de obtener valores mayores de concentración de PAH en las aguas superficiales se debe a que en la superficie de las zonas estudiadas se encuentran otros hidrocarburos del tipo de tolueno y xilenos conjuntamente con hidrocarburos lineales de alto peso molecular, en los que los PAH son solubles, lo cual resulta en un aumento de la concentración de PAH en la superficie con respecto a las aguas profundas. Este fenómeno vence el efecto de caída, por mayor densidad, de cada PAH individual y altera los fenómenos de degradación por actuar los agentes como “protectores” de los PAH.

Por eso también las variaciones estacionales son menores en aguas superficiales y se mantienen en el mismo orden para los cuatro PAH analizados, tanto en Dock Sur como en Antepuerto Sur, Riachuelo y Dársena Sur (valores $\Delta = 50$ a 30).

Así, en el caso de cada PAH individual en aguas superficiales de Dock Sur, Antepuerto Sur, Riachuelo y Dársena Sur se observan los siguientes valores de variación estacional:

Dock Sur	Antepuerto Sur
Naftaleno: $\Delta = 50$	Naftaleno: $\Delta = 50$
Fenantreno: $\Delta = 30$	Fenantreno: $\Delta = 30$
Antraceno: $\Delta = 50$	Antraceno: $\Delta = 49$
Fluoreno: $\Delta = 30$	Fluoreno: $\Delta = 40$
Riachuelo	Dársena Sur
Naftaleno: $\Delta = 30$	Naftaleno: $\Delta = 30$
Fenantreno: $\Delta = 30$	Fenantreno: $\Delta = 20$
Antraceno: $\Delta = 60$	Antraceno: $\Delta = 20$
Fluoreno: $\Delta = 20$	Fluoreno: $\Delta = 20$

Se observa que la variación estacional en aguas superficiales es algo menor para el naftaleno en las zonas del Riachuelo ($\Delta = 30$) y Dársena Sur ($\Delta = 30$) que en Dock Sur ($\Delta = 50$) y Antepuerto Sur ($\Delta = 50$). Esto se debe, en principio, a que en las zonas más contaminadas, y con menos movimiento, se concentran más los contaminantes orgánicos e inorgánicos en la superficie “captando” a los PAH, cuya concentración se mantiene entonces en verano sin disminuir apreciablemente, siendo por lo tanto menor la diferencia estacional.

En las zonas con mayor movimiento como en Dock Sur y Antepuerto Sur, el naftaleno y el fluoreno se dispersan más en cada punto de la zona en estudio dando valores menores de su concentración en verano, que resultan en una variación estacional algo mayor.

Además se debe tener en cuenta la presión de vapor de los PAH en estudio: naftaleno: 10 Pa, fenantreno: $1,6 \cdot 10^{-2}$ Pa, antraceno: $8 \cdot 10^{-4}$ Pa, fluoreno: $8 \cdot 10^{-2}$ Pa. Es decir

que el naftaleno es el que tiene mayor presión de vapor de estos PAH. Por consiguiente se volatilizará más fácilmente que los restantes, pero especialmente si se encuentra disperso en aguas en movimiento, como en Dock Sur y en Antepuerto Sur. Esto provocará una disminución de la concentración de naftaleno en verano respecto al invierno, lo cual redundará en una variación estacional algo mayor en estas dos zonas.

En aguas profundas existe mayor variación estacional que en aguas superficiales, en concordancia con lo explicado en párrafos anteriores:

Dock Sur	Antepuerto Sur
Naftaleno: $\Delta = 105$	Naftaleno: $\Delta = 50$
Fenantreno: $\Delta = 101$	Fenantreno: $\Delta = 121$
Antraceno: $\Delta = 76$	Antraceno: $\Delta = 70$
Fluoreno: $\Delta = 37$	Fluoreno: $\Delta = 20$
Riachuelo	Dársena Sur
Naftaleno: $\Delta = 115$	Naftaleno: $\Delta = 89$
Fenantreno: $\Delta = 181$	Fenantreno: $\Delta = 171$
Antraceno: $\Delta = 269$	Antraceno: $\Delta = 109$
Fluoreno: $\Delta = 127$	Fluoreno: $\Delta = 58$

En las aguas profundas existe mayor riqueza degradadora de la biota, que se incrementa con la temperatura, en verano, y es mayor en zonas estancadas, todo lo cual conduce a menores valores de concentración de OPA en verano, y por consiguiente mayor variación estacional. Es decir valores mayores de Δ .

Por ello los valores de variación estacional son mayores en el Riachuelo que en las restantes zonas.

Con todo lo expuesto, resulta importante tener en cuenta los parámetros fisicoquímicos de los PAH para analizar las modificaciones en las concentraciones de PAH, debidas a la variación estacional.

Estudios realizados en esta Tesis sobre contaminación en la Antártida debido a la presencia de PAH

A pesar de su ubicación en un extremo del mundo, también esta zona del planeta se encuentra sujeta a contaminación por PAH, la cual ha sido estudiada en esta Tesis.

Se tomaron muestras en distintas zonas de la Península Antártica: Base Marambio, Mar de la Flota, Mar de Bellinghousen y Mar de Weddell (Fig. 31 y Fig. 32). Se estudiaron además los hielos marinos y su agua circundante, sedimentos antárticos en las proximidades de la Base Marambio, Base Jubany, Base San Martín y zonas alejadas.

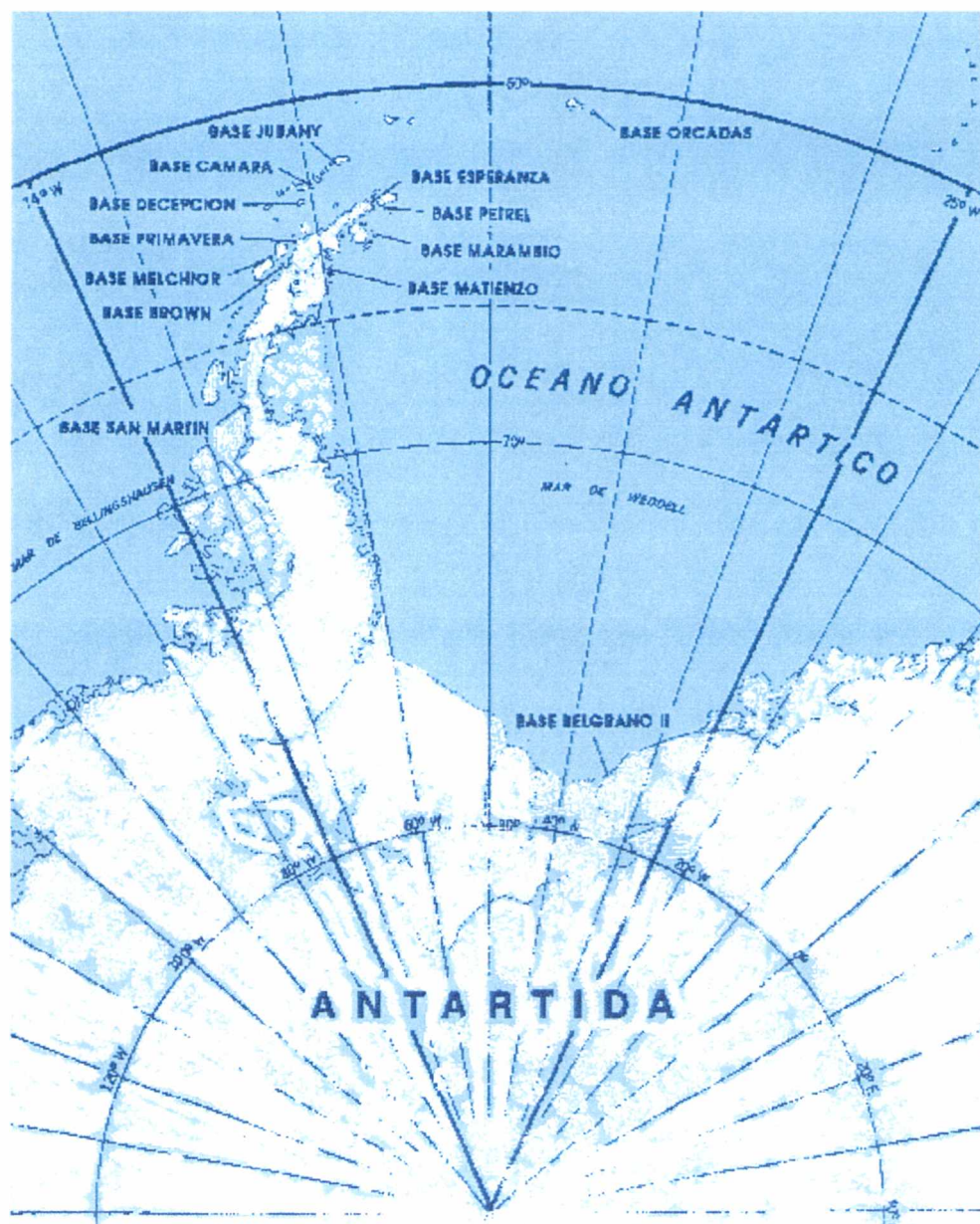
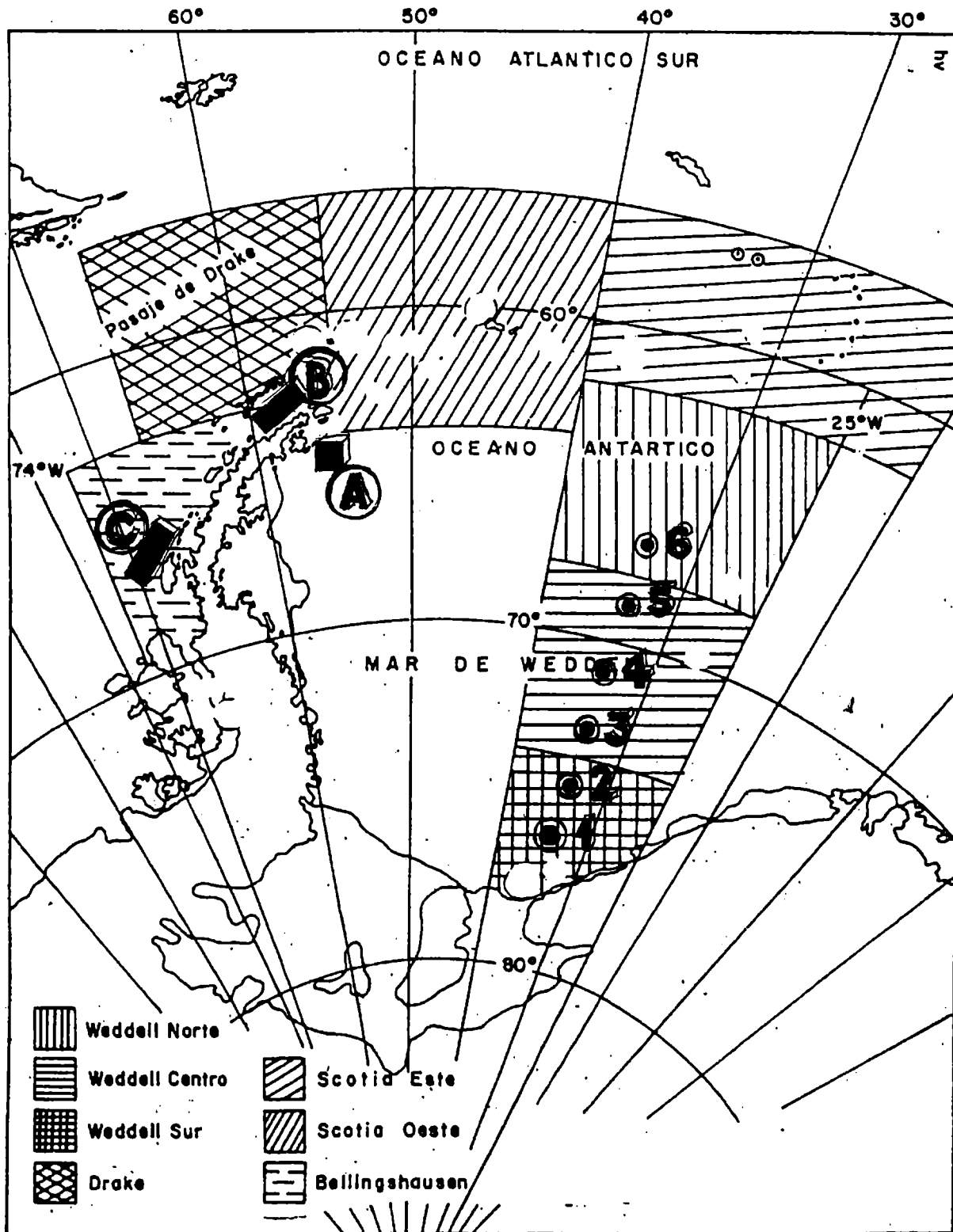


Figura 31: Ubicación de las bases Argentinas en la Antártida



A) Base Marambio; B) Mar de la Flota; C) Mar de Bellinghausen.
1, 2, 3, 4, 5, 6, Mar de Weddell.

Figura 32: Lugares de toma de muestra en la Antártida

Mar de Weddell

Este es un mar situado en la zona más austral, a pocos kilómetros del Polo Sur. Se hicieron estudios de la presencia de PAH en superficie y profundidad. Analizando los datos, que se verán a continuación, se observa que en algunas zonas de mucha profundidad hay valores altos, y lo mismo sucede en algunas zonas en superficie.

Estas variaciones se deben a que los hielos ocluyen hidrocarburos y cuando se funden estos hidrocarburos pasan al agua circundante. Por otra parte, en el Mar de Weddell, hay corrientes submarinas, algunas cálidas, con lo cual se solubilizan más los PAH y además está la corriente circumpolar antártica que rodea todo el continente antártico.

Aquí hay que tener en cuenta que la presencia de PAH se debe principalmente a la caída del polvillo atmosférico (Ventajas, 1986a).



Figura 33: Rompehielos Almirante Irizar

Tabla 23: Concentraciones de PAH a distintas profundidades en los lugares indicados expresada en μg de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Prof. (m)	Lat. S	75°58'	75°01'	74°01'	72°59'	71°50'	70°54'
	Long. W	32°46'	30°55'	34°02'	37°23'	39°28'	39°18'
0		2,7	0,9	0,7	0,7	0,4	2,3
10		0,5	1,6	2,9	2,9	1,0	0,3
25		1,9	4,6	4,2	2,2	1,2	0,9
50		0,8	2,2	2,3	1,0	1,2	3,9
75		2,4	2,4	4,0	2,6	0,8	2,4
100		0,1	3,7	1,9	1,5	1,8	0,9
150		1,4			2,0	1,6	1,5
200		1,2	2,7	1,8	0,6	1,7	4,6

Para tomar las muestras de profundidad se usó el *casting* que prendido en el guinche del Rompehielos Almirante Irizar toma muestras a profundidades determinadas (Fig. 33).

En la Tabla 23, se observan valores mayores de $3,5 \mu\text{g/l}$ a 25 m, 50 m, 75 m, 100 m y 200 m. La zona más contaminada es la de 200 m a $70^{\circ}54'$ de Latitud Sur y $39^{\circ}18'$ de Longitud Oeste, concordante con la presencia de hielos en profundidad.

Relación de la concentración de PAH en el Mar Antártico, con el subsuelo submarino

Base Marambio

Las primeras exploraciones aéreas que realizó la Fuerza Aérea Argentina se remontan al año 1951 cuando el Vicecomodoro Gustavo Argentino Marambio sobrevoló la Bahía Margarita en el sector Noroeste de la Península Antártica (Ventajas, 1991b).

En el año 1952 el Vicecomodoro Marambio siendo el Jefe del Estado Mayor de la Fuerza Aérea de Tareas Antárticas, sobrevoló y estudió posibles lugares de aterrizaje en el Sector Antártico Argentino. La isla Vicecomodoro MARAMBIO en las cartas antárticas antiguas es señalada con el nombre de Seymour, en honor a un marino inglés que frecuentó la zona a fines del Siglo XIX, pero tomó su nombre actual a partir del año 1956.

En la década del 60 la Fuerza Aérea se empeñó en localizar una zona apta para habilitar una pista de aterrizaje destinada a la operación regular y continua de aeronaves de gran porte con tren de aterrizaje convencional, es decir con ruedas.

El broche de oro fue el vuelo efectuado el día 28 de octubre de 1965, con una experimentada tripulación que con motivo de la operación "Socorro", realizó un importante *raid* que totalizó casi 22 horas sin escala, en apoyo de un avión Hércules, que cumplía la expedición al Polo Sur.

El día 25 de noviembre de 1968, un helicóptero de la Fuerza Aérea embarcado en el Rompehielos General San Martín (Q-4) se posó sobre la meseta de la Isla Vicecomodoro Marambio, llevando a bordo al GATA (Grupo Aéreo de Tareas Antárticas); recogieron muestras de terreno, efectuaron mediciones y observaciones de la zona.

De los múltiples estudios realizados, se llegó a la conclusión que podría materializarse el proyecto sobre la meseta que corona la isla. Decir que el 29 de octubre se cumple un aniversario de la fundación de la Base Aérea Vicecomodoro Marambio de la Antártida Argentina (Fig. 34), parece un hecho intrascendente y cotidiano, pero no es así, la fundación de la misma, que coincide con la inauguración de la primera pista de aterrizaje de tierra en el Sexto Continente, constituye un hecho histórico de gran relevancia porque permitió romper el aislamiento con esa porción del mundo, donde antes sólo se podía llegar en verano por vía marítima, cuando el estado de los hielos lo permitía.

Indudablemente estas características operativas tienen un valor extraordinario y con las mismas se inició una nueva era en el Casquete Polar Antártico, con una dinámica distinta, en las tareas que se realizan en el nuevo continente. Con esta capacidad funcional, se pudo superar el antiguo aislamiento que existía, con el traslado de personal, apoyo logístico, emergencias, evacuaciones, alternativas de vuelo, apoyo a la búsqueda y salvamento, debido a que se pueden desplazar en pocas horas los medios aéreos necesarios ante cualquier eventualidad sin tener que esperar los días que demanda una navegación al lugar y las condiciones de hielo favorables para hacerlo, que sólo se da en épocas estivales.

Es una zona muy transitada y populosa, suele recibir muchos tanques de combustible y muchos barcos de distintos países que suelen pasar por ahí. Todo esto contribuye de una manera efectiva a la contaminación del lugar.

La zona de esta base, es muy estudiada por los geólogos, dado que se supone, que la península antártica, es una continuación geotectónica de la cuenca de Magallanes. O sea se supone que hay petróleo, pero por el momento está prohibido explotarlo por considerar a la Antártida, una reserva natural.



a



b

Figura 34: Base Marambio: a) Vista aérea; b) Instalaciones.

Estudios en Profundidad

Se estudiaron los PAH presentes en las aguas profundas (hasta 120 m de profundidad) en distintos lugares de la Base Marambio, durante tres años consecutivos (Tabla 24).

Tabla 24: Concentraciones de PAH en aguas profundas en distintos lugares de la Base Marambio (años 1984, 1985, 1986) expresadas en μg de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Profundidades y ubicación		Año		
		1984	1985	1986
Metros	Lat.	64°36'	64°10'	64°30'
	Long.	56°10'	56°10'	56°00'
0		4,0	3,5	3,2
20		1,8	2,2	2,8
60				2,5
80		1,1	2,8	
100		1,3		2,1
120		3,9	3,5	

En la Base Marambio, se encuentran altas concentraciones de PAH, en superficie y profundidad, hasta unos $4,0 \mu\text{g/l}$, la razón es que hay movimiento de barcos y fusión de hielos. En cuanto al fondo, la mayor contaminación se observa a los 120 m de profundidad, lo cual podría ser debido a su posición geotectónica respecto de la cuenca de Magallanes.

Mar de la Flota

Se estudiaron muestras de dos ubicaciones diferentes del Mar de la Flota, en la superficie y de 400 a 1700 m de profundidad (Tabla 25), y de 25 a 300 m de profundidad (Tabla 26) durante dos años consecutivos.

Tabla 25: Concentraciones de PAH en aguas superficiales y en aguas profundas (desde 400 a 1700 m de profundidad) en distintos lugares del Mar de la Flota (años 1984 y 1986) expresadas en μg de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Profundidades y ubicación		Años			
		1984	1984	1986	1986
Metros	Lat.	62°28'	62°42'	62°13'	63°02'
	Long.	58°10'	57°05'	56°56'	59°56'
0		0,5	1,8	0,5	1,5
400			2,3	1,3	1,7
700		2,9		1,3	1,9
1200				1,7	
1700				8,3	

Las zonas de toma de muestras está en la zona **B** del mapa Antártico; donde se observan valores relativamente altos en profundidad, en especial a 1700 m de profundidad (8,3 $\mu\text{g}/\text{l}$) (Tabla 25). La razón sería la misma que la de la Base Marambio. En superficie la concentración de PAH es mucho menor en el Mar de la Flota, ya que no hay tránsito de barcos.

Tabla 26: Concentraciones de PAH en aguas superficiales y en aguas profundas (desde 25 a 300 m de profundidad) en distintos lugares del Mar de Bellinghausen (años 1984 y 1986) expresadas en μg de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Profundidades y ubicación		Años	
		1986	1984
	Lat.	66°02'	67°59'
	Long.	66°02'	67°10'
0		1,2	2,0
25		4,0	2,8
100		1,0	2,8
300		2,2	2,9

En esta zona, no hay tránsito, ni tampoco su subsuelo marino tiene nada que ver con presuntivas cuencas petrolíferas. Sólo se observa un valor de 4,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ inusual para el lugar a 25 m de profundidad durante uno de los dos años, los restantes valores son bajos y se encuentran en el rango de 1,0 a 2,9 $\mu\text{g}/\text{l}$ (Tabla 26).

Hielos Marinos



Figura 35: Hielo marino

El hielo marino (Fig. 35) es agua de mar congelada, que puede llevar ocluidos, fitoplancton, zooplancton y PAH. Tomando muestras en la Base Marambio de hielos y su agua circundante, se encontró que el hielo, tiene mayor concentración de PAH que el agua circundante (Ventajas, 1991c).

La razón es que el polvillo atmosférico cae al agua y al hielo pero este último, lo conserva, no así el agua, en la cual parte de los hidrocarburos difunde horizontalmente y otros verticalmente.

Base Marambio

Se tomaron trozos de hielo de distintos bandejones, los cuales fueron obtenidos por un golpe de mazo, yendo en bote de goma a motor (Tabla 27), en cambio, en la segunda experiencia que se ve en la Tabla 28, se tomaron muestras de dos bandejones con fines comparativos.

Tabla 27: Concentraciones de PAH en el hielo y agua circundante en distintos bandejones en la Base Marambio, expresadas en μg de petróleo fueguino/ litro de agua de mar).

Concentración en hielo	Concentración en agua circundante
8,9	6,3
6,6	6,3
11,2	10,1
5,2	6,9
3,5	1,9
5,2	3,1

Tabla 28: Concentraciones de PAH en el hielo y agua circundante de dos bandejones en la Base Marambio expresadas en μg de petróleo fueguino/ litro de agua de mar).

Bandejón 1		Bandejón 2	
Hielo	Agua	Hielo	Agua
18,5	0,6	12,7	1,2
9,4		18,5	
19,4		20,5	

En la Tabla 27 se observan en todos los casos valores mayores en el hielo que en su agua circundante. Asimismo, hay una contaminación diferencial en los distintos bandejones, llegando a un valor de 11,22 $\mu\text{g}/\text{l}$ en el hielo y 10,14 $\mu\text{g}/\text{l}$ en el agua en el más contaminado.

Al comparar dos bandejones muy contaminados (Tabla 28), la diferencia entre el hielo y el agua circundante es muy alta, ya que en el agua se encuentran valores muy bajos en ambos, 0,60 y 1,22 $\mu\text{g}/\text{l}$, mientras que los PAH se acumulan en el hielo con valores máximos de 20,5 $\mu\text{g}/\text{l}$. Es decir que se confirma la oclusión de PAH en los hielos especialmente en los bandejones.

Incidencia del aceite derramado sobre la concentración de PAH en agua de mar

Una de las fuentes de contaminación en puertos es el *derrame de sentina*. Se llama así a los restos de aceite que quedan en un barco después de la travesía, que son eliminados limpiándolos. El problema es su alto contenido de PAH (Ventajas, 1986b).

Se estudió este tipo de derrame en la Antártida y se observó que el hielo absorbe PAH. Se hizo la experiencia en la Base Marambio, la cual tiene muchos cambios por los vientos; a veces hay mucho hielo marino y en otros momentos, no.

Cuando los hielos están cerca de una zona contaminada, evitan la difusión horizontal, entonces la contaminación es mayor y las concentraciones de PAH en el agua son altas.

Para estudiar este efecto se hizo un derrame intencional y se lo estudió durante 36 horas en períodos de 6 horas (Tabla 29). Hora 0, es el momento en el que se arroja el contaminante.

Tabla 29: Concentraciones de PAH en agua después de un derrame, durante 36 horas, expresadas en μg de petróleo fueguino/ litro de agua de mar)

Horas	Concentración ($\mu\text{g/l}$)	Características
0	0,8	Mar con poco hielo
6	1,5	Cantidad creciente de hielo
12	2,5	Mucho hielo
18	4,9	Rodeado por hielos
24	2,3	Hielo en disminución
30	1,9	Poco hielo
36	0,9	Poco hielo

Se observa que la contaminación es mayor cuando existe mayor cantidad de hielo, alcanzando un valor máximo si ese hielo se encuentra en varios trozos que rodean al agua. En el experimento realizado corresponde el primer caso al valor de $2,54 \mu\text{g/l}$ observado a las 12 horas, y el valor máximo es el de $4,90 \mu\text{g/l}$ a $\mu\text{g/l}$ las 18 horas.

Estudios de sedimentos antárticos en diferentes zonas

Se extrajeron y analizaron los PAH en muestras de sedimentos antárticos en las proximidades de la Base Marambio, la Base Jubany, la Base San Martín y en zonas alejadas de la Base Marambio, realizándose el análisis del agua a varias profundidades en las mismas.

En los sedimentos se ha determinado que hay concentraciones más altas de estos compuestos en la Base Marambio que en otras zonas estudiadas.

Sedimentos Antárticos en la Base Marambio, la Base Jubany y la Base San Martín

Mar Antártico

En la Base Marambio, se encuentran altas concentraciones de PAH, en superficie y profundidad, la razón es que hay movimiento de barcos y fusión de hielos; en cuanto al fondo, hay varias razones, entre ellas podría ser debido a su posición geotectónica respecto de la cuenca de Magallanes (Ventajas, 1991d) (Tabla 30).

Tabla 30: Concentraciones de PAH en la Base Jubany, la Base Marambio y la Base San Martín expresadas en μg de petróleo fueguino/ g de sedimento.

Base Jubany		Base Marambio		Base San Martín	
Nº de muestra	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	Nº de muestra	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	Nº de muestra	Concentración ($\mu\text{g/g}$)
1	5,0	1	50,0	1	2,5
2	6,2	2	25,0	2	7,5
3	7,5	3	9,0	3	2,5
4	8,6	4	9,0	4	1,2
		5	8,7	5	3,7
		6	2,5	6	3,7
		7	7,5		
		8	50,0		

Al comparar las Bases Jubany, Marambio y San Martín (Tabla 30) se observa que la Base Jubany presenta un rango de PAH de 5,0 a 8,6 $\mu\text{g/g}$ de sedimento, ligeramente superior a los valores de la Base San Martín (1,2 a 7,5 $\mu\text{g/g}$).

Ambas bases, Jubany y San Martín, presentan una contaminación mucho menor a la de la Base Marambio, cuyos valores están en el rango de 2,5 a 50,0 $\mu\text{g/g}$. Las razones son las expresadas en el primer párrafo.

Comparación de PAH en sedimentos de Antártida con los del Mar Ártico

En la Tabla 31 se muestran los valores de PAH en $\mu\text{g/g}$ en zonas no contaminadas y contaminadas del Mar Ártico, con el objeto de compararlos con los obtenidos en el Mar de Weddell (Tabla 32).

Tabla 31: Concentraciones de PAH en sedimentos en el Mar Glacial Ártico, expresadas en μg de petróleo/g de sedimento (Levi, 1981).

Nº de muestra	Zona no contaminada	Nº de muestra	Zona contaminada
1	3,75	1	12,50
2	1,25	2	37,75
3	3,75	3	41,25
4	3,62	4	43,20
5	6,20	5	22,50

Las zonas no contaminadas del Mar Ártico presentan valores de PAH en sedimentos de 1,25 a 6,20 $\mu\text{g/g}$, mientras que en las zonas contaminadas los valores ascienden a 12,50 a 43, 20 $\mu\text{g/g}$.

Sedimentos del Mar de Weddell

Tabla 32: Concentraciones de PAH en sedimentos en el Mar de Weddell, expresadas en μg de petróleo fueguino/ g de sedimento.

Latitud Sur	Longitud Oeste	Concentración ($\mu\text{g/g}$)
64°16'	56°73'	6,3
64°10'	56°10'	3,6
64°11'	56°40'	3,4
64°10'	56°45'	4,2
64°10'	56°46'	2,6
64°10'	56°45'	2,9
64°10'	56°41'	3,5

El Mar de Weddell (Tabla 32) presenta un rango de PAH en sedimentos de 2,6 a 6,32 $\mu\text{g/g}$, comparable a los valores de las zonas no contaminadas del Mar Ártico. Así, se confirma que el Mar de Weddell es el menos contaminado de todos los de la Antártida.

Las Bases no contaminadas del Mar Antártico son, como hemos visto, la Base Jubany y la Base San Martín, a diferencia de la Base Marambio (Tabla 30), en virtud de ser esta última muy transitada por barcos y porque los lubricantes y aceites de petróleo son transportados desde el Rompehielos hasta la Base en helicóptero y suele haber accidentes, como la caída de tanques.

Al realizar la comparación con las zonas contaminadas del Mar Ártico (12,5 a 43,2 $\mu\text{g/g}$) (Tabla 31) se observa similitud con las correspondientes del Mar Antártico (2,3 a 50,0 $\mu\text{g/g}$), aunque con mayor dispersión en este último caso.

PAH en hielos marinos antárticos

Habiendo obtenido datos correspondientes a la concentración de PAH en el hielo y el agua circundante en bandejones (Tablas 27 y 28) y datos sobre el efecto de un derrame (Tabla 29), todos ellos condujeron a que los hielos ocluyen PAH en forma preponderante. Es por ello que se decidió estudiar la penetración de PAH en los hielos marinos antárticos (Tabla 33).

Para realizar este estudio se tomaron 10 trozos de hielo de la Base San Martín que está poco contaminada y a esos 10 trozos se los puso en sendos recipientes herméticos, los cuales fueron colocados en la cámara refrigeradora. Se agregaron 500 ml de agua a cada recipiente, con una concentración de 550 μg de petróleo fueguino por litro de agua. A los recipientes se los puso a -20°C en la cámara fría del ARA Irizar.

Tabla 33: Concentraciones de PAH en hielos marinos antárticos, en ensayos de exposición a petróleo, expresadas en μg de petróleo fueguino/ litro de agua de mar.

Trozos de hielo con petróleo	Días de exposición al petróleo	Horas de fusión de cada trozo y sus concentraciones en microgramos de petróleo por litro de agua de mar.					
		hs. 6	12	18	24	30	36
A	1	17,6	23,1	20,1	12,3	10,2	1,0
B	2	15,5	24,1	21,3	12,5	10,3	1,5
C	3	14,3	23,2	22,0	13,0	10,9	2,0
D	4	14,0	22,5	23,3	13,9	11,1	2,3
E	5	13,7	22,0	24,0	14,0	11,5	3,5
F	6	13,1	21,0	23,2	15,3	12,5	4,2
G	7	12,9	19,5	22,7	15,9	13,7	5,3
H	8	11,5	19,3	22,0	16,5	14,3	6,2
I	9	10,1	18,2	21,5	17,3	15,2	7,3
J	10	9,3	17,5	20,0	20,4	16,3	8,5

A las 24 horas se sacó uno y se lo colocó en cámara cálida de 30°C, cada 6 horas se extraía la parte fundida y se la analizaba, volviendo el recipiente a los 30°. A las 6 horas, se extrajo más agua obtenida de la fusión del hielo, se la analizó y se la puso nuevamente en la cámara de 30°C. Así sucesivamente cada 6 horas, hasta que quedó todo fundido y eso se analizó (ver detalles en la parte experimental).

A las 24 horas, se extrajo el segundo recipiente, se lo puso en cámara cálida y como antes a las 6 horas, se analizaba el agua fundida poniendo el recipiente a 30° nuevamente. Así sucesivamente hasta la fusión total. De esta manera se procedió con los 10 trozos.

Observando la Tabla 33, se ve que las concentraciones alcanzan un máximo entre las 12 (17,0 a 24,1 µg/l) y las 18 horas (20,0 a 24,0 µg/l), con menor dispersión en el último caso. Estos datos concuerdan con los obtenidos en la Tabla 29, después de un derrame.

A partir de las 18 horas, los valores comienzan a disminuir hasta llegar al menor a las 36 horas, en un rango de 1,0 a 8,5 µg/l durante los diez días de exposición al petróleo.

Se puede deducir que la absorción de PAH no es un fenómeno superficial, sino que penetra hasta el centro del hielo.

En cuanto al tiempo de exposición al petróleo, el estudio se hizo durante 10 días, observando que desde el primero hasta el tercer día los valores máximos se alcanzaron a las 12 horas, y desde el cuarto hasta el décimo día, a las 18 horas (Tabla 33). El mayor valor a las 36 horas correspondió a 8,5 µg/l, a los 10 días de exposición al petróleo.

Diferencia de la difusión de aceite en aguas cálidas y frías. Propiedades

En este caso se usaron muestras de superficie y profundidad, estudiando así, la diferencia de difusión vertical y horizontal de los aceites (Ventajas, 1991e).

Los sitios en estudio fueron:

Aguas cálidas: Puerto Belgrano (Tabla 34), Puerto Bahía Blanca (Tabla 35) y Puerto Madryn (Tabla 36).

Aguas frías: Base Marambio (Tabla 37), Base Belgrano (Tabla 38).

Se hicieron estudios durante 15 horas, en cada puerto, tomando muestras cada tres horas, todo expresado en concentración de microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar. Se eligió hacer las mediciones durante 15 horas, en base a los resultados obtenidos en estudios anteriores (Tabla 33) que mostraron valores máximos de PAH a las 12 y 18 horas, según el número de días de exposición.

Puerto Belgrano

En todos los puertos, se tomaron muestras de superficie y muestras de profundidad a 60 cm y 120 cm aplicando el sistema del freno de muelle.

Tabla 34: Variación de la concentración de PAH con la profundidad en Puerto Belgrano, durante 15 horas, expresadas en μg de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Tiempo	Superficie	Profundidad 60 cm	Profundidad 120 cm
0	4,0	4,0	4,0
3	5,0	4,8	4,2
6	6,2	5,2	4,6
9	5,3	5,8	4,2
12	6,4	5,1	4,5
15	8,0	4,2	5,2

Puerto Bahía Blanca

Tabla 35: Variación de la concentración de PAH con la profundidad en el Puerto de Bahía Blanca, durante 15 horas, expresadas en μg de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Tiempo	Superficie	Profundidad 60 cm	Profundidad 120 cm
0	8,0	7,0	7,2
3	8,5	7,8	7,5
6	9,1	8,3	7,9
9	9,4	7,9	8,2
12	9,2	8,2	7,8
15	8,7	7,9	8,1

El Puerto de Bahía Blanca (Tabla 35) está más transitado que los otros dos puertos de aguas cálidas. Por esa razón, se obtuvieron valores mayores de PAH en el Puerto de Bahía Blanca, tanto en superficie ($t = 0$: 8,0 $\mu\text{g/l}$; rango: 8,0 a 9,4 $\mu\text{g/l}$) como en profundidad, a 60 cm ($t = 0$: 7,0 $\mu\text{g/l}$; rango: 7,0 a 8,3 $\mu\text{g/l}$) y a 120 cm ($t = 0$: 7,2 $\mu\text{g/l}$; rango: 7,2 a 8,2 $\mu\text{g/l}$), con un rango total durante las 15 horas de 8,0 a 9,4 $\mu\text{g/l}$.

Puerto Madryn

Tabla 36: Variación de la concentración de PAH con la profundidad en Puerto Madryn, durante 15 horas, expresadas en μg de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Tiempo	Superficie	Profundidad 60 cm	Profundidad 120 cm
0	3,8	3,8	3,8
3	4,2	4,2	3,9
6	5,0	4,5	4,1
9	5,7	4,2	4,4
12	5,4	4,6	4,6
15	4,9	4,3	4,3

Los puertos, Madryn y Belgrano, son poco transitados, a diferencia del Puerto de Bahía Blanca. Así, Puerto Belgrano (Tabla 34) presenta en superficie ($t = 0$: 4,0 $\mu\text{g/l}$; rango: 4,0 a 8,0 $\mu\text{g/l}$) y en profundidad, a 60 cm ($t = 0$: 4,0 $\mu\text{g/l}$; rango: 4,0 a 5,8 $\mu\text{g/l}$) y a 120 cm ($t = 0$: 4,0 $\mu\text{g/l}$; rango: 4,0 a 5,2 $\mu\text{g/l}$), con un rango total durante las 15 horas de 4,0 a 8,0 $\mu\text{g/l}$.

Puerto Madryn (Tabla 36) muestra valores bajos en superficie ($t = 0$: 3,8 $\mu\text{g/l}$; rango: 3,8 a 5,7 $\mu\text{g/l}$) como en profundidad, a 60 cm ($t = 0$: 3,8 $\mu\text{g/l}$; rango: 3,8 a 4,6 $\mu\text{g/l}$) y a 120 cm ($t = 0$: 3,8 $\mu\text{g/l}$; rango: 3,8 a 4,6 $\mu\text{g/l}$), con un rango total durante las 15 horas de 3,8 a 5,7 $\mu\text{g/l}$.

Base Marambio

Tabla 37: Variación de la concentración de PAH con la profundidad en Base Marambio, durante 15 horas, expresadas en μg de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Tiempo	Superficie	Profundidad 60 cm	Profundidad 120 cm
0	3,0	2,8	2,5
3	5,0	3,8	2,5
6	7,0	4,5	2,8
9	7,5	4,5	2,1
12	8,0	5,0	3,1
15	7,5	4,7	2,8

Los valores de superficie experimentan máximos especialmente por que los hielos evitan la difusión vertical.

Los valores de profundidad varían poco hasta las seis horas, luego aumentan.

Base Belgrano

Tabla 38: Variación de la concentración de PAH con la profundidad en Base Belgrano, durante 15 horas, expresadas en μg de petróleo fueguino/ l de agua de mar.

Tiempo en horas	Concentración en microgramos de petróleo fueguino por litro de agua de mar		
	Superficie	Prof. 60 cm	Prof. 120 cm
0	3,0	2,8	2,6
3	5,0	2,8	2,6
6	7,0	2,8	2,6
9	7,4	4,3	3,2
12	7,4	3,1	2,8
15	7,5	4,3	3,2

Se debe tener en cuenta que esta base está próxima al Polo Sur, se hicieron estos estudios con el Rompehielos que embicó sobre los hielos eternos de esa zona.

En la popa, quedaba siempre una especie de lago pequeño rodeado por hielos.

En la Tabla 38 se observa que en superficie la concentración aumenta hasta que llega a valores asintóticos, como por ejemplo 7,4, 7,4 y 7,5 $\mu\text{g}/\text{l}$.

La razón de esta conducta es que los hielos que rodean esa agua absorben los aceites de sentina volcados y entre ellos PAH, de allí la constancia de valores con respecto a la profundidad, luego de 6 horas.

En cuanto a los valores de profundidad de 60 y 120 cm se observa que durante 6 horas tienen la misma concentración aumentando desde las 9 horas.

Esto puede ser debido a que con el agua fría la difusión vertical es lenta.

Contaminación en Aguas y la influencia de zonas urbanas

Estudios de la diferencia de concentración de PAH en zonas cercanas a la actividad humana y zonas alejadas de la misma:

Las fábricas, refinerías, escapes de vehículos, cigarrillos y calefacción central, son las fuentes de contaminación más importantes de PAH en aire, fijándose al polvillo atmosférico o formando parte del desecho industrial a las aguas, lo cual es muy contaminante.

Pero el polvillo atmosférico que lleva adheridos los PAH los ha expandido en la atmósfera del planeta y ya no se puede encontrar un sitio sin su presencia.

En el transcurso de esta Tesis se realizaron estudios tomando muestras de agua superficial en el Mar Báltico abierto, o sea lejos de actividad humana, se encontraron concentraciones de PAH parecidas a las de Antártida, en el Mar de Weddell que es el menos contaminado, lo cual prueba la presencia de hidrocarburos en todo lugar.

Las concentraciones se estudiaron por el método de la espectrofluorometría.

Se tomaron 26 muestras en el Mar Báltico y los resultados se expresan en microgramos de petróleo iraní por litro de agua.

Experiencia en Mar Báltico abierto y en Mar de Weddell (Antártida)

Comparación

Con el buque Poseidón (Fig. 36) se estudiaron las diferencias del Mar abierto Báltico con la ría y Puerto de Kiel (Ventajas, 1983).

El criterio fue estudiar la concentración de hidrocarburos en un punto del Mar Báltico de 56° 14' 17" y 19° 44' 13". Para ello se tomaron 26 muestras en 9 días.

Para la toma de muestra se usó el sistema de *casting* (Fig. 37).



Figura 36: Buque Poseidón

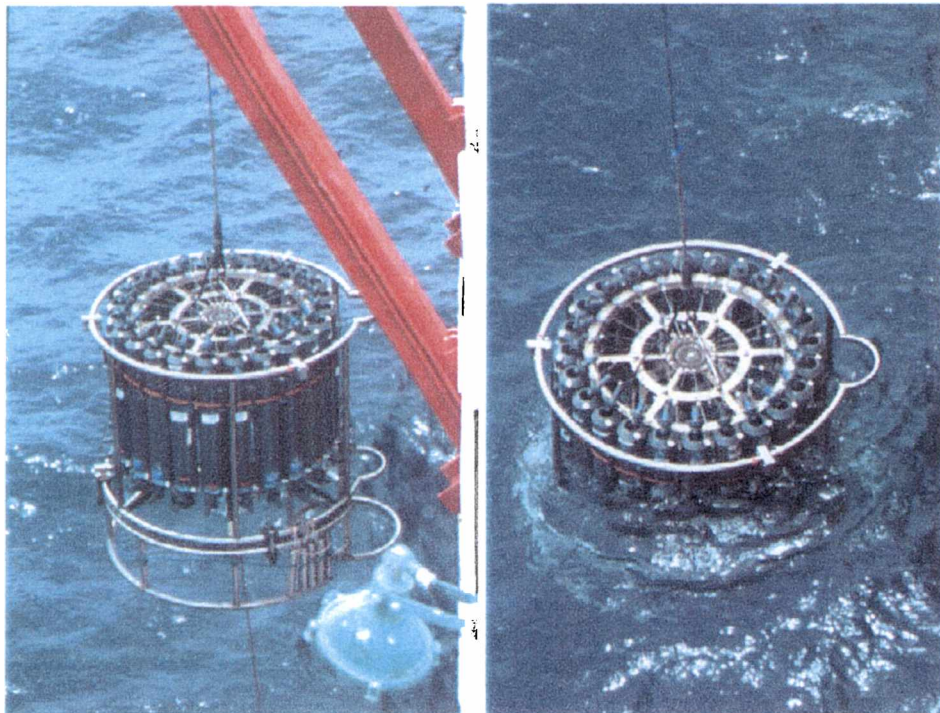


Figura 37: Sistema de toma de muestra (*casting*)

Tabla 39: Concentraciones de PAH en el Mar Báltico abierto, expresadas en μg de petróleo iraní / l de agua de mar.

Días	Concentraciones expresadas en microgramos por litro (microgramos de petróleo iraní)		
	Primer día	1,6	1,6
Segundo día	2,4	3,2	1,8
Tercer día	0,6	0,6	0,6
Cuarto día	0,6	0,8	2,0
Quinto día	1,1	1,1	0,8
Sexto día	0,1	0,3	0,5
Séptimo día	0,6	0,2	0,9
Octavo día	0,8	0,3	0,3
Noveno día	0,6	0,7	0,6

En la Tabla 39 se observan ligeras diferencias en las muestras del Mar Báltico, pues un poco el primer día y mucho el segundo día hubo lluvias, provocando una mayor contaminación.

Sin considerar los dos primeros días, se observaron datos más altos durante el quinto día debido al viento que provenía del continente.

Se hizo el mismo tipo de estudio en el Mar de Weddell con el rompehielos Almirante Irizar, en la latitud $64^{\circ} 20'$ (Tabla 40).

Tabla 40: Concentraciones de PAH en el Mar de Weddell, expresadas en μg de petróleo fueguino/l de agua de mar.

Días	PAH $\mu\text{g/l}$				
Primer día	0,7	0,9	0,7	0,4	
Segundo día	0,5	0,3	0,9	1,4	1,7

Los datos obtenidos en el Mar de Weddell (rango: 0,3 a 0,9 $\mu\text{g/l}$) son parecidos a los del Mar Báltico (0,1 a 0,9 $\mu\text{g/l}$), sin haber lluvia ni nevada.

Durante el segundo día se observaron valores algo mayores (1,4 y 1,7 $\mu\text{g/l}$), en las zonas del Mar de Weddell, pues aparecieron hielos marinos, los cuales evitan la difusión longitudinal dando lugar a datos mayores.

Comparación de la Ría de Kiel y Ría de Bahía Blanca

Tabla 41: Ría de Kiel. Concentraciones de PAH expresadas en μg de petróleo iraní/l de agua de mar.

Días	PAH $\mu\text{g/l}$			
Primer día	2,7	2,2	1,9	2,2
Segundo día	1,8	2,5	2,4	2,5
Tercer día	2,4	2,5	2,8	2,5

En la Tabla 41 se observa que las concentraciones de PAH en la Ría de Kiel (rango total: 1,8 a 2,8 $\mu\text{g/l}$) son superiores a las del Mar Báltico abierto (rango total: 0,1 a 0,9 $\mu\text{g/l}$ sin lluvia ni viento) (Tabla 39).

Además, se observan en el segundo y tercer día (Tabla 41) valores más altos por la proximidad del Puerto de Kiel. Lo cual corrobora que en sitios próximos a zonas urbanas, las concentraciones de PAH son mayores.

Tabla 42: Ría de Bahía Blanca. Concentraciones de PAH expresadas en μg de petróleo fueguino/l de agua de mar

Días	PAH $\mu\text{g/l}$ mar			
Primer día	1,8	1,9	2,9	
Segundo día	3,2	3,4	3,5	
Tercer día	3,8	4,1	4,4	4,9

En la Tabla 42 se muestran los datos obtenidos durante tres días en la Ría de Bahía Blanca. En forma similar a la Ría de Kiel, los datos del tercer día resultaron ser altos (3,80 a 4,90 $\mu\text{g/l}$) por estar próximos al puerto y zonas urbanas de Bahía Blanca.

Naturalmente, las concentraciones son mucho mayores en la Ría de Bahía Blanca (1,80 a 4,90 $\mu\text{g/l}$) que en la Ría de Kiel, (1,86 a 2,80 $\mu\text{g/l}$) debido al cuidado que hay en Kiel de tratar de evitar la contaminación de las aguas.

Lo que se nota tanto en la Ría de Kiel, como en la Ría de Bahía Blanca, es que se tomaron muestras exactamente desde la entrada de la ría hasta el puerto, y en los dos casos, se ve un aumento paulatino hasta la llegada al puerto (Ventajas, 1991f).

Comparación de experiencias en Puerto de Kiel y Puerto de Bahía Blanca

Se tomaron muestras del Puerto de Kiel y del Puerto de Bahía Blanca durante cinco horas consecutivas, obteniéndose los datos de las respectivas Tablas 43 y 44.

Tabla 43: Puerto de Kiel. Concentraciones de PAH, durante cinco horas, expresadas en μg de petróleo iraní/l de agua de mar.

Horas	PAH $\mu\text{g/l}$ mar		
1 hora	2,9	2,8	2,0
2 horas	2,2	2,2	2,5
3 horas	2,2	1,9	2,1
4 horas	2,4	1,7	1,8
5 horas	2,9	2,1	2,3

En la Tabla 43 se ve, en general, una constancia relativa de valores de PAH en el Puerto de Kiel durante las cinco horas, dando un rango total de 1,7 a 2,9 $\mu\text{g/l}$, pues no hay sitios próximos que emitan contaminación.

Tabla 44: Puerto de Bahía Blanca. Concentraciones de PAH, durante cinco horas, expresadas en μg de petróleo fueguino/l de agua de mar.

Horas	PAH $\mu\text{g/l}$ mar		
1 hora	4,9	5,1	5,2
2 horas	5,1	5,3	5,2
3 horas	5,3	5,4	5,1
4 horas	5,5	5,6	5,8
5 horas	5,5	5,9	5,1

En la Tabla 44 se muestran los datos del Puerto de Bahía Blanca. También se observa una constancia de valores en las concentraciones de PAH durante las cinco horas, pero son muy altos (4,9 a 5,9 $\mu\text{g/l}$) comparados con los de Kiel (1,7 a 2,9 $\mu\text{g/l}$).

Variación durante cinco días en la concentración de PAH en un punto del Puerto de Kiel y del Puerto de Bahía Blanca

En vista de los resultados obtenidos durante 5 horas, se decidió estudiar la variación en la concentración de PAH en un solo punto del Puerto de Kiel, tomando muestras cada 24 horas durante 5 días.

Tabla 45: Puerto de Kiel. Concentraciones de PAH expresadas en μg de petróleo iraní/l de agua de mar.

Días	PAH $\mu\text{g/l}$ mar		
Lunes	2,9	2,5	2,2
Martes	2,2	2,7	2,1
Miércoles	2,9	2,8	2,8
Jueves	2,7	2,7	2,3
Viernes	2,1	2,2	2,5

En la Tabla 45 se muestran los valores obtenidos de concentración de PAH en un punto del Puerto de Kiel. No se encontró una variación notable durante los cinco días de estudio. El rango total de concentración de PAH correspondió a 2,1 a 2,9 $\mu\text{g/l}$.

Evidentemente, en este puerto, se cuida muchísimo, el peligro de la contaminación. Más aún, en el Puerto de Kiel nadan aves marinas.

Tabla 46: Puerto de Bahía Blanca. Concentraciones de PAH expresadas en μg de petróleo fueguino/l de agua de mar

Días	PAH $\mu\text{g/l}$ mar		
Miércoles	4,5	4,8	4,3
Jueves	5,2	5,3	5,9
Viernes	4,9	5,1	5,2
Sábado	5,1	5,3	5,2
Domingo	5,3	5,2	5,1

En la Tabla 46, se encuentran los valores obtenidos en un punto del Puerto de Bahía Blanca durante cinco días. Se observa la alta concentración de PAH en el Puerto de

Bahía Blanca (rango total: 4,3 a 5,9 $\mu\text{g/l}$) durante los cinco días, a diferencia de los valores obtenidos en el Puerto de Kiel (2,1 a 2,9 $\mu\text{g/l}$).

En la experiencia del Mar Báltico, entrando a la Ría de Kiel y siguiendo hasta el Puerto, se comprobó fehacientemente la influencia de los sitios urbanos en la contaminación de PAH y lo interesante de notar es que los primeros datos de la ría son menores, porque todavía no estaba cercano al puerto. Se obtuvieron resultados análogos en la Ría de Bahía Blanca hasta el Puerto correspondiente.

Contaminación del Puerto Buenos Aires y su efecto sobre el sector salud. Estudio indirecto de las napas freáticas en Buenos Aires y Gran Buenos Aires

Se tomaron muestras de agua en las zonas sur, norte y oeste del conurbano bonaerense. En la Tabla 47 se muestran los resultados del estudio de las concentraciones totales de PAH en los lugares indicados.

Tabla 47: Contaminación de PAH en zonas del conurbano bonaerense (Forma indirecta de evaluar las napas freáticas) (Ventajas, 1990b)

Lugar	Concentración ($\mu\text{g/l}$) de petróleo fueguino
Arroyo Las Catonas	5,6-7,0
Aguas de pozo en la margen izquierda	4,1-6,2-7,9
Aguas de pozo en la margen derecha	5,2-5,1
Aguas de pozo de quintas	4,2-5,7-4,2
Ríos Reconquista y Av. Gaona	5,1-5,7-5,9
Paso del Rey	5,7-5,2-6,5
A un km del río Reconquista	5,3-6,1
Ituzaingó (Aguas de pozo)	4,4-4,3
Morón (Zonas fabriles)	6,2-5,8-5,9
Haedo	5,9-5,7
Unión Transporte Automotor (Cerca del río Reconquista)	4,9-5,3
Merlo	4,2-4,4-4,9
Banfield	5,2 a 6,1
Berazategui	6,1-6,2-5,9
Claypole	5,8-4,9
Olivos	4,3-4,2
Acasusso	4,2-5,1-4,9
Martínez	5,1-5,3
San Fernando	4,2-4,5

Se observan valores altos principalmente en Arroyo Las Catonas, Paso del Rey, cercanías del Río Reconquista, Banfield, Berazategui, Morón (zonas fabriles) y Haedo, con valores de 7,9 a 5,9 $\mu\text{g/l}$.

En los lugares llamados carenciados las personas usan el agua de pozo para higiene, para beber y también para cocinar. Es por ello que se decidió realizar estudios sobre la influencia del agua contaminada en los alimentos a cocinar. Con este fin, se procedió a hervir alimentos en aguas contaminadas, con una concentración de 4,9 $\mu\text{g/l}$, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 48.

Tabla 48: Concentraciones de PAH en alimentos expresados en $\mu\text{g/l}$ de petróleo fueguino

Alimentos	Contaminación previa ($\mu\text{g/l}$)	Hervido en agua contaminada ($\mu\text{g/l}$)	Hervido en agua mineral ($\mu\text{g/l}$)
Papas	1,2	4,2 a 5,4	1,5
Batatas	1,1	4,3 a 5,5	1,9
Zanahorias	1,4	3,4 a 3,9	1,5

En la Tabla 48 se muestran tres tipos de alimentos: papas, batatas y zanahorias, con una contaminación previa de PAH de 1,1 a 1,4 $\mu\text{g/l}$; al hervirlos en agua contaminada se obtuvieron valores muy altos (rango: 3,4 a 5,5 $\mu\text{g/l}$) comparados con los datos obtenidos al hervir esos alimentos en agua mineral (1,5 a 1,9 $\mu\text{g/l}$).

En forma análoga, se han hecho estudios sobre la contaminación de PAH en frutas regadas durante cinco meses por agua contaminada y se encontró un nivel alto de PAH.

ESTUDIO CON MOLECULAS MARCADAS REALIZADO EN ESTA TESIS

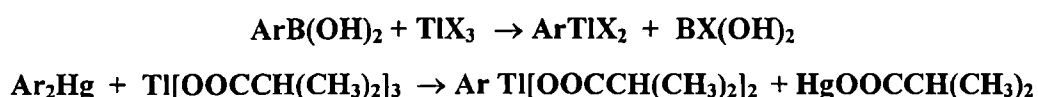
Preparación de moléculas sustituidas con iodo mediante el uso de trifluoroacetato de talio.

El método más común para obtener derivados iodados de moléculas aromáticos es el de Sandmeyer a partir de las aminas aromáticas correspondientes. Pero otro método que está siendo cada vez más usado para iodar compuestos aromáticos, es la iododestaliación. Este método consiste en un primer paso de taliación del anillo aromático y un segundo paso de iodación, el cual generalmente se realiza *in situ*.

La primera reacción de taliación de un compuesto aromático data de 1943 y consistía en la obtención del cloruro de 4-dibenzofuriltalio (III) con un 9 % de rendimiento por tratamiento del dibenzofurano con $TlCl_3$ a 165 °C. Posteriormente, se ensayó la reacción entre el tri-*iso*-butirato de talio (III) y exceso de benceno o un sustrato aromático activado a 95-115 °C, la cual llevaba a la formación de los di-*iso*-butiratos de ariltalio correspondientes. Sin embargo, el espectro de compuestos aromáticos que pueden ser taliados por esta vía es muy estrecho debido a la baja electrofilicidad del tri-*iso*-butirato de Tl (III).

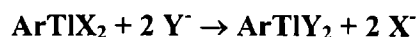
Luego Mc Killop y colaboradores (Mc Killop et al., 1986) sintetizaron por primera vez el trifluoroacetato de talio (III) e indicaron su uso como agente de taliación. Este nuevo agente taliante se prepara mediante calentamiento a reflujo de una suspensión de trióxido de talio (III) en ácido trifluoroacético protegiendo de la luz. Se obtiene entonces el trifluoroacetato de talio (III) (TTFA) como un sólido blanco cristalino, que es estable tanto en solución de ácido trifluoroacético (TFA) como en forma cristalina, siempre que se proteja de la luz.

Previo al desarrollo del TTFA como agente de taliación de compuestos aromáticos, la obtención de los compuestos del tipo ariltalio (III) se llevaba a cabo a partir de organoboranos y organomercuriales, pero estos métodos tenían escasa aplicación debido a la accesibilidad muy limitada a los materiales de partida:



Los derivados del tipo ArTlX_2 se consideran en general como estructuras de naturaleza parcialmente iónica, del tipo ArTlX^+X^- y esta propiedad se ha utilizado para

cambiar la naturaleza de X. Por lo tanto, el tratamiento de estos compuestos con nucleófilos inorgánicos del tipo Y⁻, lleva a la formación de compuestos del tipo ArTIY₂:

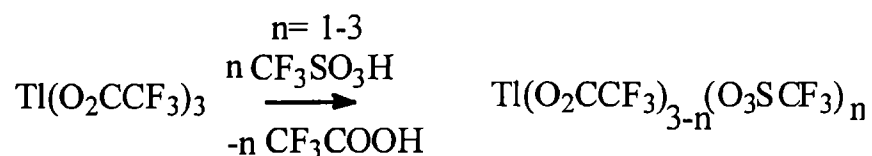


Es debido a ésto, que los compuestos organotaliados de estructura ArTlX₂ son útiles como intermediarios en la síntesis de compuestos organometálicos, preparación de compuestos iodados, nitrilos y fenoles. Seguidamente, estos mismos autores (Mc Killop et al., 1986) realizaron la primera iodación en un solo paso utilizando TTFA en TFA y en acetonitrilo, y encontraron que el trifluoroacetato de aritalio formado, reaccionaba a temperatura ambiente con KI acuoso para dar lugar al ioduro aromático correspondiente en un muy alto rendimiento (90-98% según el sustrato utilizado).

Generalmente la reacción se lleva a cabo en ácido trifluoroacético, aunque en el caso de sustratos sensibles a medios ácidos se puede utilizar acetonitrilo como solvente. Los sustratos medianamente desactivados son taliados a temperatura ambiente (48 horas) o en media hora por calentamiento a reflujo. Los desactivados, como el ácido benzoico, son taliados en condiciones de reacción más severas (24 horas de calentamiento a reflujo).

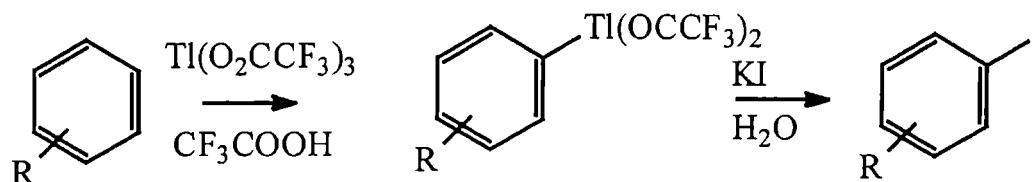
La taliación de polifluorobenzenos, los cuales son inertes a la acción del trifluoroacetato de talio (TFAT), se puede realizar con la ayuda del trifluorometilsulfonato de talio (III).

El mismo se prepara *in situ* a partir del TFAT y ácido trifluorometilsulfónico:



El tratamiento de los sustratos aromáticos taliados con una solución acuosa de ioduro de potasio, a temperatura ambiente, da como resultado el correspondiente compuesto aromático iodado, usualmente en forma instantánea. La fuerza impulsora de la reacción es la formación del precipitado muy insoluble (0,006 g/litro a 20 °C) de ioduro de talio (I).

El método general para la taliación se basa en el tratamiento del sustrato aromático, disuelto en ácido trifluoroacético, con una cantidad equimolar de trifluoroacetato de talio, cristalizando habitualmente el producto de taliación en el medio de reacción:



El tiempo de reacción fluctúa entre 15 minutos y 98 horas, aunque en algunas ocasiones es necesario calentar a reflujo por un tiempo prolongado. Posteriormente, el compuesto taliado se trata con una solución de KI (2,3 equivalentes), la reacción se completa en 15 minutos a temperatura ambiente y el iodo en exceso se logra eliminar con metabisulfito de sodio. Se filtra el precipitado de TiI_2 y el crudo de reacción se extrae con éter.

Este método, usado para la iodación de compuestos aromáticos, no tiene comparación con ningún otro anterior por su simplicidad, altos rendimientos y suavidad de las condiciones experimentales. La diferencia fundamental entre el método de McKillop y la iodación directa es que el mismo es electrofílico por naturaleza, al igual que la reacción de Sandmeyer, que se basa en la nitración electrofílica. La regioselectividad está garantizada, ya que el yoduro entrará en la posición del talio.

En cuanto a la regioselectividad de esta reacción, la misma presenta algunas particularidades.

El talio no siempre va a entrar en la posición más activada para una sustitución electrofílica aromática (SEA). Tal es el caso de la iodación del ácido benzoico y sus análogos, usando la reacción de McKillop. Por ejemplo la iodación del ácido *p*-metilbenzoico da lugar al ácido 2-iodo-4-metilbenzoico por la reacción de McKillop, y al ácido 3-iodo-4-metilbenzoico por la iodación clásica con iodo/permanganato de potasio.

El ácido benzoico y el benzoato de metilo reaccionan con trifluoroacetato de talio, dando el producto de sustitución en la posición *orto*, *o*-iodobenzoico y *o*-iodobenzoato casi exclusivamente, con rendimientos superiores al 95 %.

Este hecho se explica por la coordinación del talio con el oxígeno del grupo carboxilo, seguido por el ataque en la posición *orto* (Mc Killop et al., 1986) (Fig. 38).

El grado de sustitución en la posición *orto* es una función de la naturaleza de la base de Lewis que constituye la cadena lateral. La sustitución dirigida a *orto* decrece en el orden siguiente: éster > acetato > ácido > éter > alcohol.

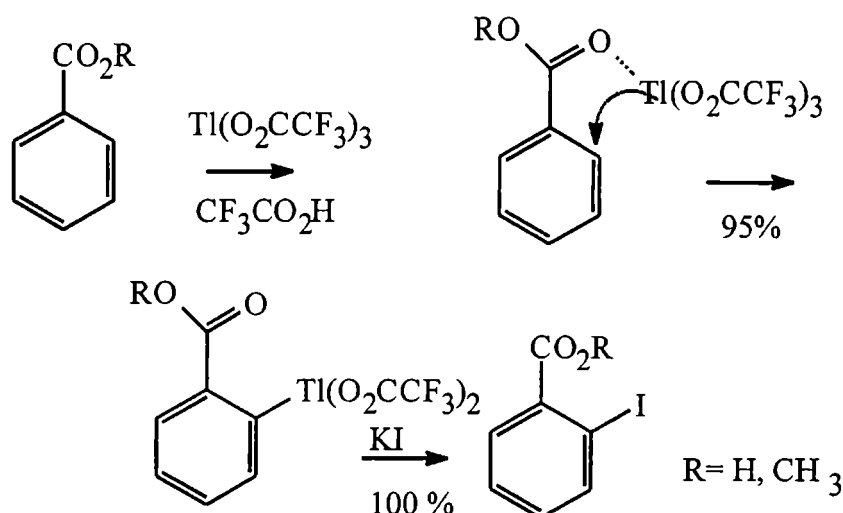


Figura 38: Reacciones de talización y iodación de derivados de ácido benzoico

Los estudios realizados en la serie homóloga de ácidos fenilalcanoicos (Taylor et al., 1970), dieron como resultado que los sustratos que podían formar complejos de coordinación intermedios de 5 o 6 miembros ($n=1, 2$), eran selectivamente sustituidos en la posición *orto*.

En cambio para n igual o mayor a 3, los factores estéricos juegan un papel preponderante, dando como resultado una sustitución preferencial en la posición *para*.

En cuanto al mecanismo de reacción de la sustitución de talio por yodo, se sospecha que ocurre a través de un intermediario del tipo ArTlI_2 , de naturaleza iónica, en el cual formalmente ocurre una reacción redox intramolecular (Fig. 39).

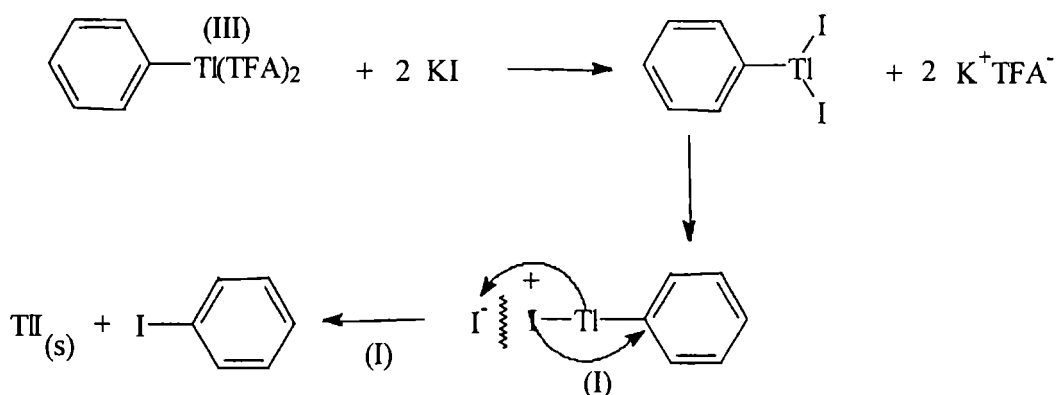


Figura 39: Mecanismo de la reacción de sustitución de Tl por Iodo

Aunque el intermediario señalado no pudo ser aislado por su inestabilidad, se ha podido sintetizar y aislar el análogo bromado. El mismo se obtiene por tratamiento del

compuesto talado con una solución acuosa de bromuro de potasio; el rendimiento es del 10–20%. En cambio, el dicloruro de ariltalio, al igual que el difluoruro, han podido ser obtenidos, siguiendo una metodología similar, con muy buenos rendimientos. Los mismos son sólidos cristalinos estables en condiciones normales de almacenamiento.

Como se puede observar éste resulta ser un método ideal para el uso de isótopos radiactivos. El tiempo de reacción en el paso “caliente” es de 15 minutos y la forma química del isótopo de iodo es la comercial (KI*), la purificación es simplemente por filtración, con lo cual se elimina todo el ioduro radiactivo que no se incorpora al sustrato aromático en forma de TII*. Resulta oportuno destacar que, después de la publicación de los trabajos de McKillop en los años 70, este método fue utilizado con posterioridad sólo en dos ocasiones para la iodación de diferentes sustratos aromáticos. No se habían utilizado las grandes ventajas del método para la radioiodación de moléculas hasta los trabajos de Sintas y Vitale (1997, 1998, 1999). En cuanto a la versatilidad del método, como hemos comentado, para sustratos sensibles a los ácidos fuertes, la reacción de talación se puede realizar en acetonitrilo. En el caso de sustratos sensibles a la oxidación, como es el caso de naftaleno y bifenilo, es conveniente utilizar el iodo molecular como electrófilo y el trifluoroacetato de talio como oxidante altamente selectivo. Los rendimientos son superiores al 95 % y los tiempos de reacción a temperatura ambiente varían desde 30 minutos para el xileno hasta 22 horas para el bromoxileno.

En esta Tesis, se llevó a cabo la preparación de moléculas marcadas de algunos PAH con el objeto de usarlas para estudiar la velocidad en los procesos de descontaminación.

Para ello se prepararon derivados iodados de naftaleno y fenantreno usando el método de activación con trifluoroacetato de talio (Sintas y Vitale, 1997, 1998, 1999).

La reacción se lleva cabo con trifluoroacetato de talio en ácido trifluoroacético a reflujo, y luego se agrega ioduro de potasio para introducir el átomo de iodo. Se obtiene una mezcla de los isómeros 1- y 2-iodonaftaleno (Fig. 40), se analizó la composición de la misma y se separaron los isómeros por cromatografía en columna obteniéndose proporciones variables dentro del rango de 40% para el 1-iodonaftaleno y 60% para el 2-iodonaftaleno con diferencias de 5%. Pero para la marcación se usó la mezcla directamente ya que para los estudios de difusión y procesos de descontaminación se consideró que no era necesario separarlos pues las propiedades físicas y químicas son muy parecidas. Se marcó usando el método de intercambio con ^{131}IK en presencia de Cu_2Cl_2 .

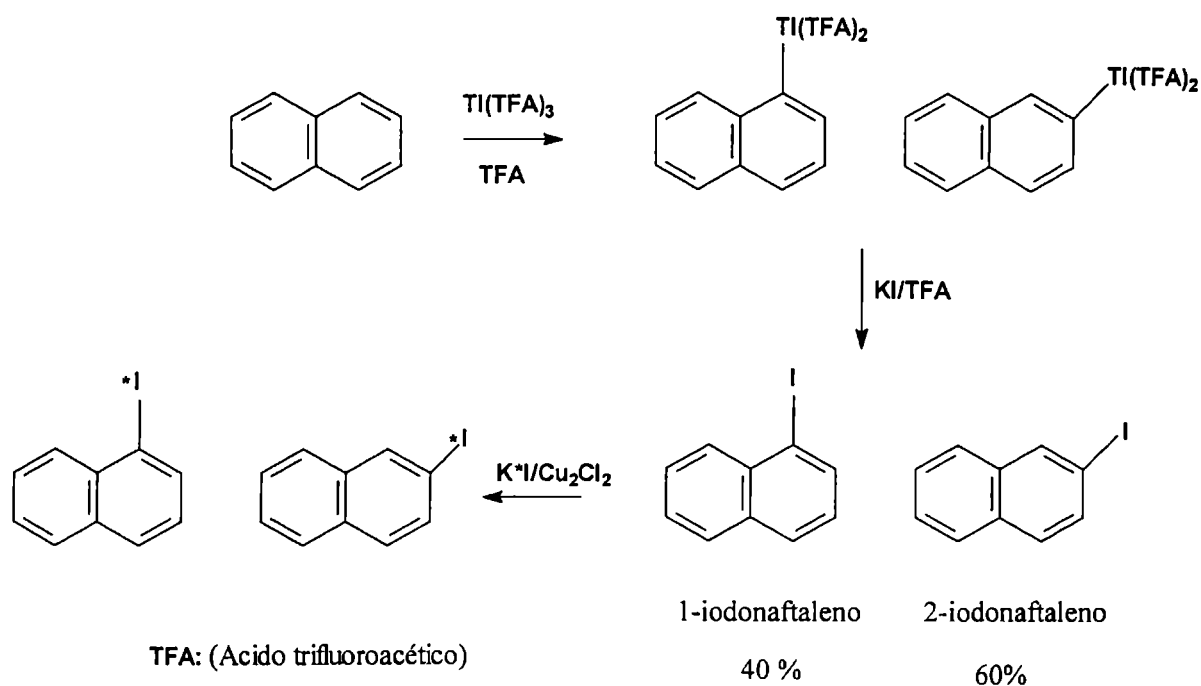


Figura 40: Esquema de síntesis de iodonaftalenos marcados

Para la preparación de iodofenantrenos se utilizó la misma técnica (Fig. 41).

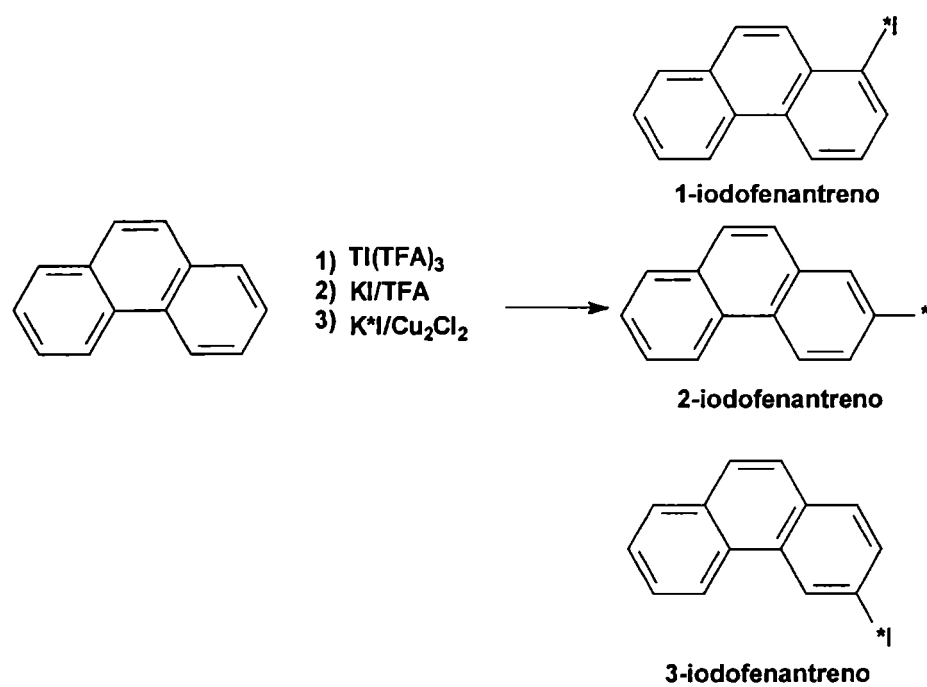


Figura 41: Esquema de síntesis de iodofenantrenos marcados.

La mezcla de productos se analizó y separó por cromatografía en columna, obteniéndose proporciones variables dentro del rango de 20 % para el 1-iodofenantreno, 50% para el 2-iodofenantreno y 30% para el 3-iodofenantreno con variaciones del 5%. Pero para la marcación se usó la mezcla directamente ya que para los estudios de difusión y procesos de descontaminación no fue necesario separar cada isómero ya que las propiedades físicas y químicas son muy parecidas. Se marcó usando el método de intercambio con $^{131}\text{I}\text{K}$ en presencia de Cu_2Cl_2 .

DESCONTAMINACIÓN



Figura 42 : Descontaminación manual del derrame del PRESTIGE (España, 2002)

Los mayores derrames de petróleo desde 1967 hasta la fecha son:

Amoco Cadiz: Francia, 1978 (Conan et al., 1978; NOAA, 1978; Spooner, 1978; Bellfer y Massart, 1979; Oudot et al., 1981); (Fig. 43).

Argo Merchant: EE.UU., 1976 (Grose y Mattson, 1977; Center for Ocean Management Studies, 1978; Wunslow, 1978).

Braer: Gran Bretaña, 1993 (Marine Pollution Control Unit, 1993; ESGOSS, 1994; Davies y Topping, 1997).

Castillo de Bellver: Sudáfrica, 1983 (Wardley-Smith, 1983; Moldan, 1985).

Erika: Francia, 1999 (Couvreux y Scherrer, 2001; Laruelle y Kerambrun, 2001; Peigne y Cabioc'h, 2001; LeDrean-Quenec'hdu et al., 2001; Le Guerroue et al., 2003; Ragot et al., 2003)

Exxon Valdez : EE.UU., 1989 (Galt et al., 1991 ; Loughlin, 1994; Alaska Sea Grant College Program, 1995; Wells et al., 1995; Rice et al., 1996).

Metula: Chile, 1974 (Guzman y Campodonico, 1981; Owens et al., 1987).

Prestige: España, 2002 (Guillen, 2004; Rodriguez, 2004); (Fig. 42).

Sea Empress: Gran Bretaña, 1996 (Marine Pollution Control Unit, 1996 ; SEEEC, 1996 ; Sime y Edwards, 1998; Edwards y White, 1999); (Fig. 44).

Tanio: Francia, 1980 (Brac, 1981; Ganten, 1985).

Torrey Canyon: Gran Bretaña, 1967 (Southward y Southward, 1978).

Se conocen incidentes menores posteriores al 2002.



Figura 43: AMOCO CADIZ (Francia, 1978)



Figura 44: SEA EMPRESS (Reino Unido, 1996)

Dispersantes

Para contrarrestar los derrames de petróleo (Lorenzo, 2004), muchas empresas fabrican dispersantes lo cual no es adecuado y debe evitarse pues cuando hay un derrame también los dispersantes contaminan el agua.

Dado que no todas las aguas tienen la misma concentración en fitoplancton, zooplancton, dispersantes y bacterias, entonces, los dispersantes no pueden tener la misma efectividad en todos los mares. Cada mar, en cada zona, es diferente, luego, tendría que haber dispersantes específicos para cada zona.

Dos o tres empresas internacionales, fabrican y estudian los dispersantes en cada zona, pero hay otro problema, y es que los dispersantes sólo tienen efectividad hasta los 5 días de producido el derrame.

Asimismo los dispersantes no actúan en aguas frías, por ello, cuando el Exxon Valdez perdió gran cantidad de petróleo en la zona ártica, no se pudieron utilizar dispersantes. Lo que se hizo fue sacar el petróleo en forma artesanal y limpiar las rocas con cepillos y arena.

Limpieza de puertos

Se debe modificar la opinión respecto a que los puertos tienen que estar sucios, dado que esta situación implica el incumplimiento de las leyes y que las autoridades no obligan a su aplicación por los buques mercantes pesqueros, petroleros y barcos de pasajeros, cuyos responsables no se preocupan por evitar la eliminación de sus desechos en los puertos y hacen caso omiso a las reglamentaciones (Ventajas, 1990c).

Claro que la contaminación de un puerto es reversible, aunque pocos estén dispuestos a creerlo.

Por ejemplo, Alemania descontaminó sus puertos después de la Segunda Guerra Mundial con métodos artesanales y baratos.

Últimamente, Londres descontaminó el río Támesis con métodos simples consistentes en echar agua a presión con mangueras a contracorriente y en extraer el aceite de petróleo aplicando sistemas manuales y sencillos. Con pinzas especiales se limpió el subsuelo del río y se repusieron especies ícticas gracias a los trabajos realizados por biólogos de universidades inglesas.

Ahora el londinense aficionado a la pesca puede dar rienda suelta a su pasión.

Un ejemplo de la necesidad de descontaminar es el Puerto Mar del Plata que tiene manchas de aceite en las aguas de la dársena y bordes oscuros empetrolados en las piedras del basamento.

Recorriendo este puerto se ven lanchas lavando sus depósitos y salida de desechos de empresas pesqueras al mar. Evidentemente no se respetan los reglamentos para la conservación de ese puerto. También la concentración de hidrocarburos cancerígenos de los bivalvos es muy alta y peligrosa para comerlos.

Lo mismo se puede decir del Puerto de Bahía Blanca cuyos valores de contaminación se tomaron desde la entrada de la ría, con el rompehielos Irizar. Luego, trabajando con una lancha, se detectaron valores que oscilaban entre 30 y 69 $\mu\text{g/l}$. En ese sitio, en baja mar, se ve el subsuelo negro, debido a la decantación de los aceites que se derraman en su superficie.

El Puerto de Buenos Aires también fue recorrido con las lanchas de la Prefectura Naval Argentina, los valores allí encontrados oscilan entre 12 y 99 $\mu\text{g/l}$ en el Dock Sur. Además se observan todo tipo de impurezas flotando.

El Riachuelo podría ser descontaminado con los elementos que poseemos y creo que los biólogos estarían encantados de tomar parte en la descontaminación junto al hombre común, porque les permitiría reponer las especies acuáticas.

El problema de la descontaminación de los Puertos Buenos Aires, La Plata, Mar del Plata y Bahía Blanca debería ser de primera prioridad para el Poder Ejecutivo Nacional a través de la Secretaría del Medio Ambiente.

Lamentablemente, hasta el momento, no se han desarrollado políticas para prevenir esta grave situación.

La experiencia indica que la descontaminación de estos puertos debe ser encarada por las respectivas comunidades costeras, como lo hizo el pueblo francés de la ciudad de Brest que con palas, baldes y los medios que encontraron a su alcance limpiaron sus playas.

Los habitantes de Mar del Plata y Bahía Blanca, así como el porteño y el platense, podemos imitar a los franceses revirtiendo, de esta manera, la inacción de las autoridades.

Caso Brest (Francia)

En la década del 60, se hundió el buque petrolero Torrey Canyon, y todo el pueblo, en pleno invierno salió con baldes, botes propios, y colaboró. Llenaban baldes con petróleo, regresaban a la costa y tiraban el mismo en pozos de concreto realizados para el caso, para no contaminar el suelo (Oudot et al., 1981). El Torrey Canyon se hundió en Pollard Rock en el Acantilado Seven Stones, cerca de Lands End, Cornwall, el 18 de marzo de 1967. Se derramaron rápidamente miles de toneladas de crudo provenientes de los tanques averiados y durante los subsiguientes 12 días se perdió la carga total de aproximadamente 119.000 ton de crudo de Kuwait (Fig. 45).

Se usaron varios métodos para mitigar el derrame. El quemar el crudo derramado resultó infructuoso y el Gobierno británico dio órdenes de bombardear al Torrey Canyon para destruirlo esperando que se quemara el crudo que quedaba en los tanques.

Esta operación resultó parcialmente exitosa, pero no evitó que el derrame contaminara muchas partes del sudoeste de Inglaterra, causando la muerte de miles de aves marinas y amenazando la actividad cotidiana de mucha gente local en la estación veraniega turística. Posteriormente el aceite se extendió y contaminó el canal y la costa de Bretaña.

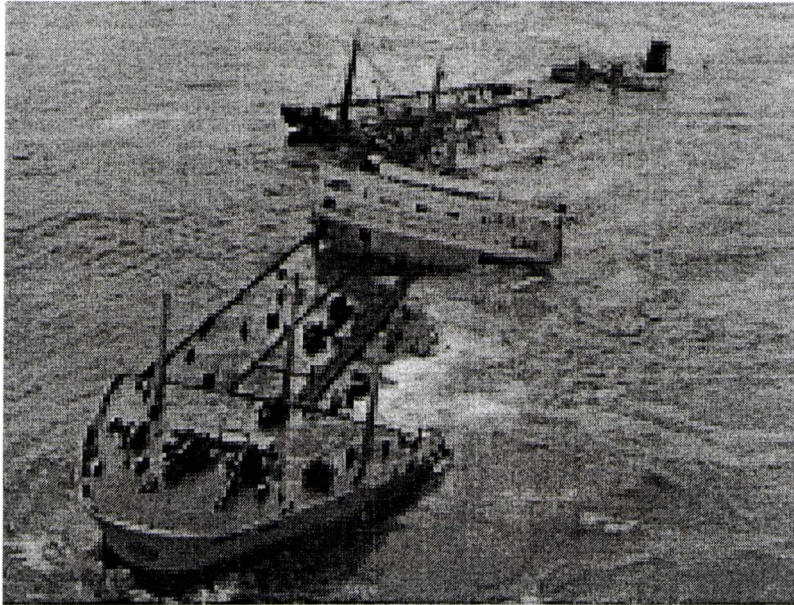


Figura 45: Hundimiento del TORREY CANYON

Una característica de la descontaminación efectuada para contrarrestar el derrame del Torrey Canyon fue el uso excesivo e indiscriminado de dispersantes y agentes limpiadores en base a solventes, lo cual causó considerable daño ambiental. Los dispersantes fueron exitosos para disminuir la cantidad de aceite, pero fueron más tóxicos que los que se usan actualmente y se aplicaron en mayores concentraciones, siendo vertidos sin diluir directamente en las zonas y también en las playas. Muchos de los terribles impactos se relacionaron posteriormente al gran volumen, alta concentración y alta toxicidad del dispersante y de los detergentes usados.

El Torrey Canyon fue el primer mayor desastre de un carguero que fue noticia para el gran público debido a la gran cobertura de los medios y porque despertó la atención universal hacia el peligro de los dispersantes. El derrame incitó a las Convenciones Internacionales a fijar las bases de compensación por daños causados por derrames de cargueros, y a los acuerdos voluntarios entre partes (Zuckerman, 1967; Petrow, 1968; Southward y Southward, 1978).

El pueblo pudo descontaminar la zona en un tiempo de casi seis meses, lo cual es un legítimo orgullo para toda esa comunidad.

Tiempo después, el derrame del petrolero Amoco Cadiz volvió a afectar la costa de Bretaña, en particular Brest (Oudot et al., 1981), y una vez más ese pueblo demostró su capacidad de reacción ante esta adversidad.

Carbón activado

El mismo absorbe hidrocarburos polinucleados cancerígenos y se usan en las aguas de consumo para beber, higiene y cocción.

El problema radica en que los habitantes de zonas carenciadas que usan aguas contaminadas, como se vio anteriormente, podrían usar filtros de carbono activado. Lamentablemente los precios están fuera del poder adquisitivo de la gente del lugar.

Esos filtros son también útiles en las casas de la Capital Federal, ya que no siempre se mantiene su calidad. La concentración de contaminantes en las aguas de las tomas del Río de la Plata para la Capital Federal varía constantemente.

Cabe aclarar que la concentración de contaminantes en aguas en cada zona es aleatoria, por lo tanto se deberían hacer monitoreos trimestrales; nada de esto se hace.

Sistema de juncos

Hay otro sistema que sirve para los desechos industriales, que se denomina *Sistema Reed Beds*.

Estos sistemas se convirtieron en populares para el tratamiento de aguas domésticas e industriales (Kayser et al., 2003). Su capacidad para el bioproceso y para la biofiltración de nutrientes con grandes y ricos desperdicios provee una alternativa útil para los tratamientos óptimos de agua doméstica e industrial.

Los sistemas de tratamiento son contenidos en sí mismos artificialmente en los ecosistemas de tierra húmeda.

Ellos son diseñados para optimizar los procesos fisicoquímicos y microbiológicos que ocurren en tierra húmeda.

La tecnología se basa en un tratamiento de limpieza usando tres elementos fundamentales:

- 1-Los microorganismos que habitan en la tierra.
- 2-Propiedades físicas y químicas de tierra, arena o granilla.
- 3-Las mismas plantas vegetales.

De esta lista, los microorganismos son los constituyentes más importantes.

Las plantas de suelo húmedo, tales como los juncos, transfieren el oxígeno hacia abajo hasta sus raíces, con el objeto de sobrevivir en aguas estancas. Ésto crea condiciones aeróbicas y anaeróbicas que permiten una diversidad de especies microscópicas que florecen en ese medio.

Estas bacterias y hongos, pueden usar el medio como comida, degradando así la amplia variedad de productos químicos orgánicos, transformándolos en componentes inofensivos por degradación.

Primeramente se hace una excavación para impedir que las aguas de desecho desborden, estos orificios se llenan con granillas apropiadas y aguas de desecho, donde se plantan los juncos y empiezan los procesos que ya hemos descrito.

Estudios de procesos de descontaminación realizados en esta Tesis

En el transcurso de esta Tesis hemos realizado pruebas piloto plantando juncos en aguas con una contaminación artificial de PAH, y determinamos la disminución de PAH usando el método de la espectrofluorometría, dado que se trataba de estudiar disminución de concentración por un método rápido.

Se vio que a los tres días la contaminación por PAH en las aguas en las cuales estaban los juncos comenzó a disminuir, dado que los juncos suministran oxígeno. Por lo tanto sería un buen método de bajo costo para disminuir la concentración de PAH en muchas de las zonas contaminadas del conurbano (Tabla 49).

Tabla 49: Estudio de disminución de concentración de PAH por tratamiento con juncos en $\mu\text{g/l}$ de petróleo fueguino.

Día	0	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g/l}$	10	9,4	8,7	7,9	7,2	6,7	6,1	5,8

Estudio con moléculas marcadas

Se realizó también un estudio preliminar usando naftaleno y fenantreno marcados con iodo radioactivo (Tabla 50). La concentración inicial fue de 10 mCi en iodofenantreno y 10 mCi en iodonaftaleno. Se hicieron experimentos usando cada uno de estos compuestos por separado, con las correcciones correspondiente por decaimiento. El uso de I-131 es importante ya que tiene una vida media de 8 días, lo que permite hacer un seguimiento semanal del consumo de PAH.

Tabla 50: Estudio de la disminución de concentración de iodonaftaleno y iodofenantreno en mCi.

Día	0	1	2	3	4	5	6	7
Iodofenantreno mCi	10	8,6	7,1	5,4	4,2	2,8	1,9	1,2
Iodonaftaleno mCi	10	9,1	7,9	5,8	4,7	3,6	2,0	1,5

En este caso se observa una disminución más rápida que en caso de la mezcla de PAH de petróleo fueguino. Esto puede deberse a que como son derivados iodados se pueden metabolizar más rápido que los PAH sin sustituir; además los iodo derivados sufren procesos de hidrólisis que aceleran su degradación. No obstante, éste puede ser un buen método para estudios preliminares de procesos de descontaminación.

Por todo lo anterior, queda demostrado que el método de descontaminación propuesto es accesible, ya que no es ni caro ni complicado y se puede monitorear perfectamente, tanto usando los métodos clásicos, espectrofluorométrico y EPA, o bien usando moléculas marcadas, como lo hemos descripto en la presente Tesis.

CONCLUSIONES

En esta Tesis, se ha tratado la contaminación de PAH en Antártida y puertos, especialmente los de Buenos Aires y La Plata.

Una de las razones de la contaminación de puertos, son los desechos industriales.

Cuando se establece una fábrica, no existen aparentemente estudios sobre las consecuencias que puede traer esto al medio ambiente, pues, el mismo es parte de la humanidad y debe convivir armónicamente con las tecnologías.

Para las fábricas, los mismos profesionales de las empresas y la Secretaría de Medio Ambiente, pueden solicitar métodos para mejorar los desechos.

Por ejemplo, en el presente trabajo de Tesis, hemos utilizado el método de los juncos y se adjuntan tablas donde se ve una mejora importante.

Generalmente se puede usar también el carbono activado como filtro.

Muchas veces los empresarios temen que les cierren sus empresas por denuncias de contaminación. Los métodos de purificación de desechos no molestan a la producción.

El polvillo atmosférico, otro contaminante, podemos dividirlo en el polvillo con PAH dentro y fuera de las fábricas, teniendo en cuenta la probable contaminación en los obreros. En varias partes del mundo se hacen análisis de rutina del personal buscando el aducto hidroxibenzopireno-ADN, y otros metabolitos de los PAH sobre todo en orina, y de esta manera, se van modificando las técnicas para la salud de los obreros como se describe en el Capítulo 3.

Un caso de éstos pasó en Alemania, con los hornos de coque, según Tablas en el Capítulo 2, disminuyó de 2900 ng/m³ a 195 en Alemania e Inglaterra.

Hay que estudiar el humo con PAH proveniente de las chimeneas que emiten al aire, polvillo contaminado.

Hay métodos que disminuyen la contaminación de este humo, se ha visto en Alemania y Suecia que al disminuir la contaminación del polvillo de fábrica, mejora la calidad de vida de la gente.

Con respecto a los derrames de sentina, existe legislación que la prohíbe, pero no se cumple, pues deben lavar en río abierto o mar abierto.

También se deben mejorar los trasvases. Alemania, descontaminó el río Rhin, aprovechando los monitoreos desde 1973, exigiendo a las empresas mejorar sus desechos y humos estudiando además la salud del personal de esas empresas por medio de análisis obligatorios.

Los datos de monitoreo en Antártida y puertos argentinos los hemos publicado, pero eso no es suficiente. Deben servir para mejorar los puertos, ya que entre otras cosas afectan la salud de un importante número de pobladores, por contaminación de la napa

freática, y no olvidar la contaminación del aire por fábricas y las quemas de basura que hay en el Riachuelo y zonas aledañas. Esta prohibición no se cumple.

Antártida

Se monitorearon las aguas del Mar de Weddell, Bellinghausen, Mar de la Flota, y se encontró una importante concentración de PAH aún en la Base Belgrano, que está próxima al Polo Sur.

Se estudiaron también los sedimentos, hielos marinos y nieve.

En los estudios de sedimentos antárticos se encontraron diferencias entre los sedimentos próximos al polo sur con los de la base Marambio. Esta última tiene mucho tránsito estival que contamina, y estos datos se compararon con los del mar Ártico y se encontró similitud cerca del polo norte y también valores parecidos en zonas contaminadas, tanto en la base Marambio como en la zona contaminada del Ártico.

El hecho que estas presencias implican el traslado del polvillo con PAH hacia el polo nos movió a realizar monitoreos en el mar Báltico norte con el buque Poseidón.

Se encontraron concentraciones parecidas a las de los mares antárticos, o sea que la presencia de PAH es mundial, por ello, se deben mejorar los métodos para disminuir la salida del polvo con PAH en fábricas, vehículos, cigarrillos, calefacción central y por sobre todo, ninguna quema de basuras, porque justamente cae a las aguas de ríos y mares.

Puerto Mar del Plata

Se hizo el monitoreo con lanchas de la Prefectura; es puerto marítimo y las aguas tienen movimiento y ello ocasiona a veces la presencia de espuma de chocolate, llamada así, porque parece una esponja y es contaminación de agua salada con petróleo.

En el Espigón A, hay lanchas y empresas manufactureras de pescado y mariscos, que son propietarias de las lanchas. Obviamente a simple vista, se ven los derrames de sentina y desagües industriales de aguas contaminadas.

Mar del Plata tiene Universidad y un campo muy interesante de trabajo que podría mejorar el puerto.

Se han observado a turistas que desprenden bivalvos de las rocas del puerto y los comen, el peligro reside en que los bivalvos almacenan metabolitos y difícilmente mueren, pues son los que mayor concentración de PAH y metabolitos toleran. Lamentablemente estas cosas son ignoradas por la gran mayoría de la población.

Puerto Bahía Blanca

Tiene alta contaminación y por la salud y la imagen del país debe ser descontaminado paulatinamente pues es un puerto importante para la industria agropecuaria.

Entre los trabajos realizados en Kiel, Alemania, figuran los estudios de contaminación de la ría de Kiel y el Puerto Kiel, que fueron comparados con los estudios realizados en la ría de Bahía Blanca y el Puerto Bahía Blanca.

La diferencia lamentablemente es mucho mayor en concentración de PAH, no se hacen monitoreos en Bahía Blanca y si lo hacen no le dan una aplicación práctica.

Puerto La Plata

Se hicieron estudios de este puerto con dos métodos y se agregó el estudio de agua de profundidad.

Se observan valores altos frente a una empresa y el oleoducto, entre otros, se deben estudiar las mejoras del agua de desecho en muchos lugares. Por otra parte los estudios realizados previamente por otros grupos de investigación demuestran una alta concentración de PAH en el aire en invierno.

Se debe estudiar la forma de mejorar los escapes de autos, la calefacción central, el humo de cigarrillos, los desechos de las fábricas, etc.

La Plata tiene una prestigiosa Universidad con capital humano especializado que puede dedicarse a la descontaminación. Con esta Tesis se hace un aporte que esperamos que alguna vez se tenga en cuenta.

Puerto Buenos Aires

Este puerto se estudió por los dos métodos, por espectrofluorimetría y EPA.

Se estudió con el método EPA en dos años consecutivos en los mismos sitios, y se encontró que existe casi la misma concentración en un año que en otro. Además se estudiaron aguas de profundidad con la misma característica y se estudió también la diferencia de concentración cerca de las dársenas y a cinco metros de ellas.

La razón por la cual ocurre este hecho es que: al puerto llegan el polvillo atmosférico, las aguas de desecho, los derrames de sentina, los líquidos y sólidos de trasvases mal efectuados. Los PAH de cada una de estas actividades van difundiéndose hasta el fondo y de allí a las capas freáticas, o sea hay un equilibrio dinámico entre lo que cae al puerto y lo que es difundido al fondo y capa freática. Este hecho en realidad es grave, porque cada año tendría que observarse una disminución de la concentración, pero esto no sucede. Para ello se

deben usar metodologías para desechos, trasvases y métodos para disminuir los PAH en el aire.

En este puerto también hicimos estudios en invierno y verano, hallando una concentración notablemente mayor en invierno que en verano, las razones son que a bajas temperaturas los microorganismos degradadores de PAH tienen menor actividad, lo mismo sucede con la radiación UV solar, está en baja intensidad y por lo tanto hay una menor degradación de PAH.

Los monitoreos no deben ser menoscabados, deben ser seguidos con seriedad y se deben estudiar bien las zonas y aconsejar su mejoramiento mediante adecuados métodos de descontaminación. Tampoco los realiza Aguas Argentinas para mejorar el agua potable.

Dada la contaminación del Riachuelo, se estudiaron las napas indirectamente a través del estudio de las aguas de pozo en zonas carenciadas.

La contaminación fue alta y peligrosa para las personas que usan esas aguas para higiene y cocción de alimentos, pero eso es peligroso porque los PAH difunden.

A esto hay que agregar la cantidad de quemados de basura en toda la zona del Riachuelo, con lo cual sus habitantes tienen su aire contaminado, empeorando en invierno pues debido a las bajas temperaturas cierran sus viviendas y las calefaccionan con carbón o leña, que también usan para cocinar.

El carbón, emite al aire gran cantidad de polinucleados pero también lo emite en una cantidad muchísimas veces mayor el calentar con leña.

Se hicieron pruebas de cocción de alimentos con esas aguas contaminadas encontrándose mayor contaminación que al ser cocinadas con agua mineral. Los datos se presentan en el capítulo 4.

Se han preparado por primera vez derivados de naftaleno y fenantreno con I-131 aplicando métodos poco usuales.

Luego se han hecho estudios con esas moléculas marcadas para monitorear la presencia de PAH, su difusión y seguimiento para descontaminación, siendo la primera vez que se usa este método con iodo radioactivo.

Para ir al fondo de la cuestión se hace creer que los procesos de descontaminación son engorrosos, difíciles y caros, lo cual es falso.

En el capítulo 4 de esta Tesis se realizaron pruebas de descontaminación con métodos simples que no requieren mucho dinero y además en el citado capítulo, se ven cómo en los lugares donde ha habido contaminación se solucionó, sin tanto gasto.

Los métodos de purificación de desechos industriales son accesibles y perfectibles por químicos, ingenieros químicos, pero además hay que realizar los monitoreos y el seguimiento a conciencia.

Por ejemplo, en el puerto de Hamburgo, con tanto movimiento especialmente de petroleros, tienen una concentración bajísima de PAH, pero los monitoreos son hechos por profesionales de la Universidad de Hamburgo cada tres meses y se multa cuando se registra cualquier variación en la concentración en el lugar determinado

Pasemos por último a las estadísticas de salud, no existen en los hospitales nacionales estudios sobre los efectos de la contaminación de PAH ni estudios epidemiológicos al respecto.

Dada la condición de vida en las villas de emergencia en el ambiente contaminado que viven por aire y agua contaminados debe haber una mayoría de casos de cáncer y los hospitales deberían establecer de qué zona es cada canceroso, pero no lo hacen. Tampoco se estudia el origen de ese cáncer.

Los únicos análisis que se hacen públicamente conocidos para cáncer son el Papanicolau y la mamografía.

No se hacen análisis de aductos de ADN ni de los biomarcadores hidroxibenzopireno, 6,7-hidroxi-8,9-epoxibenzopireno, que son justamente los que muestran o denuncian que puede haber un tumor: En medicina, no se toman en serio a los PAH, por eso, es muy útil, que se den a conocer estos estudios para la salud de la población. Además en nuestro país no se vigila la salud de los obreros que trabajan en zonas contaminadas.

Por otra parte hay sitios fabriles donde también hay supermercados. Se ha comprobado en estudios en Francia, Alemania y EE.UU. que contaminan a los alimentos en su superficie. En nuestro país, en particular en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires se observa que las fruterías y las verdulerías exhiben sus productos en la calle, mientras pasan autos, camiones y colectivos que envían a estos productos polvillo contaminado. En este caso se recomienda lavar cuidadosamente las frutas, verduras y hortalizas, de esa manera, se quitan los PAH adheridos.

Parte del trabajo de esta Tesis que se refiere a métodos de descontaminación se presentó a CAESPO (Comité Argentino de Educación para la Salud de la Población), este trabajo fue premiado recientemente (10-11-04). A este respecto sería extraordinario que además del premio, los métodos sean puestos en práctica.

Se reitera que el medio ambiente debe vivir en armonía con el hombre y la tecnología.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

Generalidades.

Los puntos de fusión (p.f.) fueron determinados en un aparato Fisher-Johns y no han sido corregidos.

Los espectros de absorción ultravioleta (UV) fueron determinados en solución, en el solvente indicado en cada caso, en un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8451-A con arreglo de diodos, con procesador de datos Hewlett-Packard. Los espectros de fluorescencia se midieron en un espectrofluorómetro Amicon Bowman.

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (^1H -RMN) se efectuaron a 500 MHz en un espectrómetro Bruker AM-500, usando CDCl_3 en todas las determinaciones. Se utilizó el Programa de registro y ampliación de zonas de los espectros: WinNMR de Bruker. Los desplazamientos químicos se expresan en ppm (δ) y las constantes de acoplamiento (J) en Hz. Las abreviaturas usadas en la descripción de estos espectros son: s: singulete, d: doblete, dd: doble doblete, t: triplete, dt; doble triplete y m: multiplete.

Los espectros de masas se realizaron por impacto electrónico a 70 eV (IE-EM) en un espectrómetro de masas SHIMADZU 5050 con el procesamiento de datos Class 5000, usando un barrido de 30 a 800 uma (unidades de masa atómica). Las cromatografías gas-líquido combinadas con espectrometría de masas (CGL-EM) se realizaron en un cromatógrafo Hewlett-Packard 6890 con detector selectivo de masas (H-P 5730).

En los experimentos de marcación, las muestras se midieron en un detector *gamma* automático Clinigamma (Pharmacia) y en un calibrador de dosis marca Vexcal.

Reactivos y Materiales:

Todos los solventes empleados fueron purificados de acuerdo a sus características (Pomilio y Vitale, 1988). Las evaporaciones se efectuaron a presión reducida a temperaturas inferiores a los 50°C. Todas las mezclas de solventes están expresadas en relaciones de volumen (v/v).

El agua que se emplea en los procesos de extracción de las muestras, para las determinaciones de cromatografía gas-líquido (CGL) debe cumplir con los requisitos indicados en USP 24 o similar, y debe ser bidestilada en un aparato enteramente de vidrio. No se puede utilizar agua desionizada mediante otras técnicas, ni tampoco agua simplemente destilada, pues se ha comprobado, especialmente en la primera, la presencia de impurezas.

Los standards de PAH fueron adquiridos a Aldrich. Son: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[*a*]antraceno, criseno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno, dibenzo[*a,h*]antraceno, benzo[*ghi*]perileno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno, coroneno.

Se determinó la pureza de los standards de PAH por CGL, disolviéndolos en una mezcla de *n*-hexano/diclorometano (80:20), obteniéndose así soluciones de 1 mg/ml para cada PAH standard. Se analizó cada uno de ellos por CGL con el programa descrito (*vide infra*). Se determinó que con cada uno se obtenía un picó único. Luego se realizaron los espectros de masas (MS) y los espectros UV, y se observó que coincidían con los descritos en literatura.. Luego se realizaron los correspondientes espectros de RMN protónico de cada uno de ellos.

Métodos cromatográficos:

Cromatografía gas-líquido (CGL)

Se usaron los cromatógrafos gaseosos Hewlett-Packard, modelos 5890 y 6890, con horno con control de temperatura reproducible a 1°C y con inyector termostatzado, de acero inoxidable. Se utilizó detector de ionización de llama (sigla en inglés: FID, correspondiente a: *Flame Ionization Detector*), operando dentro de su rango de respuesta lineal y con un nivel de ruido inferior al 2 % de la escala completa.

Se usaron columnas capilares de sílice fundida de 30 m de longitud x 0,25 mm DI, con un recubrimiento interno de 0,25 µm de fase estacionaria de 5 % de fenilo/95 % de polidimetilsiloxano (HP-5). Se corrieron las muestras en condiciones de programación de temperatura, según EPA, de: 1 minuto a 40 °C, 40 → 140 °C a 25 °C/minuto, 140 → 320 °C a 10 °C/minuto.

La temperatura de inyección fue mantenida por encima de 250 °C.

La temperatura del detector fue ajustada por encima de la máxima temperatura de análisis del horno. Una temperatura adecuada típica se encuentra entre 280 y 400 °C.

Cromatografía líquida de alta resolución (CLAR; sigla en inglés: HPLC)

Se usó un cromatógrafo líquido de HPLC LKB modelo Bromma 2249, con detector UV modelo LKB-VWM 2141, y detector de fluorescencia Chrompack, con integrador LKB Bromma 2221 y válvula Rheodyne con *loop* de 10 µl. Columna ODS de 25 cm x 4,6 mm con relleno de 5 µm; flujo de 1,5 ml/min, temperatura: 25°C (es necesario termostatzar para evitar variaciones en los tiempos de retención).

Se usó el siguiente programa de elución: acetonitrilo/agua (50:50), 3 min; gradiente lineal a 100% de acetonitrilo, 10 min; acetonitrilo, 10 min.

Método de espectrofluorimetría Ehrhardt

Se usó el método de espectrofluorimetría recomendado por UNESCO para la detección y la determinación cuali- y cuantitativa de hidrocarburos polinucleados en agua. Es el método de análisis óptimo para determinar las concentraciones de aceites residuales en agua.

La concentración de los PAH se pudo establecer entre 310 nm de excitación y 360 nm de emisión, de acuerdo con el método descripto.

Los datos se expresaron en μg de petróleo fueguino por litro de agua de mar, para las muestras de puertos argentinos y península antártica. En el caso de las muestras del mar del Norte y rías de Kiel, se utilizó como patrón el petróleo iraní.

Curva de calibración

Para establecer la concentración se construyó una curva de calibración de fluorescencia *versus* concentración de petróleo, como se describe a continuación:

Se pesaron 100 mg de petróleo fueguino y se llevó a volumen (100 ml) con *n*-hexano en un matraz aforado. Se homogeneizó, obteniéndose una solución de 1 mg por mililitro de *n*-hexano (Solución A). Se tomó 1 ml de la solución A y se agregaron 9 ml de *n*-hexano, obteniéndose así una solución de 0,1 mg de petróleo por mililitro de *n*-hexano (Solución B).

Se tomó 1 ml de la solución B y se le agregaron 9 ml de *n*-hexano, obteniéndose así una solución de 0,01 mg (=10 μg) de petróleo por mililitro de *n*-hexano (Solución C).

Se tomaron 2 ml de la solución B y se le agregaron 8 ml de *n*-hexano, obteniéndose así una solución de 0,02 mg (=20 μg) de petróleo por mililitro de *n*-hexano, y así sucesivamente.

En forma análoga se procedió para concentraciones mayores.

Se midió la fluorescencia de cada muestra, se refirió a la curva patrón y se hicieron los cálculos correspondientes. Se expresó la muestra en μg de petróleo por litro de agua de mar. Este método se usó para el monitoreo de los PAH totales.

Preparación de la muestra:

Las muestras de agua se tomaron con recipientes para superficie en la proa del barco. Se evitó la toma de muestras en la popa debido a las pequeñas caídas de aceite, que

hubiesen dado datos más altos. Una vez tomadas las muestras, de cada una de ellas se midieron 2 litros en una probeta, se vertieron en una ampolla de decantación a la que se le agregaron 20 ml de *n*-hexano para análisis. Se agitó, se dejó decantar y se volcó la fase orgánica en un Erlenmeyer, al cual se agregó sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua.

La fase orgánica fue evaporada a sequedad en un balón de evaporador rotatorio (Büchi), se tomó el residuo con *n*-hexano y se colocó en un matraz aforado de 10 ml, se homogeneizó con cuidado y se midió en el espectrofluorómetro.

Descripción de la toma de muestra y del trabajo de laboratorio en el Rompehielos ARA Almirante Irizar

Este rompehielos, atraviesa los hielos, montándose sobre ellos y así se abre paso en el mar. El laboratorio está bajo cubierta, a popa, y próximo a la zona del guinche. Para los trabajos con hielos *in vitro* se usaron cámaras de -20° C para congelar y de 30°C para descongelar. Tiene a popa un bote de goma con motor que sirvió para tomar las muestras de hielo y colocarlas en recipientes, y botes grandes para tomar las muestras de sedimentos.

Las muestras de agua de superficie se tomaron con un balde especial atado con sogas marineras a unas abrazaderas en la proa.

Para las aguas de alta profundidad (1000-1200-1400 m) se usó el guinche de popa con *casting*, aparato que permite la toma de muestras de profundidad y se usa en alta mar. Los operadores pueden sacar muestras de la profundidad que deseen para distintos estudios, antes de echarlo al mar, mediante un programador, se eligen las distintas profundidades deseadas y el volumen que los botellones deben tomar. Para ello es necesario conocer la profundidad de la zona en estudio. Estos aparatos enseñan muchas propiedades de las profundidades.

Una vez que se determinaron las zonas en estudio se une al guinche, cae y va parando a las profundidades deseadas y toman agua en uno de los botellones, y así sucesivamente en cada botellón; generalmente el número de botellones es de 12.

Un dato curioso fue que al tomar muestras a baja profundidad en el Mar de Weddell se midió una temperatura de 8 grados y eso dio lugar a estudios de profundidad. En cuanto a los PAH, éstos se encontraron también a altas profundidades, como se ve en el capítulo 4 en la zona del Mar de la Flota.

Freno de muelle:

Para las aguas poco profundas (60 cm y 1 m) se utilizó un botellón con freno de muelle en la popa.

El freno de muelle es imprescindible; consiste en una especie de balón grande de goma muy gruesa llena de aire. Se lo llama *freno de muelle* pues se coloca entre las lanchas y el muelle para que el movimiento del río o mar no rompa los costados de la lancha.

Buque científico Poseidón perteneciente a la Universidad de Kiel (Alemania)

Es más pequeño que el rompehielos Irizar pero tiene muchos laboratorios para distintos usos, también tiene guinches para aparatos en profundidad.

El laboratorio para estudios de hidrocarburos polinucleados está exactamente al lado de la proa. El mismo tiene dos evaporadores rotatorios Büchi, espectrofluorómetros y ampollas de decantación trincados (firmemente sostenidos).

Se usó un botellón de agua superficial con peso al costado para que se pueda volcar y subir. Se tomaron muestras del Mar Báltico abierto y en la ría de Kiel, cada 3 minutos. Este mismo método se usó en la ría de Bahía Blanca (Argentina) con fines comparativos. El Poseidón puede trabajar en mar o en río.

Lanchas de la Prefectura Naval Argentina

Estas lanchas son pequeñas, constan de una zona cerrada donde se trinca la ampolla de decantación y el cajón con las botellas de 120 ml cada una, de color ámbar.

En la proa de la lancha se fijan los dos contenedores, uno para agua superficial y otro para agua de 60 cm y 1 m de profundidad. Se usaron en los puertos de Buenos Aires, de La Plata y de Mar del Plata.

Para los estudios de los puertos de Buenos Aires y de La Plata se hicieron varias travesías tomando muestras en diferentes estaciones del año, en distintos años y se usaron dos métodos de determinación. En este tipo de lancha, los cajones con botellitas de 120 ml, ya con las muestras, fueron llevados al laboratorio donde se procesaron.

Toma de aguas de superficie

Se usó un recipiente de vidrio de 5 litros rodeado de varillas de acero, argollas y en uno de los costados un peso importante adosado a los listones. Por las argollas se pasó una soga marinera que se ató a una soga de varios metros fijada en las agarraderas de la proa. Al tirarlo al agua, por el peso del costado se vuelca rápidamente, y toma rápido agua superficial, se lo alza y del contenido se toman los litros de agua necesarios para el método.

Toma de muestras de poca profundidad

Se usó un botellón de 5 litros de capacidad sostenido con varillas de metal con argollas de donde se fijaron sogas marineras, las cuales se ataron a una soga de varios metros. Esta soga tenía una argolla a los 60 cm de longitud y otra al metro de longitud, el fondo del botellón poseía un gran peso. Cuando se quería tomar una muestra a los 60 cm de profundidad se ponía el freno de muelle en la argolla de la soga y se tiraba el botellón al agua.

El botellón caía pesadamente, frenaba rápido debido al freno de muelle y tomaba agua rápidamente a 60 cm de profundidad. Se elevaba el botellón con el agua en su interior, se volcaba en una probeta de 250 ml y se iniciaba la parte del análisis químico.

Para tomar muestras a 1 metro de profundidad se colocó el freno de muelle en la argolla de la soga ubicada a un metro del botellón. Se tiró el botellón al agua, que por el peso cayó rápidamente y por el freno de muelle frenaba tomando el agua a la profundidad deseada.

El principio es el siguiente, el fuerte peso del fondo hace que el botellón caiga rápidamente sin tomar agua y cuando de golpe se frena, toma esa agua.

Hielo Marino

Primero hay que diferenciar el *témpano* del *hielo marino*. El *témpano* procede de los ríos antárticos, que están congelados pero que avanzan con enorme lentitud, cuando ya llegaron al mar, siguen siendo empujados lentamente hasta que en un momento dado con fuerte estruendo se separa y es el témpano que contiene agua pura.

En cambio, el *hielo marino* es agua de mar congelada, que al formarse ocluye fitoplancton, zooplancton, sales marinas, hidrocarburos polinucleados, etc.

Por la oclusión comprobada de hidrocarburos polinucleados se tomaron muestras de hielo marino. Para ello, se usó el bote de goma con motor del rompehielos Irizar, donde se pusieron recipientes herméticos, para poner dentro los hielos.

El bote llegaba cerca del bandejón de hielo y con unos mazos de madera se procedía a romper el bandejón en varios pedazos que se ponían en varios recipientes, cerrándolos y rotulándolos; en el bote entraban 10 recipientes.

Determinación de los PAH en sedimentos

Los sedimentos están constituidos por variedades de algas y bacterias, y microorganismos e hidrocarburos polinucleados. Para su determinación se usó el *snapper* colocado en el bote del rompehielos Irizar. Una vez que el *snapper* cayó al fondo, recogió un poco de sedimento al cerrarse. Se colocaron las muestras de sedimentos en sendas bolsas de plástico.

Una vez en el laboratorio, se las secó a 30°C; de cada muestra se tomó un gramo, se le agregaron 10 mg de *n*-hexano en un vaso de precipitados, se agitó, se centrifugó y se decantó.

El líquido sobrenadante fue introducido cuantitativamente en un matraz aforado de 25 ml completando el volumen, de ahí se tomó 1 ml y se lo llevó a 5 ml en un matraz aforado; se colocó en el espectrofluorómetro para su análisis y se lo midió por el método de espectrofluorometría.

Método EPA utilizando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Reactivos y Materiales

Los materiales que se usaron para aplicar el método EPA (EPA 550.0) consistieron en: *n*-hexano grado pesticida, diclorometano grado pesticida, sulfato de sodio anhidro, sílica 3% en agua (100 a 200 mesh; se la calentó durante 16 horas a 130° C y luego se agregó 3% de agua), agua grado HPLC, acetonitrilo grado UV lejano, cada PAH individual como se mencionara en reactivos, y una mezcla calibrada de PAH standards, en este caso se usó la Supelco N°4-8743.

Procedimiento

Se realizó una determinación en la que se obtuvo como resultado final la determinación de la concentración de todos los PAH individualmente de cada zona de muestreo, usando HPLC y detector de fluorescencia.

Si lo que se quería analizar era agua superficial, se tomó agua con recipiente de superficie, se midieron 250 ml en una probeta, se los colocó en una ampolla de decantación de 1 litro de capacidad, y se extrajeron con 90 ml de diclorometano en tres fracciones (90 ml x 3). Se agitó, se dejó decantar y se separó la fase orgánica. Se repitió la operación, y luego se reunieron las fases orgánicas en un recipiente con sulfato de sodio anhidro, cuyo volumen era de 130 ml. Luego de filtrar, se trasvasó a un balón de evaporador rotatorio para evaporar el solvente a 40°C y llevar el volumen a 2 ml, el cual se llevó a sequedad en corriente de nitrógeno. Se tomó el residuo con 2 ml de *n*-hexano. Mientras tanto una columna cromatográfica de 10 mm de diámetro interno se llenó con 10 g de sílicagel en *n*-hexano, y 2 g de sulfato de sodio anhidro en la parte superior. Se sembró el extracto en la columna y se eluyeron las impurezas con 40 ml de *n*-hexano. Luego los PAH fueron eluidos con 120 ml de una mezcla de *n*-hexano/diclorometano (80:20, v/v). Los extractos fueron evaporados en evaporador rotatorio hasta unos 10 ml, y luego, con corriente de nitrógeno a sequedad.

Se tomó el residuo con 200 microlitros de acetonitrilo/agua (50:50) y se lo inyectó en un cromatógrafo líquido de HPLC. Se efectuó la corrida cromatográfica y se midieron con el detector correspondiente.

Expresión de los resultados en sedimentos:

Los resultados de los análisis se expresaron en **mg/kg** o **µg/g de contaminantes relativos a base seca**. A una porción representativa de la muestra se le realizó la **determinación de humedad**.

El **factor de recuperación** se determinó para cada muestra individual o conjunto de muestras que poseían similares características, lo cual se logró adicionando 1 ml de estándar, de tal modo que para los compuestos encuadrados en la **base-neutra (EPA)** la cantidad adicionada era de 100 ng/µl de cada analito.

Preparación de compuestos iodados marcados

Obtención de [¹³¹I]naftaleno y el [¹³¹I]fenantreno. Por sustitución de los hidrocarburos taliados (McKillop)

Iodonaftaleno

Paso 1: Taliación Se calentaron a reflujo en ácido trifluoroacético cantidades equimolares de trifluoroacetato de talio (III) y naftaleno (70 mg; 0,53 mmoles) durante 15 minutos, se evaporó el solvente a presión reducida, se suspendió el residuo obtenido en agua y se neutralizó con NaOH 1 N. Esta solución fue utilizada en el siguiente paso de reacción.

Paso 2: Sustitución Se le adicionó al compuesto taliado una solución acuosa de 2,3 mol-equivalentes de KI. Se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y se añadieron 360 mg de metabisulfito de sodio para eliminar el exceso de yodo libre. Se filtró el sólido, se adicionaron 10 ml de NaOH 1N y se extrajo con diclorometano. El extracto de diclorometano se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se evaporó el solvente a presión reducida. Se obtuvieron 107 mg (rendimiento: 75 %). Los isómeros se separaron por cromatografía en columna de sílicagel H usando gradientes de *n*-hexano/acetato de etilo como solventes. Se obtuvieron 1-iodonaftaleno p.eb. 304° (lit. 305°) y 2-iodonaftaleno p.f. 53° (lit. 54,5°).

1-Iodonaftaleno: ¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,25 (dd, 1H, J_{3,4} = J orto = 8,15 Hz; J_{2,3} = J orto = 7,89 Hz; H-3); 7,42 (dddd, 1H, J_{5,6} = J orto = 8,27 Hz; J_{6,7} = J orto = 6,99 Hz; J_{6,8} = J meta = 1,6 Hz; H-6); 7,60 (dddd, 1H, J_{7,8} = J orto = 8,30 Hz; J_{6,7} = J orto = 6,99 Hz; J_{5,7} = J meta =

1,44 Hz; H-7); 7,74 (dd, 1H, $J_{2,3} = J_{\text{orto}} = 7,89$ Hz; $J_{2,4} = J_{\text{meta}} = 1,26$ Hz; H-2); 7,88 (4dd, 2H, $J_{3,4} = J_{\text{orto}} = 8,15$ Hz; $J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{2,4} = J_{\text{meta}} = 1,26$ Hz; H-4, H-5); 8,08 (dd, 1H, $J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 8,30$ Hz; $J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,6$ Hz; H-8).

2-Iodonaftaleno: $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ 7,34 (dddd; 1H; $J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 6,99$ Hz; $J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; H-6); 7,42 (dddd; 1H; $J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 6,99$ Hz; $J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; H-7); 7,61 (dd; 1H; $J_{3,4} = J_{\text{orto}} = 8,60$ Hz; $J_{1,3} = J_{\text{meta}} = 1,55$ Hz; H-3); 7,68 (dddd; 1H; $J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{5,8} = J_{\text{para}} = 0,73$ Hz; H-5); 7,73 (dd; 1H; $J_{3,4} = J_{\text{orto}} = 8,60$ Hz; $J_{1,4} = J_{\text{para}} = 0,70$ Hz; H-4); 7,88 (dddd, 1H, $J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{5,8} = J_{\text{para}} = 0,73$ Hz; H-8); 8,18 (d; 1H; $J_{1,3} = J_{\text{meta}} = 1,55$ Hz; H-1).

Paso 3: (Intercambio isotópico). Se partió de la correspondiente mezcla iodada “fría” obtenida en el paso 2 (15 mg) suspendida en 3 ml de agua, pH = 7,0. Se calentó a 100 °C en un vial sellado con K^{131}I (0,25 ml; 0,5 mCi; 18,5 MBq) en presencia de cantidades catalíticas de Cu_2Cl_2 (I). La eficiencia de marcación fue del 70 %. El producto se purificó filtrando la solución por millipore impregnado en una solución 5 % de nitrato de plata. Se obtuvo una pureza radioquímica siempre superior al 96 % controlada por TLC.

Iodofenantreno

Paso 1: Taliación Se calentaron a reflujo en ácido trifluoroacético cantidades equimolares de trifluoroacetato de talio (III) y fenantreno (90 mg; 0,53 mmoles) durante 15 minutos. Al cabo de ese tiempo, se evaporó el solvente a presión reducida, se suspendió el residuo obtenido en agua y se neutralizó con NaOH 1 N. Esta solución fue utilizada en el siguiente paso de reacción.

Paso 2: Sustitución Se le adicionó al compuesto taliado una solución acuosa de 2,3 mol-equivalentes de KI. Se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y se añadieron 360 mg de metabisulfito de sodio para eliminar el exceso de iodo libre. Se filtró el sólido, se adicionaron 10 ml de NaOH 1N y se extrajo con diclorometano. Se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se evaporó el solvente a presión reducida. Se obtuvieron 120 mg (rendimiento: 70 %). Los isómeros se separaron por cromatografía en columna de sílicagel H usando gradientes de *n*-hexano/acetato de etilo como solventes. Se obtuvieron 1-iodofenantreno p.f. 111° (lit. 113°), 2-iodofenantreno p.f. 115° (lit. 116°) y 3-iodofenantreno p.f. 82° (lit. 83°).

1-Iodofenantreno: $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ 7,30 (dd; 1H; $J_{3,4} = J_{\text{orto}} = 8,46$ Hz; $J_{2,3} = J_{\text{orto}} = 7,89$ Hz; H-3); 7,52 (m; 2H; $J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,46$ Hz; $J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 6,99$

Hz; $J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,27$ Hz; H-6, H-7); 7,70 (dddd; 2H; $J_{9,10} = J_{\text{orto}} = 8,50$ Hz; $J_{2,3} = J_{\text{orto}} = 7,89$ Hz; $J_{2,4} = J_{\text{meta}} = 1,27$ Hz; H-2, H-9); 7,80 (dddd; 1H; $J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{5,8} = J_{\text{para}} = 0,60$ Hz; H-8); 7,94 (d; 1H; $J_{9,10} = J_{\text{orto}} = 8,50$ Hz; H-10); 8,51 (m; 1H; $J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,46$ Hz; $J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,27$ Hz; $J_{5,8} = J_{\text{para}} = 0,60$ Hz; $^5J_{4,5} = 0,50$ Hz; H-5); 8,65 (dddd; 1H; $J_{3,4} = J_{\text{orto}} = 8,46$ Hz; $J_{2,4} = J_{\text{meta}} = 1,27$ Hz; $^5J_{4,5} = 0,50$ Hz; H-4).

2-Iodofenantreno: $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ 7,51 (dddd; 1H; $J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 6,99$ Hz; $J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,27$ Hz; H-7); 7,57 (dddd; 1H; $J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,46$ Hz; $J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 6,99$ Hz; $J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; H-6); 7,61 (d; 1H; $J_{9,10} = J_{\text{orto}} = 8,51$ Hz; H-9); 7,66 (dd; 1H; $J_{3,4} = J_{\text{orto}} = 8,60$ Hz; $J_{1,3} = J_{\text{meta}} = 1,55$ Hz; H-3); 7,70 (d; 1H; $J_{9,10} = J_{\text{orto}} = 8,51$ Hz; H-10); 7,80 (dddd; 1H; $J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{5,8} = J_{\text{para}} = 0,60$ Hz; H-8); 7,94 (2dd; 1H; $J_{3,4} = J_{\text{orto}} = 8,60$ Hz; $J_{1,4} = J_{\text{para}} = 0,70$ Hz; $^5J_{4,5} = 0,58$ Hz; H-4); 8,23 (dd; 1H; $J_{1,3} = J_{\text{meta}} = 1,55$ Hz; $J_{1,4} = J_{\text{para}} = 0,70$ Hz; H-1); 8,61 (m; 1H; $J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,46$ Hz; $J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,27$ Hz; $J_{5,8} = J_{\text{para}} = 0,60$ Hz; $^5J_{4,5} = 0,58$ Hz; H-5).

3-Iodofenantreno: $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ 7,52 (m; 2H; $J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,46$ Hz; $J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 6,99$ Hz; $J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,27$ Hz; H-6, H-7); 7,60 (m; 2H; $J_{1,2} = J_{\text{orto}} = 8,60$ Hz; $J_{9,10} = J_{\text{orto}} = 8,51$ Hz; $J_{2,4} = J_{\text{meta}} = 1,55$ Hz; H-2, H-10); 7,65 (d; 1H; $J_{9,10} = J_{\text{orto}} = 8,51$ Hz; H-9); 7,77 (dd; 1H; $J_{1,2} = J_{\text{orto}} = 8,60$ Hz; $J_{1,4} = J_{\text{para}} = 0,70$ Hz; H-1); 7,80 (dddd; 1H; $J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{5,8} = J_{\text{para}} = 0,60$ Hz; H-8); 8,35 (2t; 1H; $J_{2,4} = J_{\text{meta}} = 1,55$ Hz; $J_{1,4} = J_{\text{para}} = 0,70$ Hz; $^5J_{4,5} = 0,70$ Hz; H-4); 8,51 (m; 1H; $J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,46$ Hz; $J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,27$ Hz; $J_{5,8} = J_{\text{para}} = 0,60$ Hz; $^5J_{4,5} = 0,70$ Hz; H-5).

Paso 3: (Intercambio isotópico). Se partió de la correspondiente mezcla iodada “fría” obtenida en el paso 2 (15 mg) suspendida en 3 ml de agua, pH = 7,0. Se calentó a 100 °C en un vial sellado con K^{131}I (0,25 ml; 0,5 mCi; 18,5 MBq) en presencia de cantidades catalíticas de Cu_2Cl_2 (I). La eficiencia de marcación fue del 73 %. El producto se purificó filtrando la solución por millipore impregnado en una solución de 5 % de nitrato de plata. Se obtuvo una pureza radioquímica siempre superior al 96 % controlada por TLC.

Sistema de juncos:

Petróleo

Se recogieron unas 20 plantas de juncos con sus respectivas raíces y tierra circundante, y se colocaron en un recipiente de 20 litros. Se agregaron 10 litros de una

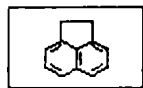
solución de 10 $\mu\text{g/l}$ de petróleo y se cubrió la parte libre de la boca del recipiente con film de polietileno para evitar la evaporación y film de aluminio para evitar las reacciones fotoquímicas, de modo que sólo quedaron al descubierto la parte aérea de las plantas de junco. Se tomaron muestras diariamente y se realizaron los análisis correspondientes. El experimento se realizó por triplicado, de la siguiente manera: tres sistemas de juncos, tres tomas de muestra por cada punto.

Moléculas marcadas

Se procedió de manera similar al método anterior, pero se regó con soluciones de 20 mCi de I-131-naftaleno y otro experimento con 10 mCi de I-131-fenantreno. Se tomaron muestras diarias y semidiarias y se midieron en el Clinigamma, se realizó la corrección por decaimiento.

Los experimentos se realizaron por triplicado y se tomó el promedio de las medidas

Propiedades físicas, datos cromatográficos y espectroscópicos de los PAH analizados en esta Tesis



1) Acenafteno:

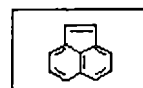
Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 μ m);
detección UV: 230 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 3,33 min.

Espectro UV: λ_{\max} = 290 (19,3); 320 (3,0) nm.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 3,19 (m; 2H; J1',1'' = J2',2'' = Jvic = 19,05 Hz; J1',2' = 7,64 Hz; J1'',2'' = J1',2'' = 6,93 Hz; J2',3 = J1',8 = 1,5 Hz; H-1', H-2'); 3,29 (m; 2H; J1',1'' = J2',2'' = Jvic = 19,05 Hz; J1'',2'' = 7,72 Hz; J1'',2' = J1',2'' = 6,93 Hz; ⁴J1'',8 = J2'',3 = 1,5 Hz; H-1'', H-2''); 7,11 (m; 2H; J3,4 = J7,8 = J orto = 6,92 Hz; J3,5 = J6,8 = J meta = 1,31 Hz; ⁴J1'',8 = J2'',3 = 1,5 Hz; J2',3 = J1',8 = 1,5 Hz; H-3, H-8); 7,31 (m; 2H; J4,5 = J6,7 = J orto = 7,96 Hz; J3,4 = J7,8 = J orto = 6,92 Hz; H-4, H-7); 7,46 (m; 2H; J4,5 = J6,7 = J orto = 7,96 Hz; J3,5 = J6,8 = J meta = 1,31 Hz; H-5, H-6).

Propiedades Físicas (Schabron et al., 1977; Mackay y Shiu, 1981; Grimmer, 1983; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986; Hites y Simonsick, 1987):

1. Fórmula Química: C₁₂H₁₀
2. Peso molecular: 154,21
3. Punto de fusión: 96,2 °C
4. Punto de ebullición: 279 °C
5. Calor de vaporización : 51,1 KJ / mol
6. Conectividad molecular X : 4,445
7. Relación Longitud/Ancho: 1,11 (L/B)
8. Número F: 6,5
9. Solubilidad en agua: 2,9 x 10⁻² mmol / l
10. Volumen molecular: 148,4 Å³
11. Volumen molar: 173 cm³mol.
12. Area superficial molec.: 180,8 Å²
13. Presión de vapor a 25 °C: 5,96 x 10⁻¹ Pa
14. Constante de Henry: 2,4 x 10⁻⁴ Atm.m³ / mol



2) Acenaftileno:

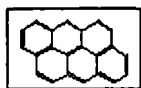
Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 μ m);
detección UV: 230 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 2,85 min.

Espectro UV: λ_{\max} = 263 (6,3); 323 (24,9) nm.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 6,88 (d; 2H; J1,2 = J orto = 4,55 Hz; H-1, H-2); 7,28 (m; 2H; J6,7 = J4,5 = J orto = 8,07 Hz; J3,4 = J7,8 = J orto = 7,18 Hz; H-4, H-7); 7,41 (m; 2H; J3,4 = J7,8 = J orto = 7,18 Hz; J3,5 = J6,8 = J meta = 1,12 Hz; H-3, H-8); 7,53 (m; 2H; J6,7 = J4,5 = J orto = 8,07 Hz; J3,5 = J6,8 = J meta = 1,12 Hz; H-5, H-6).

Propiedades Físicas (Schabron et al., 1977; Mackay y Shiu, 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986; Hites y Simonsick, 1987):

1. Fórmula Química: C₁₂H₈
2. Peso molecular: 152,20
3. Punto de fusión: 95 °C
4. Punto de ebullición: 270 °C
5. Energía de resonancia: 1,325 eV
6. Calor de vaporización : 50,4 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 4,149
8. Relación Longitud/Ancho: 1,08 (L/B)
9. Número F: 5,5



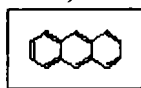
3) Antantreno:

Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 um);
 detección UV: 310 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 9,59 min.

Espectro UV: λ_{\max} = 231 (100,0); 255 (41,6); 305 (80,0); 422 (39,4); 428 (44,9) nm.

Propiedades Físicas (Schabron et al., 1977; Mackay y Shiu, 1981; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Fetzer y Biggs, 1984, 1985a, 1985b; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986; Hites y Simonsick, 1987):

1. Fórmula Química: C₂₂H₁₂
2. Peso molecular: 276,34
3. Punto de fusión: 264 °C
4. Punto de ebullición: 547 °C
5. Calor de vaporización: 76,1 KJ / mol
6. Conectividad molecular X: 7,714
7. Relación Longitud/Ancho: 1,35 (L/B)
8. Número F: 11,0



4) Antraceno:

Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 um);
 detección UV: 252 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 3,39 min.

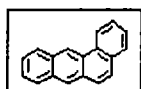
Espectro UV: λ_{\max} = 251 (100,0); 339 (3,2); 356 (4,7); 375 (3,5) nm.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,44 (m; 4H; J_{1,2} = J_{3,4} = J_{7,8} = J_{5,6} = J orto = 8,27 Hz; J_{2,3} = J_{6,7} = J orto = 6,99 Hz; J_{1,3} = J_{2,4} = J_{5,7} = J_{6,8} = J meta = 1,44 Hz; ⁵J_{7,9} = ⁵J_{2,9} = ⁵J_{6,10} = ⁵J_{3,10} = 1,2 Hz; **H-2, H-3, H-6, H-7**); 7,98 (m; 4H; J_{3,4} = J_{1,2} = J_{7,8} = J_{5,6} = J orto = 8,27 Hz; J_{1,3} = J_{2,4} = J_{5,7} = J_{6,8} = J meta = 1,44 Hz; J_{1,4} = J_{5,8} = J para = 0,73 Hz; **H-1, H-4, H-5, H-8**); 8,40 (m; 2H; ⁵J_{7,9} = ⁵J_{2,9} = ⁵J_{6,10} = ⁵J_{3,10} = 1,2 Hz; **H-9, H-10**).

Propiedades Físicas (Casellato et al., 1973; Schabron et al., 1977; De Kruif, 1980; Mackay y Shiu, 1981; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986; Hites y Simonsick, 1987):

1. Fórmula Química: C₁₄H₁₀
2. Peso molecular: 178,23
3. Punto de fusión: 216,4 °C
4. Punto de ebullición: 340 °C
5. Energía de resonancia: 1,606 eV

6. Calor de vaporización: 52,4 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 4,809
8. Relación Longitud/Ancho: 1,57 (L/B)
9. Número F: 7,0
10. Solubilidad en agua: $3,7 \times 10^{-4}$ mmol / l
11. Volumen molecular: $170,3 \text{ \AA}^3$
12. Volumen molar: $197 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
13. Area superficial molec.: $202,2 \text{ \AA}^2$
14. Presión de vapor a 25 °C: $7,5+0,7 \times 10^{-4}$ Pa
15. Entalpía de sublimación a 25 °C: $104,5+1,5$ KJ / mol
16. Entalpía de fusión : $28,8+1,1$ KJ / mol
17. Constante de Henry: $1,8 \times 10^{-6} \text{ Atm.m}^3 / \text{mol}$



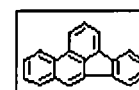
5) Benz[a]antraceno:

Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 um);
 detección UV: 290 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 4,43 min.

Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 255 (50,1); 278 (91,9); 287 (100,0); 329 (8,8); 341 (9,6) \text{ nm}$.

Propiedades Físicas (Casellato et al., 1973; Murray et al., 1974; Schabron et al., 1977; De Kruif, 1980; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Química: $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$
2. Peso molecular: 228,29
3. Punto de fusión: $160,7 \text{ }^\circ\text{C}$
4. Punto de ebullición: $425 \text{ }^\circ\text{C}$
5. Energía de resonancia: 2,313 eV
6. Calor de vaporización: 65,6 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 6,226
8. Relación Longitud/Ancho: 1,58 (L/B)
9. Número F: 9,0
10. Presión de vapor a 25 °C: $7,3+1,3 \times 10^{-6}$ Pa
11. Entalpía de sublimación a 25 °C: $123,3+3$ KJ / mol
12. Entropía de sublimación a 25 °C: $192,4 \text{ J / mol} \square \text{EK}$
13. Entalpía de fusión: $21,4+0,15$ KJ / mol
14. Constante de Henry: $1,2 \times 10^{-6} \text{ Atm.m}^3 / \text{mol}$



6) Benzo[b]fluoranteno (o benz[e]acefenantrileno):

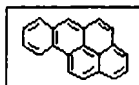
Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 um);
 detección UV: 300 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 5,33 min.

Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 243 (91,1); 257 (100,0); 278 (63,0); 290 (63,7); 299 (67,4) \text{ nm}$.

Propiedades Físicas (Schabron et al., 1977; Aldrich, 1994-1995):

1. Fórmula Química: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$

2. Peso molecular: 252,32
3. Punto de fusión: 163-165 °C
4. Número F: 10,0



7) Benzo[a]pireno:

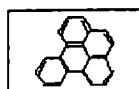
Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 µm);
 detección UV: 300 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 6,20 min.

Espectro UV: λ_{\max} = 263 (100,0); 284 (86,0); 296 (92,6); 365 (47,3); 383 (50,2) nm.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,68 (m, 1H, J_{7,8} = J orto = 8,27 Hz; J_{8,9} = J orto = 6,99 Hz; J_{8,10} = J meta = 1,27 Hz; ⁵J_{6,8} = 1,2 Hz; **H-8**); 7,74 (m, 1H; J_{9,10} = J orto = 8,46 Hz; J_{8,9} = J orto = 6,99 Hz; J_{7,9} = J meta = 1,44 Hz; **H-9**); 7,84 (d, 1H, J_{4,5} = J orto = 8,51 Hz; **H-4**); 7,88 (dd, 1H, J_{1,2} = J_{2,3} = J orto = 7,79 Hz; **H-2**); 7,91 (m; 4H; J_{4,5} = J orto = 8,51 Hz; J_{7,10} = J para = 0,60 Hz; **H-5**); 7,99 (J_{1,2} = J_{2,3} = J orto = 7,79 Hz; J_{1,3} = J meta = 0,97 Hz; **H-3**); 8,19 (m; 2H; J_{7,8} = J orto = 8,27 Hz; J_{7,9} = J meta = 1,44 Hz; **H-7**); 8,24 (J_{11,12} = J orto = 9,05 Hz; **H-12**); 8,41 (d, 1H, ⁵J_{6,8} = 1,2 Hz; **H-6**); 8,98 (m, 2H, J_{11,12} = J orto = 9,05 Hz; J_{8,10} = J meta = 1,27 Hz; **H-10, H-11**); 9,13 (dd, 1H, J_{1,2} = J_{2,3} = J orto = 7,79 Hz; J_{1,3} = J meta = 0,97 Hz; **H-1**).

Propiedades Físicas (Casellato et al., 1973; Murray et al., 1974; Schabron et al., 1977; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Química: C₂₀H₁₂
2. Peso molecular: 252,32
3. Punto de fusión: 178,1 °C
4. Punto de ebullición: 496 °C
5. Energía de resonancia: 2,579 eV
6. Calor de vaporización: 71,1 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 6,976
8. Relación Longitud/Ancho: 1,50 (L/B)
9. Número F: 10,0
10. Solubilidad en agua: 1,5 x 10⁻⁵ mmol / l
11. Volumen molecular: 228,6 Å³
12. Volumen molar: 263 cm³mol.
13. Area superficial molec.: 225,6 Å²
14. Presión de vapor a 25 °C: 8,4 x 10⁻⁷ Pa
15. Entalpía de sublimación a 25 °C: 118,3+2,2 KJ / mol
16. Entropía de sublimación a 25 °C: 183,6 J / mol □EK
17. Entalpía de fusión: 16,6+0,3 KJ / mol
18. Constante de Henry: 2,7 x 10⁻⁷ Atm.m³ / mol



8) Benzo[e]pireno:

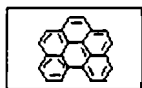
Espectro UV: λ_{\max} = 266 (70,1); 278 (87,1); 287 (92,2); 317 (49,1); 329 (55,7) nm.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,65 (m, 1H, J_{9,10} = J_{11,12} = J orto = 8,46 Hz; J_{10,11} = J orto = 6,99 Hz; J_{9,11} = J_{10,12} = J meta = 1,27 Hz; **H-10, H-11**); 7,94 (m; 4H; J_{4,5} = J orto = 8,51 Hz; J_{1,2} = J_{7,8} = J orto = 7,90 Hz; J_{2,3} = J_{6,7} = J orto = 7,79 Hz; **H-2, H-4, H-5, H-7**); 8,07 (m; 2H; J_{2,3} = J_{6,7} = J orto = 7,79 Hz; J_{1,3} = J_{6,8} = J meta = 1,13 Hz; **H-3, H-6**); 8,76 (d, 1H,

$J_{9,10} = J_{11,12} = J_{\text{orto}} = 8,46 \text{ Hz}$; $J_{9,11} = J_{10,12} = J_{\text{meta}} = 1,27 \text{ Hz}$; $J_{1,12} = J_{8,9} = J_{9,12} = J_{\text{para}} = 0,50 \text{ Hz}$; **H-9, H-12**); **8,81** (m, 2H, $J_{1,2} = J_{7,8} = J_{\text{orto}} = 7,90 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,13 \text{ Hz}$; $J_{1,12} = J_{8,9} = J_{\text{para}} = 0,50 \text{ Hz}$; **H-1, H-8**).

Propiedades físicas (Murray et al., 1974; Schabron et al., 1977; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Molecular: C₂₀H₁₂
2. Peso molecular: 252,31
3. Punto de fusión: 178,7 °C
4. Punto de ebullición: 493 °C
5. Resonance energy : 2,842 eV
6. Calor de vaporización: 70,8 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 6,975
8. L/B: 1,12
9. F: 10,0
10. Solubilidad en agua: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mmol / l}$
11. Volumen molecular: $227,8 \text{ \AA}^3$
12. Superficie molecular: $251,5 \text{ \AA}^2$
13. Presión de vapor a 25 °C : $4 \times 10^{-7} \text{ Pa}$
14. Entalpía de sublimación a 25 °C : $119+2,3 \text{ KJ / mol}$
15. Entropía de sublimación a 25 °C : $186,5 \text{ J / mol} \square \text{EK}$
16. Constante de Henry: $1 \times 10^{-7} \text{ Atm.m}^3 / \text{mol}$



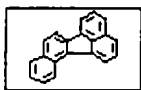
9) Benzo[ghi]perileno:

Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 290 (64,7), 299 (75,8), 347 (15,3), 362 (32,1), 383 (34,6) \text{ nm}$.

¹H-RMN (CDCl₃): δ **7,91** ($J_{1,2} = J_{11,12} = J_{\text{orto}} = 7,90 \text{ Hz}$; $J_{2,3} = J_{10,11} = J_{\text{orto}} = 7,79 \text{ Hz}$; **H-2, H-11**); **7,97** (m; 4H; $J_{4,5} = J_{8,9} = J_{\text{orto}} = 8,51 \text{ Hz}$; **H-4, H-9**); **8,01** (m; 2H; $J_{4,5} = J_{8,9} = J_{\text{orto}} = 8,51 \text{ Hz}$; $^4J_{5,6} = ^4J_{7,8} = 0,20 \text{ Hz}$; **H-5, H-8**); **8,07** ($J_{2,3} = J_{10,11} = J_{\text{orto}} = 7,79 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = J_{10,12} = J_{\text{meta}} = 1,13 \text{ Hz}$; **H-3, H-10**); **8,22** (d, 1H, $J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 8,51 \text{ Hz}$; $^4J_{5,6} = ^4J_{7,8} = 0,20 \text{ Hz}$; **H-6, H-7**); **8,84** (m, 2H, $J_{1,2} = J_{11,12} = J_{\text{orto}} = 7,90 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = J_{10,12} = J_{\text{meta}} = 1,13 \text{ Hz}$; $^5J_{1,12} = 0,50 \text{ Hz}$; **H-1, H-12**).

Propiedades físicas (Murray et al., 1974; Schabron et al., 1977; De Kruif, 1980; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Molecular: C₂₂H₁₂
2. Peso molecular: 276,34
3. Punto de fusión: 278,3 °C
4. Punto de ebullición: 542 °C
5. Resonance energy : 3,098 eV
6. Calor de vaporización: 75,8 KJ / mol
7. Conectividad molecular X : 7,720
8. L/B: 1,12
9. F: 11,0
10. Solubilidad en agua: $2 \times 10^{-5} \text{ mmol / l}$
11. Volumen molecular: $244,3 \text{ \AA}^3$
12. Volumen molar: $277 \text{ cm}^3 \text{ mol}$.
13. Superficie molecular: $266,9 \text{ \AA}^2$
14. Presión de vapor a 25 °C : $6 \times 10^{-8} \text{ Pa}$
15. Entalpía de sublimación at 25 °C : $127,7+2,3 \text{ KJ / mol}$
16. Constante de Henry: $2 \times 10^{-7} \text{ Atm.m}^3 / \text{mol}$

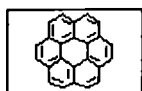


9) Benzo[j]fluoranteno:

Espectro UV: $\lambda_{\max} = 239 (95,9), 317 (61,2), 365 (14,4), 383 (17,5) \text{ nm}$.

Propiedades físicas (Schabron et al., 1977; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Molecular: C₂₀H₁₂
2. Peso molecular: 252,32
3. Punto de fusión: 165,4 °C
4. Punto de ebullición: 480 °C
5. Calor de vaporización: 69,8 KJ / mol
6. Conectividad molecularX : 6,976
7. L/B: 1,39
8. F: 10,0
9. Solubilidad en agua: $1 \times 10^{-5} \text{ mmol / l}$
10. Volumen molecular: 230,3 Å³
11. Superficie molecular: 259,7 Å²



10) Coroneno:

Cromatograma:

Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;

Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 µm);

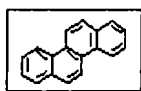
detección UV: 300 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 12,85 min.

Espectro UV: $\lambda_{\max} = 300 (100,0); 338 (22,0) \text{ nm}$

¹H-RMN (CDCl₃): $\delta 8,74 \text{ (s; 12H; H-1 a H-12)}$.

Propiedades Físicas: (Murray et al., 1974; Schabron et al., 1977; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Fetzer y Biggs, 1984, 1985 a,b; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Química: C₂₄H₁₂
2. Peso molecular: 300,36
3. Punto de fusión: 439 °C
4. Punto de ebullición: 590 °C
5. Energía de resonancia: 3,516 eV
6. Relación Longitud/Ancho: 1,00 (L/B)
7. Número F: 12,0
8. Solubilidad en agua: $4,66 \times 10^{-7} \text{ mmol / l}$
9. Volumen molecular: 260,8 Å³
10. Volumen molar: 292 cm³/mol.
11. Area superficial molec.: 282,4 Å²
12. Presión de vapor a 25 °C: $5 \times 10^{-11} \text{ Pa}$
13. Entalpía de sublimación a 25 °C: 135,9+3,1 KJ / mol
14. Entropía de sublimación a 25 °C: 174,4 J / mol
15. Constante de Henry: $1 \times 10^{-9} \text{ Atm.m}^3 / \text{mol}$



11) Criseno:

Cromatograma:

Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;

Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 μ m);

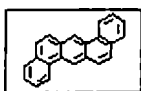
detección UV: 270 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 4,46 min.

Espectro UV: λ_{\max} = 266 (100,0); 293 (10,5); 305 (11,0); 320 (10,2) nm.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,52 (m, 2H; J_{1,2} = J_{7,8} = J orto = 8,27 Hz; J_{2,3} = J_{8,9} = J orto = 6,99 Hz; J_{2,4} = J_{8,10} = J meta = 1,27 Hz; **H-2, H-8**); 7,62 (m; 2H; J_{3,4} = J_{9,10} = J orto = 8,46 Hz; J_{2,3} = J_{8,9} = J orto = 6,99 Hz; J_{1,3} = J_{7,9} = J meta = 1,44 Hz; **H-3, H-9**); 7,90 (m, 2H, J_{1,2} = J_{7,8} = J orto = 8,27 Hz; J_{1,3} = J_{7,9} = J meta = 1,44 Hz; J_{1,4} = J_{7,10} = J para = 0,60 Hz; **H-1, H-7**); 7,93 (m; 2H; J_{5,6} = J_{11,12} = 9,05 Hz; **H-6, H-12**); 8,66 (t; 2H; J_{5,6} = J_{11,12} = J orto = 9,05 Hz; **H-5, H-11**); 8,72 (m, 2H, J_{3,4} = J_{9,10} = J orto = 8,46 Hz; J_{2,4} = J_{8,10} = J meta = 1,27 Hz; J_{1,4} = J_{7,10} = J para = 0,60 Hz; **H-4, H-10**).

Propiedades Físicas: (Casellato et al., 1973; Schabron et al., 1977; De Kruif, 1980; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Química : C₁₈H₁₂
2. Peso molecular: 228,29
3. Punto de fusión: 253,8 °C
4. Punto de ebullición: 431 °C
5. Energía de resonancia: 2,477 eV
6. Calor de vaporización: 65,8 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 6,226
8. Relación Longitud/Ancho: 1,72 (L/B)
9. Número F: 9,0
10. Solubilidad en agua: 1,3 x 10⁻⁵ mmol / l
11. Volumen molecular: 212,1 Å³
12. Volumen molar: 251 cm³ mol.
13. Area superficial molec: 240,2 Å²
14. Presión de vapor a 25 °C: 5,7+2 x 10⁻⁷ Pa
15. Entalpía de sublimación a 25 °C: 131+4 KJ / mol
16. Entalpía de fusión: 26,1+0,1 KJ / mol
17. Constante de Henry: 6,7 x 10⁻⁷ Atm.m³ / mol



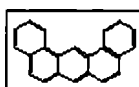
12) Dibenz[a,h]antraceno

Espectro UV: λ_{\max} = 296 (100,0), 320 (15,5), 332 (12,6), 347 (9,4) nm.

Propiedades físicas (Casellato et al., 1973; Schabron et al., 1977; De Kruif, 1980; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Molecular: C₂₂H₁₄
2. Peso molecular: 278,35
3. Punto de fusión: 266,6 °C
4. Punto de ebullición: 535 °C

5. Resonance energy : 2,958 eV
6. Calor de vaporización: 75,2 KJ / mol
7. Conectividad molecular X : 7,631
8. L/B: 1,79
9. F: 11,0
10. Solubilidad en agua: $1,8 \times 10^{-6}$ mmol / l
11. Volumen molecular: $255,4 \text{ \AA}^3$
12. Volumen molar: $300 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
13. Superficie molecular: $286,5 \text{ \AA}^2$
14. Presión de vapor a 25 °C: $3,7+1,8 \times 10^{-10}$ Pa
15. Entalpía de sublimación at 25 °C : 162+6 KJ / mol
16. Entalpía de fusión: 31,2+0,5 KJ / mol
17. Constante de Henry: $2 \times 10^{-9} \text{ Atm.m}^3 / \text{mol}$

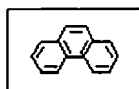


13) Dibenz[*a,j*]antraceno

Espectro UV : $\lambda_{\text{max}} = 257 (40,2), 287 (73,9), 299 (100,0), 320 (17,9), 335 (15,4) \text{ nm}$.

Propiedades físicas (Schabron et al., 1977; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Molecular: $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$
2. Peso molecular: 278,35
3. Punto de fusión: 197,3 °C
4. Punto de ebullición: 531 °C
5. Resonance energy : 2,958 eV
6. L/B: 1,47
7. F: 11,0
8. Solubilidad en agua: $4,3 \times 10^{-5}$ mmol / l
9. Volumen molecular: $255,4 \text{ \AA}^3$
10. Volumen molar: $300 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
11. Superficie molecular: $286,5 \text{ \AA}^2$



14) Fenantreno:

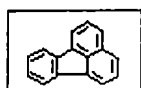
Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 μm);
 detección UV: 252 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 3,29 min.

Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 251 (100,0); 293 (15,9) \text{ nm}$.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ 7,51 (m; 2H; $J_{7,8} = J_{1,2} = J_{\text{orto}} = 8,27 \text{ Hz}$, $J_{6,7} = J_{2,3} = J_{\text{orto}} = 6,99 \text{ Hz}$; $J_{2,4} = J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,27 \text{ Hz}$; **H-2, H-7**); 7,57 (m; 2H; $J_{6,7} = J_{2,3} = J_{\text{orto}} = 6,99 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44 \text{ Hz}$; $J_{3,4} = J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,46 \text{ Hz}$; **H-3, H-6**); 7,65 (m; 2H; $J_{9,10} = J_{\text{orto}} = 8,51 \text{ Hz}$; **H-9, H-10**); 7,80 (m; 2H; $J_{7,8} = J_{1,2} = J_{\text{orto}} = 8,27 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 1,44 \text{ Hz}$; $J_{5,8} = J_{1,4} = J_{\text{para}} = 0,60 \text{ Hz}$; **H-1, H-8**); 8,62 (m; 2H; $J_{2,4} = J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,27 \text{ Hz}$; $J_{5,8} = J_{1,4} = J_{\text{para}} = 0,60 \text{ Hz}$; $^5J_{4,5} = 0,5 \text{ Hz}$; $J_{3,4} = J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,46 \text{ Hz}$; **H-4, H-5**).

Propiedades Físicas: (Casellato et al., 1973; Schabron et al., 1977; De Kruif, 1980; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Química: $C_{14}H_{10}$
2. Peso molecular: 178,23
3. Punto de fusión: $100,5^{\circ}C$
4. Punto de ebullición: $338^{\circ}C$
5. Energía de resonancia: 1,924 eV
6. Calor de vaporización: 52,7 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 4,815
8. Relación Longitud/Ancho: 1,46 (L/B)
9. Número F: 7,0
10. Solubilidad en agua: $7,2 \times 10^{-3}$ mmol / l
11. Volumen molecular: $169,5 \text{ \AA}^3$
12. Volumen molar: $199 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
13. Area superficial molec.: 198 \AA^2
14. Presión de vapor a $25^{\circ}C$: $1,8+0,1 \times 10^{-2}$ Pa
15. Entalpía de sublimación a $25^{\circ}C$: $92,5+2$ KJ / mol
16. Entalpía de fusión: $16,7+0,3$ KJ / mol
17. Constante de Henry: $2,7 \times 10^{-4}$ $\text{Atm.m}^3 / \text{mol}$



15) Fluoranteno:

Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 μm);
 detección UV: 275 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 3,75 min.

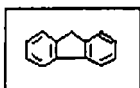
Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 236$ (100,0); 278 (48,0); 287 (55,8); 344 (19,1); 359 (19,1) nm.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ 7,17 (m; 2H; $J_{7,8} = J_{9,10} = J_{\text{orto}} = 7,30$ Hz; $J_{8,9} = J_{\text{orto}} = 7,19$ Hz; $J_{7,9} = J_{8,10} = J_{\text{meta}} = 1,42$ Hz; **H-8, H-9**); 7,38 (m; 2H; $J_{2,3} = J_{4,5} = J_{\text{orto}} = 7,96$ Hz; $J_{1,2} = J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 7,02$ Hz; **H-2, H-5**); 7,59 (dt, 2H, $J_{2,3} = J_{4,5} = J_{\text{orto}} = 7,96$ Hz; $J_{1,3} = J_{4,6} = J_{\text{meta}} = 0,63$ Hz; **H-3, H-4**); 7,66 (m, 4H, $J_{7,8} = J_{9,10} = J_{\text{orto}} = 7,30$ Hz; $J_{1,2} = J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 7,02$ Hz; $J_{7,9} = J_{8,10} = J_{\text{meta}} = 1,42$ Hz; $J_{1,3} = J_{4,6} = J_{\text{meta}} = 0,63$ Hz; $J_{7,10} = J_{\text{para}} = 0,50$ Hz; **H-1, H-6, H-7, H-10**).

Propiedades Físicas: (Casellato et al., 1973; Schabron et al., 1977; Mackay y Shiu, 1981; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Química : $C_{16}H_{10}$
2. Peso molecular: 202,26
3. Punto de fusión: $108,8^{\circ}C$
4. Punto de ebullición: $383^{\circ}C$
5. Energía de resonancia: 2,184 eV
6. Calor de vaporización: 66,5 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 5,565
8. Relación Longitud/Ancho: 1,22 (L/B)
9. Número F: 8,0
10. Solubilidad en agua: $1,3 \times 10^{-3}$ mmol / l
11. Volumen molecular: $187,7 \text{ \AA}^3$

12. Volumen molar: 217 cm³mol.
13. Area superficial molec: 218,6 Å²
14. Presión de vapor a 25 °C: 2,54 x 10⁻¹ Pa
15. Entalpía de fusión: 18,9+0,3 KJ / mol
16. Constante de Henry: 1,95 x 10⁻³ Atm.m³ / mol



16) (9H)-Fluoreno:

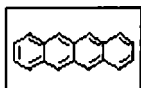
Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 um);
 detección UV: 260 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 3,23 min.

Espectro UV: λ_{max} = 263 (68,4); 290 (19,5); 299 (22,3) nm.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 3,78 (dt, 1H, ²J_{9',9''} = J_{vic} = 16,94 Hz; ⁴J_{9',1} = ⁴J_{9',8} = 1,50 Hz; **H-9'**); 3,88 (dt, 1H; 2J_{9',9''} = J_{vic} = 16,94 Hz; ⁴J_{9'',1} = ⁴J_{9'',8} = 1,50 Hz; **H-9''**); 7,28 (m; 2H; J_{1,2} = J_{7,8} = J_{orto} = 7,22 Hz; J_{2,3} = J_{6,7} = J_{orto} = 7,19 Hz; J_{2,4} = J_{5,7} = J_{meta} = 1,42 Hz; **H-2, H-7**); 7,38 (dt; 2H; J_{3,4} = J_{5,6} = J_{orto} = 7,30 Hz; J_{2,3} = J_{6,7} = J_{orto} = 7,19 Hz; **H-3, H-6**); 7,55 (m, 2H, J_{1,2} = J_{7,8} = J_{orto} = 7,22 Hz; ⁴J_{9',1} = ⁴J_{9',8} = 1,50 Hz; ⁴J_{9'',1} = ⁴J_{9'',8} = 1,50 Hz; J_{1,3} = J_{6,8} = J_{meta} = 1,24 Hz; J_{1,4} = J_{5,8} = J_{para} = 0,50 Hz; **H-1, H-8**); 7,84 (m, 2H, J_{3,4} = J_{5,6} = J_{orto} = 7,30 Hz; J_{2,4} = J_{5,7} = J_{meta} = 1,42 Hz; J_{1,3} = J_{6,8} = J_{meta} = 1,24 Hz; J_{1,4} = J_{5,8} = J_{para} = 0,50 Hz; **H-4, H-5**).

Propiedades Físicas: (Schabron et al., 1977; Mackay y Shiu, 1981; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Química : C₁₃H₁₀
2. Peso molecular: 166,22
3. Punto de fusión: 115-116 °C
4. Punto de ebullición: 294 °C
5. Calor de vaporización: 58,2 KJ / mol
6. Conectividad molecular X: 4,611
7. Relación Longitud/Ancho: 1,57 (L/B)
8. Número F: 6,5
9. Solubilidad en agua: 1,2 x 10⁻² mmol / l
10. Volumen molecular: 160,4 Å³
11. Volumen molar: 188 cm³mol.
12. Area superficial molec.: 194,0 Å²
13. Presión de vapor a 25 °C: 8,86 x 10⁻² Pa
14. Constante de Henry: 7,4 x 10⁻⁵ Atm.m³ / mol



17) Naftaceno:

Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 um);
 detección UV: 275 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 5,04 min.

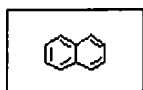
Espectro UV: λ_{max} = 273 (100,0); 293 (7,9); 440 (3,2); 470 (3,2) nm.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,39 (m; 4H; J_{1,2} = J_{3,4} = J_{7,8} = J_{9,10} = J_{orto} = 8,27 Hz; J_{2,3} = J_{8,9} = J_{orto} = 6,99 Hz; J_{1,3} = J_{2,4} = J_{7,9} = J_{8,10} = J_{meta} = 1,44 Hz; ⁵J_{2,12} = ⁵J_{3,5} = ⁵J_{6,8} = ⁵J_{9,11} = 1,2 Hz; **H-2, H-3, H-8, H-9**); 7,75 (m; 4H; J_{1,2} = J_{3,4} = J_{7,8} = J_{9,10} = J_{orto} = 8,27

Hz; $J_{1,3} = J_{2,4} = J_{7,9} = J_{8,10} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{1,4} = J_{7,10} = J_{\text{para}} = 0,73$ Hz; **H-1, H-4, H-7, H-10**); **8,35** (m; 4H; $^5J_{2,12} = ^5J_{3,5} = ^5J_{6,8} = ^5J_{9,11} = 1,2$ Hz; **H-5, H-6, H-11, H-12**).

Propiedades Físicas: (Schabron et al., 1977; De Kruif, 1980; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Química: $C_{18}H_{12}$
2. Peso molecular: 228,29
3. Punto de fusión: 357 °C
4. Punto de ebullición: 440 °C
5. Energía de resonancia: 1,819 eV
6. Calor de vaporización: 66,6 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 6,232
8. Relación Longitud/Ancho: 1,89 (L/B)
9. Número F: 9,0
10. Solubilidad en agua: $4,4 \times 10^{-6}$ mmol / l
11. Presión de vapor a 25 °C: $9,3+4 \times 10^{-9}$ Pa
12. Entalpía de sublimación a 25 °C: $143,7+5$ KJ / mol
13. Constante de Henry: $2,1 \times 10^{-8}$ Atm.m³ / mol



18) Naftaleno:

Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 um);
detección UV: 275 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 2,73 min.

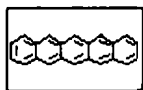
Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 275$ (6,6) nm.

¹H-RMN ($CDCl_3$): δ **7,33** (m; 4H; $J_{1,2} = J_{3,4} = J_{7,8} = J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{1,3} = J_{2,4} = J_{5,6} = J_{6,8} = J_{5,7} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{2,3} = J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 6,99$ Hz; **H-2, H-3, H-6, H-7**); **7,62** (m; 4H; $J_{1,2} = J_{3,4} = J_{7,8} = J_{5,6} = J_{\text{orto}} = 8,27$ Hz; $J_{6,8} = J_{5,7} = J_{1,3} = J_{2,4} = J_{\text{meta}} = 1,44$ Hz; $J_{5,8} = J_{\text{para}} = 0,73$ Hz; $J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 6,99$ Hz; 4H; **H-1, H-4, H-5, H-8**).

Propiedades Físicas (Schabron et al., 1977; De Kruif, 1980; Mackay y Shiu, 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986; Hites y Simonsick Jr., 1987):

1. Fórmula Química : $C_{10}H_8$
2. Peso molecular: 128,17
3. Punto de fusión: 81 °C
4. Punto de ebullición: 218 °C
5. Energía de resonancia: 1,325 eV
6. Calor de vaporización: 43,2 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 3,405
8. Relación Longitud/Ancho: 1,24 (L/B)
9. Número F: 5,0
10. Solubilidad en agua: $2,4 \times 10^{-1}$ mmol / l
11. Volumen molecular: $126,9$ Å³
12. Volumen molar: 148 cm³mol.
13. Area superficial molec.: $155,8$ Å²
14. Presión de vapor a 25 °C: 10,9 Pa
15. Enthalpy of sublimation at 25 °C: $72,6+0,6$ KJ / mol

16. Constante de Henry: $4,5 \times 10^{-3} \text{ Atm.m}^3 / \text{mol}$



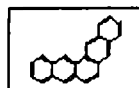
19) Pentaceno:

Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 242 (54,6), 299 (100,0), 398 (13,3) \text{ nm}$.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,39 (m; 4H; J_{1,2} = J_{3,4} = J_{8,9} = J_{10,11} = J orto = 8,27 Hz; J_{2,3} = J_{9,10} = J orto = 6,99 Hz; J_{1,3} = J_{2,4} = J_{8,10} = J_{9,11} = J meta = 1,44 Hz; ⁵J_{3,5} = ⁵J_{2,14} = ⁵J_{7,9} = ⁵J_{10,12} = 1,2 Hz; **H-2, H-3, H-9, H-10**); 7,75 (m, 4H; J_{1,2} = J_{3,4} = J_{8,9} = J_{10,11} = J orto = 8,27 Hz; J_{1,3} = J_{2,4} = J_{8,10} = J_{9,11} = J meta = 1,44 Hz; J_{1,4} = J_{8,11} = J para = 0,73 Hz; **H-1, H-4, H-8, H-11**); 8,34 (m, 4H, ⁵J_{3,5} = ⁵J_{2,14} = ⁵J_{7,9} = ⁵J_{10,12} = 1,2 Hz; **H-5, H-7, H-12, H-14**); 8,43 (s, 2H; **H-6, H-13**).

Propiedades físicas (Schabron et al., 1977; De Kruif, 1980; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Molecular: C₂₂H₁₄
2. Peso molecular: 278,35
3. Punto de fusión: 300 °C
4. Punto de ebullición: 529 °C
5. Resonance energy : 2,004 eV
6. Calor de vaporización: 74,4 KJ / mol
7. Conectividad molecular X : 7,619
8. L/B: 2,18
9. F: 11,0
10. Presión de vapor a 25 °C: $1,0+0,8 \times 10^{-13} \text{ Pa}$
11. Entalpía de sublimación a 25 °C: 184+10 KJ / mol



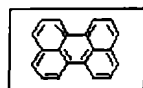
20) Pentafeno:

Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 245 (82,4), 257 (76,3), 302 (68,1), 314 (100,0), 344 (29,9) \text{ nm}$.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,44 (m; 4H; J_{3,4} = J_{9,10} = J orto = 8,27 Hz; J_{2,3} = J_{10,11} = J orto = 6,99 Hz; J_{1,3} = J_{2,4} = J_{9,11} = J_{10,12} = J meta = 1,44 Hz; ⁵J_{3,5} = ⁵J_{8,10} = 1,2 Hz; J_{1,4} = J_{9,12} = J para = 0,73 Hz; **H-3, H-4, H-9, H-10**); 7,79 (d, 2H; J_{6,7} = J orto = 8,51 Hz; **H-6, H-7**); 7,91 (t, 2H, ⁵J_{3,5} = ⁵J_{8,10} = 1,2 Hz; **H-5, H-8**); 8,01 (m, 2H, J_{1,2} = J_{11,12} = J orto = 8,27 Hz; J_{2,3} = J_{10,11} = J orto = 6,99 Hz; **H-2, H-11**); 8,12 (dd, 2H, ⁵J_{2,14} = ⁵J_{11,13} = 1,2 Hz; **H-13, H-14**); 8,96 (tt, 2H, J_{1,2} = J_{11,12} = J orto = 8,27 Hz; J_{1,3} = J_{10,12} = J meta = 1,44 Hz; **H-1, H-12**).

Propiedades físicas (Schabron et al., 1977):

1. Fórmula Molecular: C₂₂H₁₄
2. Peso molecular: 278,35
3. F: 11,0



21) Perileno:

Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;

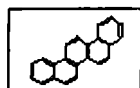
Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 um);
detección UV: 250 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 5,76 min.

Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 251 (64,6); 389 (20,6); 407 (43,3); 434 (53,6) \text{ nm}$.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,38 (m; 4H; J_{1,2} = J_{5,6} = J_{7,8} = J_{11,12} = J orto = 7,90 Hz; J_{2,3} = J_{4,5} = J_{8,9} = J_{10,11} = J orto = 7,79 Hz; **H-2, H-5, H-8, H-11**); 7,57 (m, 4H, J_{1,2} = J_{5,6} = J_{7,8} = J_{11,12} = J orto = 7,90 Hz; J_{1,3} = J_{4,6} = J_{7,9} = J_{10,12} = J meta = 1,13 Hz; ⁵J_{1,12} = ⁵J_{6,7} = 0,5 Hz; **H-1, H-6, H-7, H-12**); 8,11 (m, 4H, J_{2,3} = J_{4,5} = J_{8,9} = J_{10,11} = J orto = 7,79 Hz; J_{1,3} = J_{4,6} = J_{7,9} = J_{10,12} = J meta = 1,13 Hz; **H-3, H-4, H-9, H-10**).

Propiedades Físicas (Schabron et al., 1977; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Química : C₂₀H₁₂
2. Peso molecular: 252,32
3. Punto de fusión: 277,5 °C
4. Punto de ebullición: 497 °C
5. Energía de resonancia: 2,651 eV
6. Calor de vaporización: 71,3 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 6,976
8. Relación Longitud/Ancho: 1,27 (L/B)
9. Número F: 10,0
10. Solubilidad en agua: 1,2 x 10⁻⁵ mmol / l
11. Volumen molecular: 227,8 Å³
12. Volumen molar: 263 cm³mol.
13. Area superficial molec.: 251,5 Å²



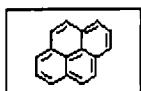
22) Piceno:

Espectro UV: λ_{max} = 230 (29,0), 257 (54,4), 284 (100,0), 326 (19,9) nm.

¹H-RMN (CDCl₃): δ 7,52 (m; 2H; J_{3,4} = J_{9,10} = J orto = 8,27 Hz; J_{2,3} = J_{10,11} = J orto = 6,99 Hz; J_{1,3} = J_{10,12} = J meta = 1,27 Hz; **H-3, H-10**); 7,62 (m, 2H, J_{1,2} = J_{11,12} = J orto = 8,46 Hz; J_{2,3} = J_{10,11} = J orto = 6,99 Hz; J_{2,4} = J_{9,11} = J meta = 1,44 Hz; **H-2, H-11**); 7,90 (m, 2H, J_{3,4} = J_{9,10} = J orto = 8,27 Hz; J_{2,4} = J_{9,11} = J meta = 1,44 Hz; J_{1,4} = J_{9,12} = J para = 0,60 Hz; **H-4, H-9**); 7,92 (t; 2H; J_{5,6} = J_{7,8} = J orto = 9,05 Hz; **H-5, H-8**); 8,64 (t; 2H; J_{5,6} = J_{7,8} = J orto = 9,05 Hz; **H-6, H-7**); 8,72 (m, 2H, J_{1,2} = J_{11,12} = J orto = 8,46 Hz; J_{1,3} = J_{10,12} = J meta = 1,27 Hz; J_{1,4} = J_{9,12} = J para = 0,60 Hz; **H-1, H-12**); 9,12 (d, 2H, J_{13,14} = J orto = 9,05 Hz; **H-13, H-14**).

Propiedades físicas (Schabron et al., 1977; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

1. Fórmula Molecular: C₂₂H₁₄
2. Peso molecular: 278,35
3. Punto de fusión: 364 °C
4. Punto de ebullición: 519 °C
5. Calor de vaporización: 75,7 KJ / mol
6. Conectividad molecular X : 7,637
7. L/B: 1,99
8. F: 11,0
9. Solubilidad en agua: 1,2 x 10⁻⁵ mmol / l



23) Pireno:

Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 μ m);
 detección UV: 270 nm; temperatura ambiente; tiempo de retención: 4,06 min.

Espectro UV: $\lambda_{\text{max}} = 239 (100,0); 263 (37,4); 272 (53,5); 320 (41,5); 335 (50,4) \text{ nm}$.

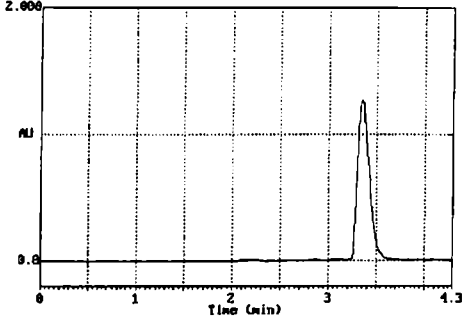
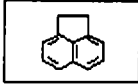
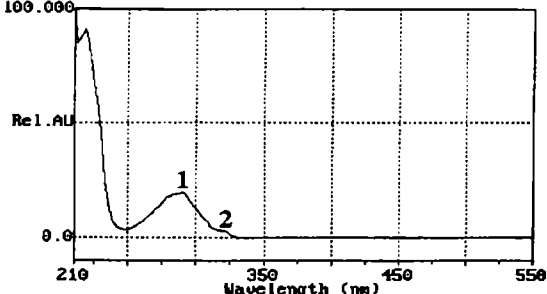
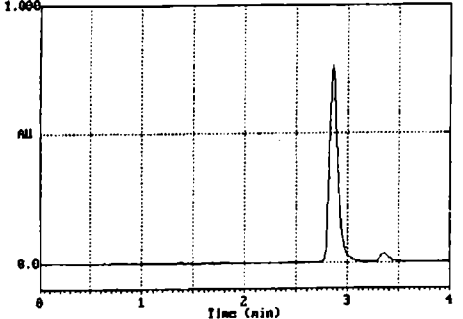
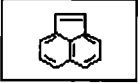
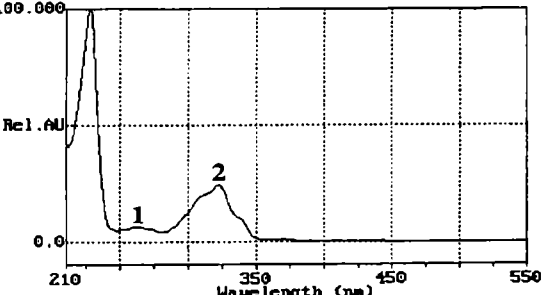
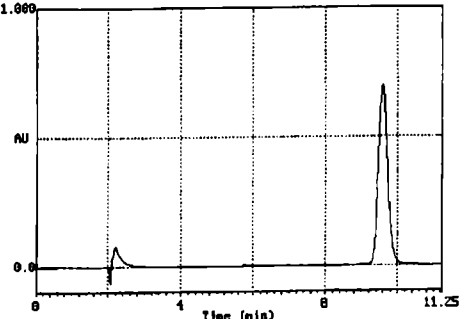
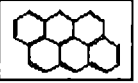
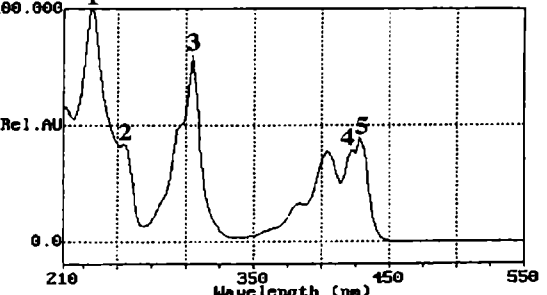
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ 7,93 (m; 2H; $J_{1,2} = J_{2,3} = J_{7,8} = J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 7,79 \text{ Hz}$; **H-2, H-7**);
 8,00 (t; 4H; $J_{9,10} = J_{4,5} = J_{\text{orto}} = 8,51 \text{ Hz}$; **H-4, H-5, H-9, H-10**); 8,10 (m; 4H; $J_{1,2} = J_{2,3} =$
 $J_{7,8} = J_{6,7} = J_{\text{orto}} = 7,79 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = J_{6,8} = J_{\text{meta}} = 0,97 \text{ Hz}$; **H-1, H-3, H-6, H-8**).

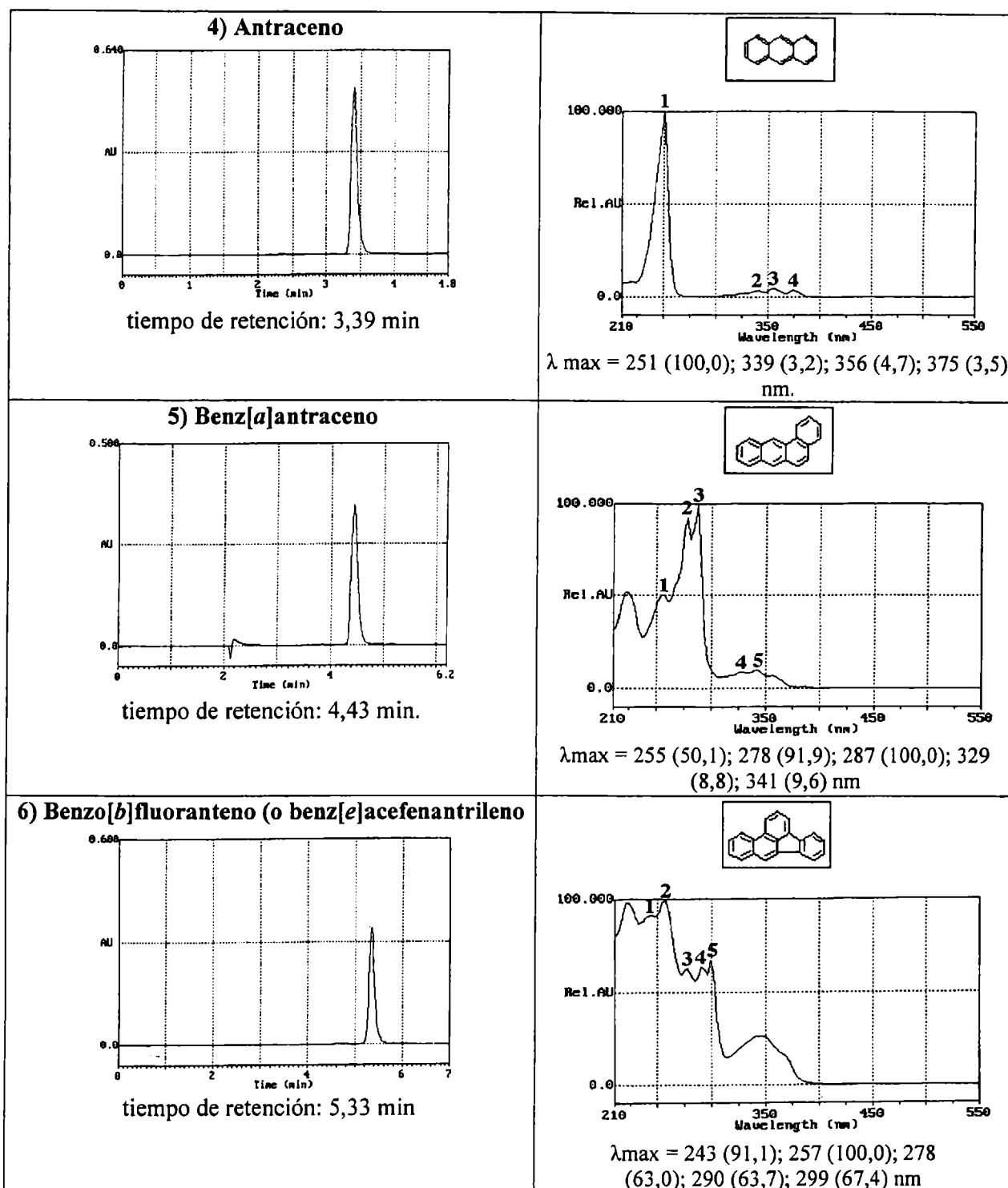
Propiedades Físicas (Schabron et al., 1977; Mackay y Shiu, 1981; Wise et al., 1981; Grimmer, 1983; Herndon y Hosoya, 1984; Pearlman et al., 1984; Karcher et al., 1985; White, 1986):

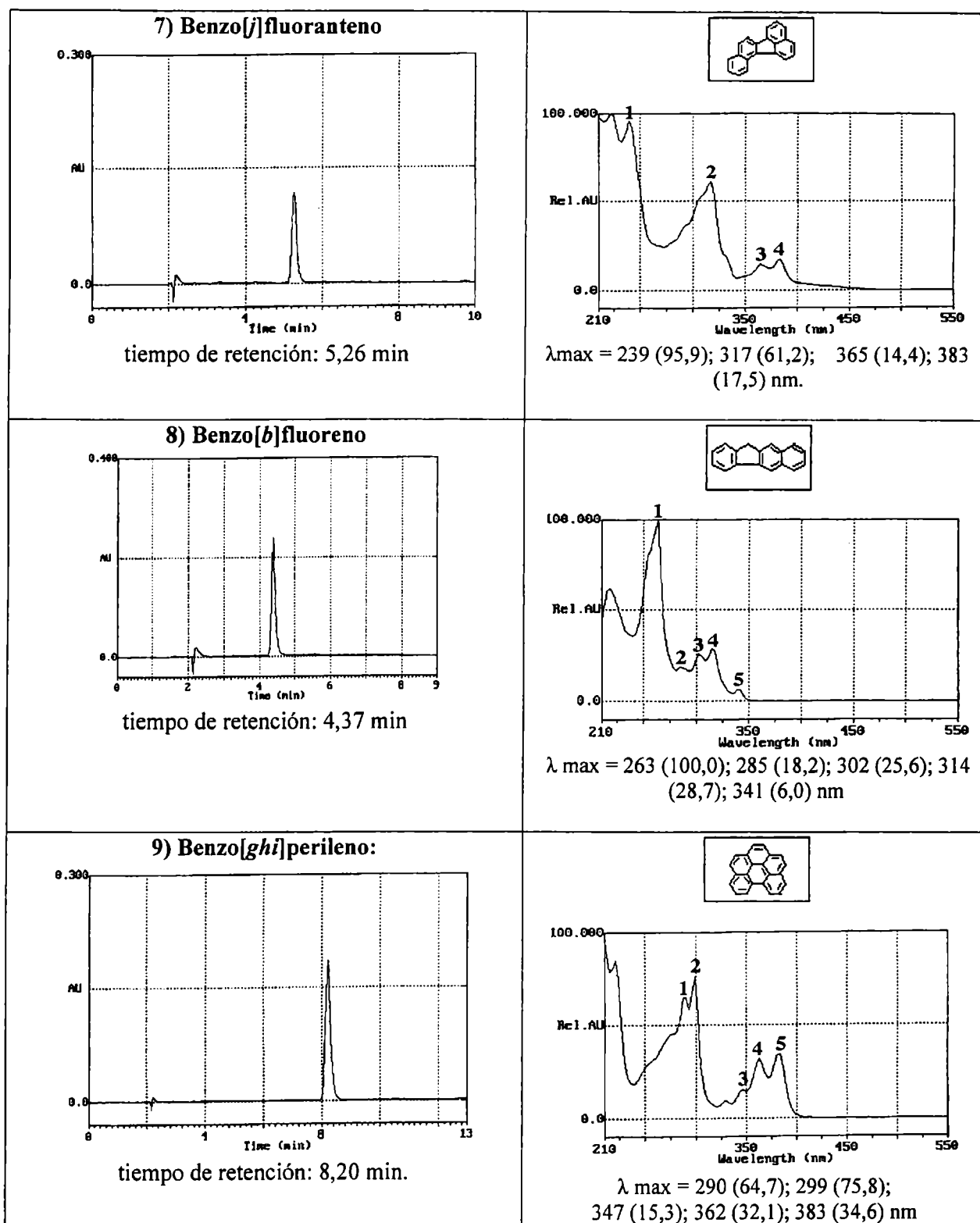
1. Fórmula Química: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$
2. Peso molecular: 202,26
3. Punto de fusión: 150,4 $^{\circ}\text{C}$
4. Punto de ebullición: 393 $^{\circ}\text{C}$
5. Energía de resonancia: 2,099 eV
6. Calor de vaporización: 65,8 KJ / mol
7. Conectividad molecular X: 5,559
8. Relación Longitud/Ancho: 1,27 (L/B)
9. Número F: 8,0
10. Solubilidad en agua: $7,2 \times 10^{-4} \text{ mmol / l}$
11. Volumen molecular: 186 \AA^3
12. Volumen molar: 214 $\text{cm}^3 \text{ mol}$.
13. Area superficial molec.: 213,5 \AA^2
14. Presión de vapor a 25 $^{\circ}\text{C}$: $8,86 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
15. Constante de Henry: $1,3 \times 10^{-5} \text{ Atm.m}^3 / \text{mol}$

Cromatogramas y espectros UV de los PAH analizados en esta Tesis

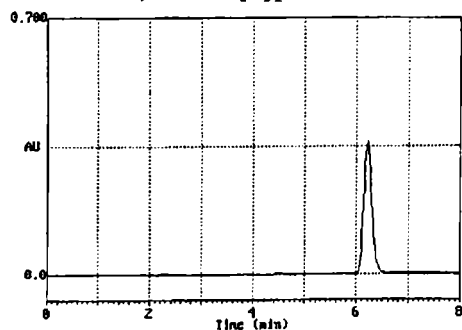
Cromatograma: Fase móvil: MeOH 100%; flujo: 1,0 mL/min;
 Columna: C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., ODS monomérico, tamaño de partícula 5 µm);
 detección UV a λ max; temperatura ambiente.

CROMATOGRAMA	ESPECTRO UV EN ACETONITRILLO
<p style="text-align: center;">1) Acenafteno</p>  <p style="text-align: center;">Tiempo de retención: 3,33 min</p>	  <p style="text-align: center;">λ max = 290 (19,3); 320 (3,0) nm</p>
<p style="text-align: center;">2) Acenaftileno</p>  <p style="text-align: center;">tiempo de retención: 2,85 min.</p>	  <p style="text-align: center;">λ max = 263 (6,3); 323 (24,9) nm</p>
<p style="text-align: center;">3) Antantreno</p>  <p style="text-align: center;">Tiempo de retención: 9,59 min</p>	  <p style="text-align: center;">λ max = 231 (100,0); 255 (41,6); 305 (80,0); 422 (39,4); 428 (44,9) nm</p>

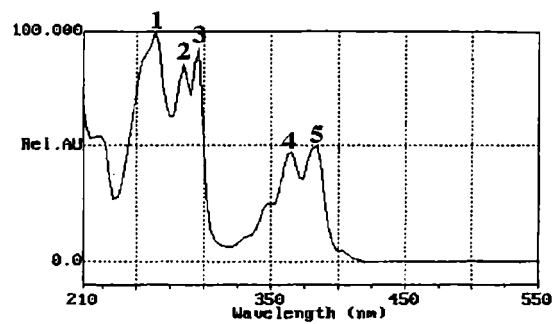
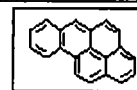




10) Benzo[a]pireno:

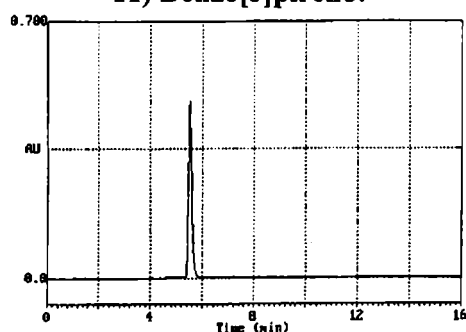


tiempo de retención: 6,20 min.

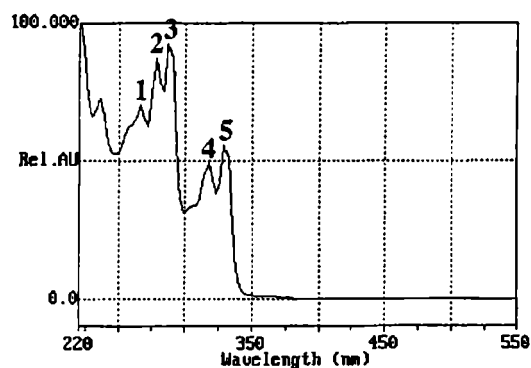


$\lambda_{max} = 263 (100,0); 284 (86,0); 296 (92,6); 365 (47,3); 383 (50,2) \text{ nm.}$

11) Benzo[e]pireno:

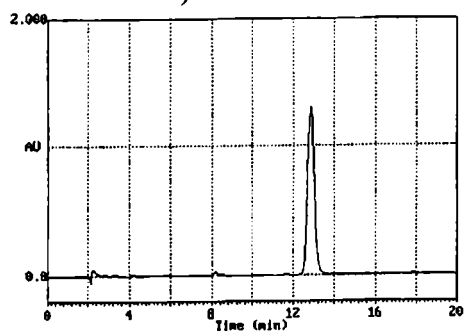


tiempo de retención: 5,50 min

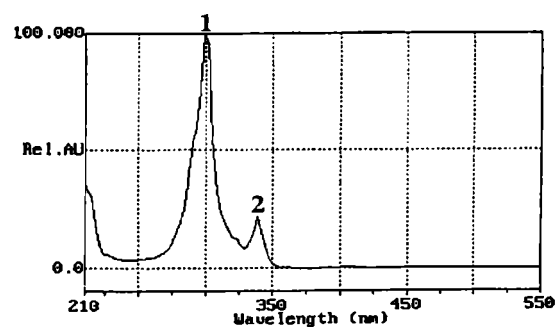
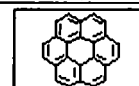


$\lambda_{max} = 266 (70,1); 278 (87,1); 287 (92,2); 317 (49,1); 329 (55,7) \text{ nm.}$

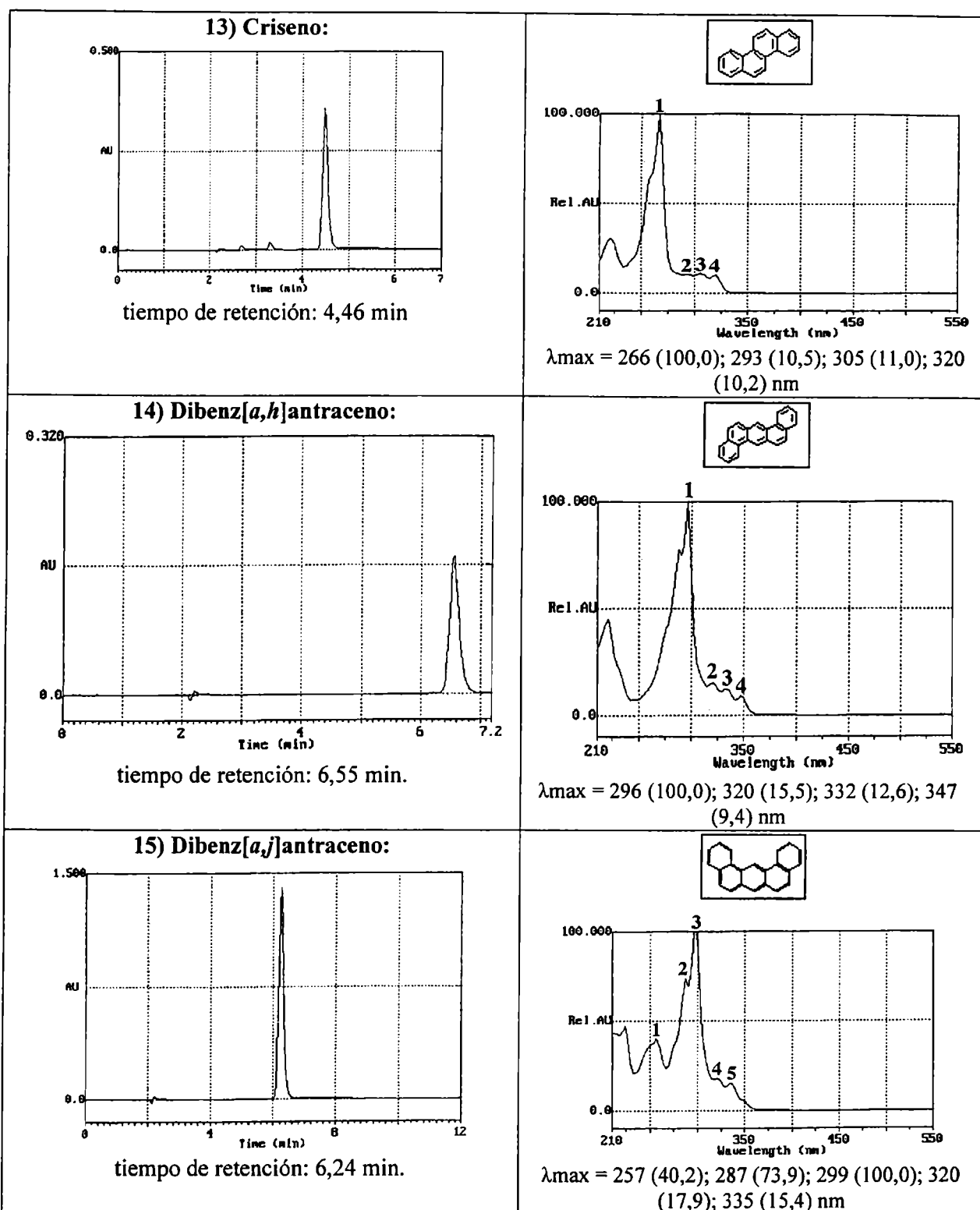
12) Coroneno

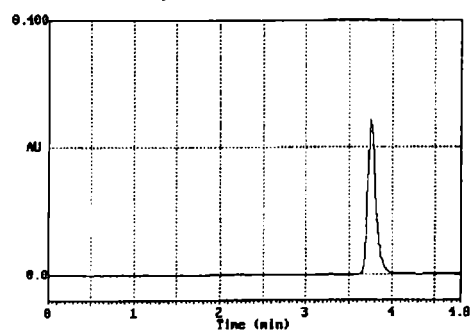


tiempo de retención: 12,85 min.

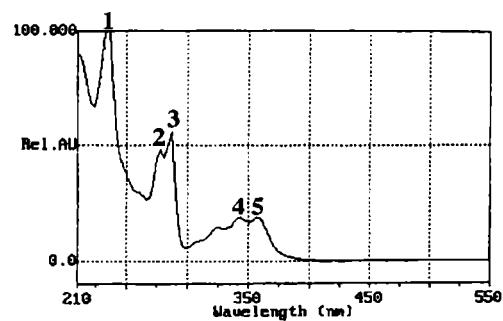
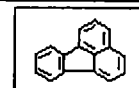


$\lambda_{max} = 300 (100,0); 338 (22,0) \text{ nm}$

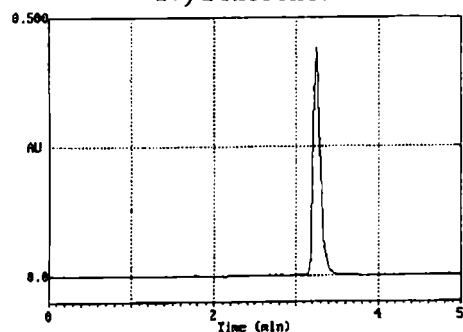


16) Fluoranteno:

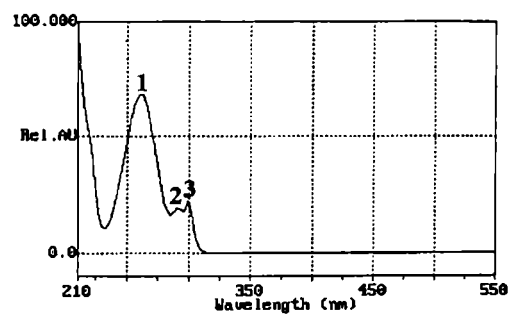
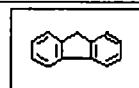
tiempo de retención: 3,75 min.



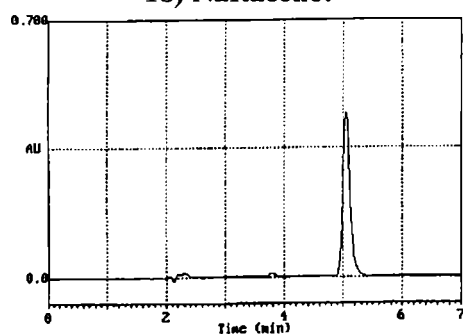
$\lambda_{\max} = 236 (100,0); 278 (48,0); 287 (55,8); 344 (19,1); 359 (19,1) \text{ nm}$

17) Fluoreno:

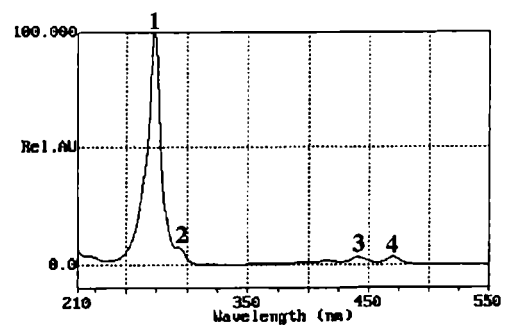
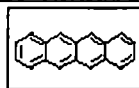
tiempo de retención: 3,23 min



$\lambda_{\max} = 263 (68,4), 290 (19,5), 299 (22,3) \text{ nm.}$

18) Naftaceno:

tiempo de retención: 5,04 min.

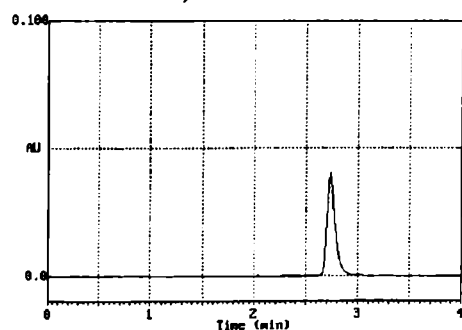


$\lambda_{\max} = 273 (100,0); 293 (7,9); 440 (3,2); 470 (3,2) \text{ nm}$

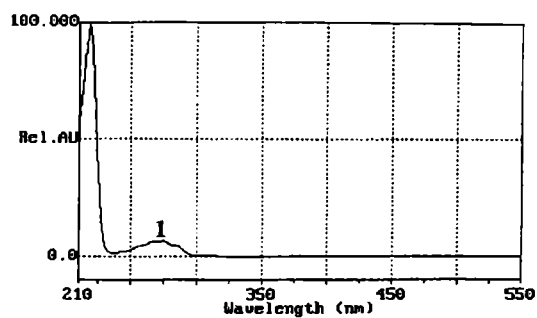
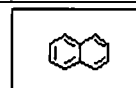


Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
UNLP

19) Naftaleno

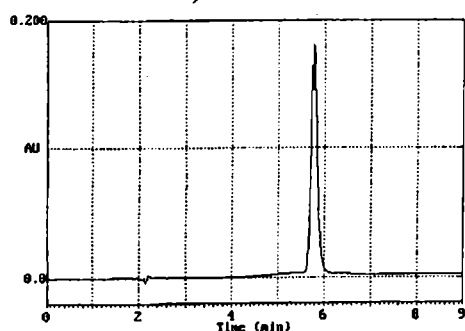


tiempo de retención: 2,73 min.

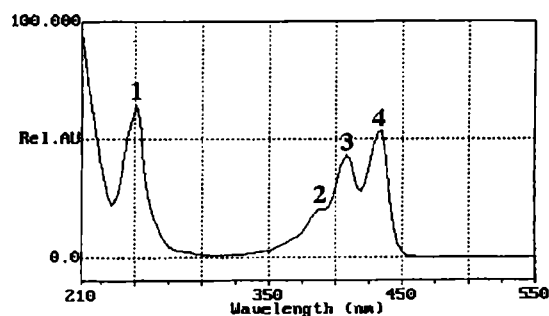
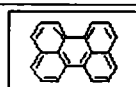


$\lambda_{max} = 275 \text{ nm (6,6)}$.

20) Perileno

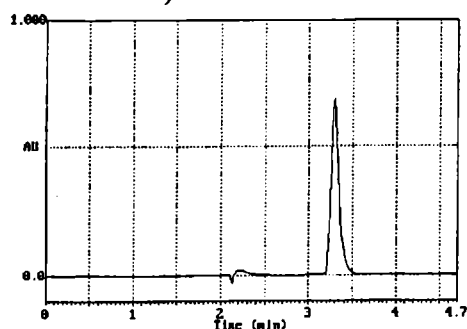


tiempo de retención: 5,76 min

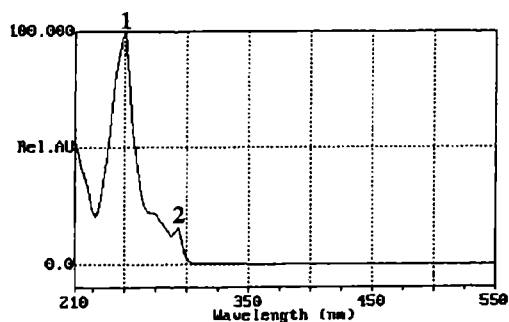
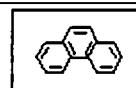


$\lambda_{max} = 251 (64,6); 389 (20,6); 407 (43,3); 434 (53,6) \text{ nm}$.

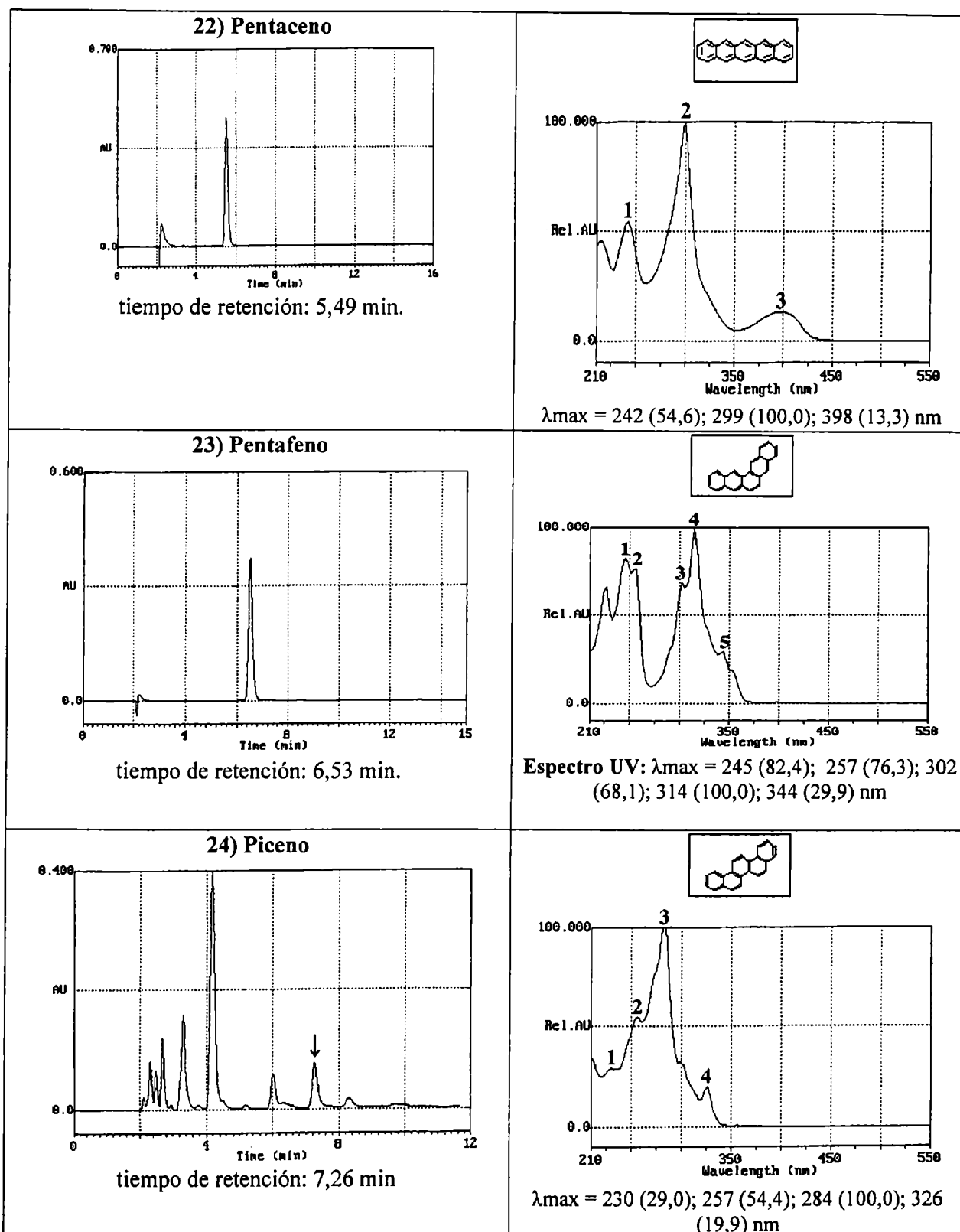
21) Fenantreno:

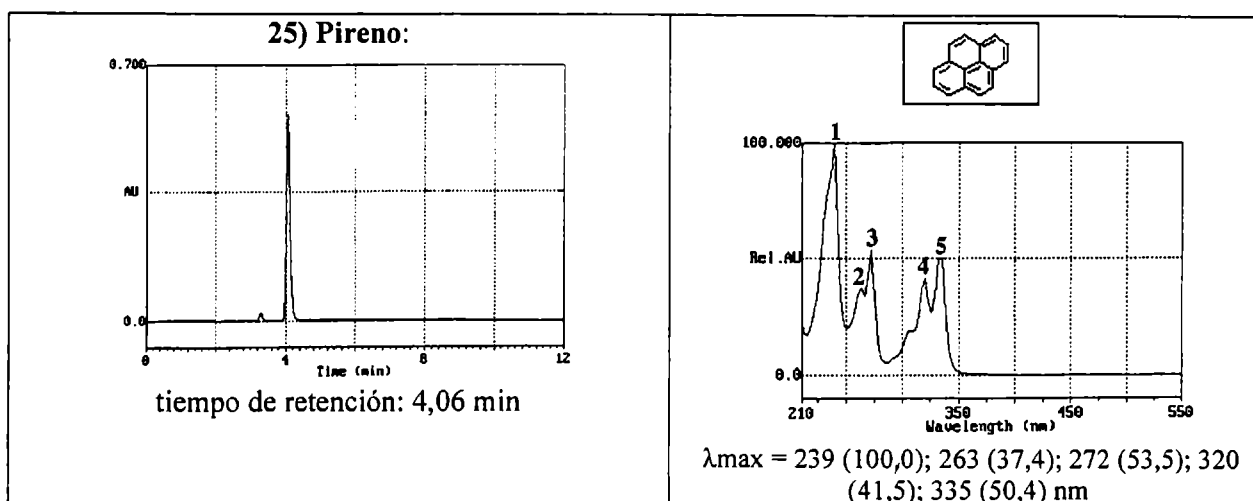


tiempo de retención: 3,29 min

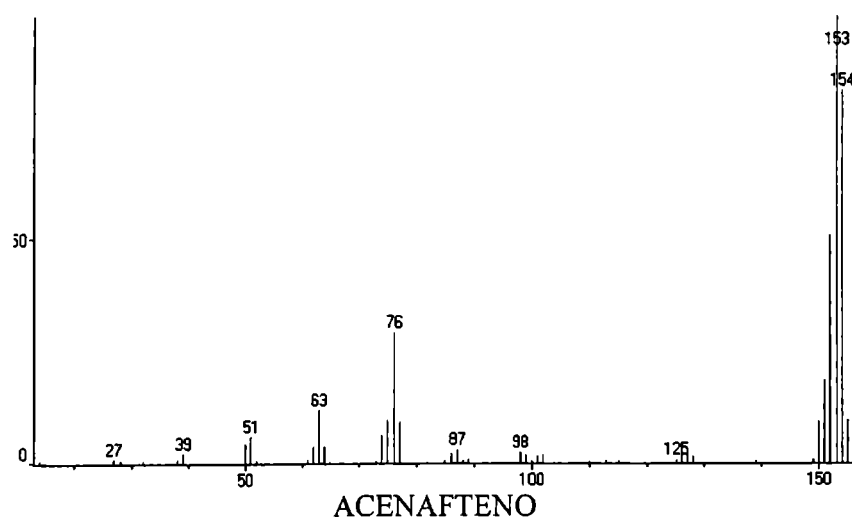
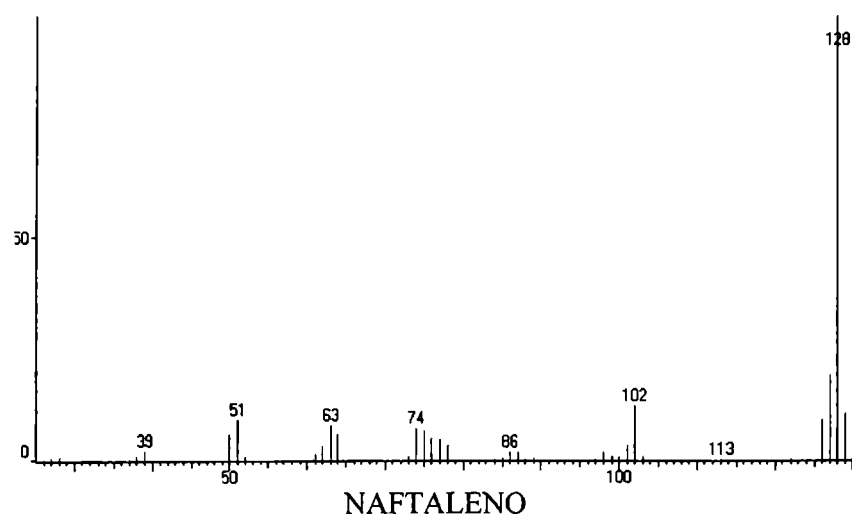


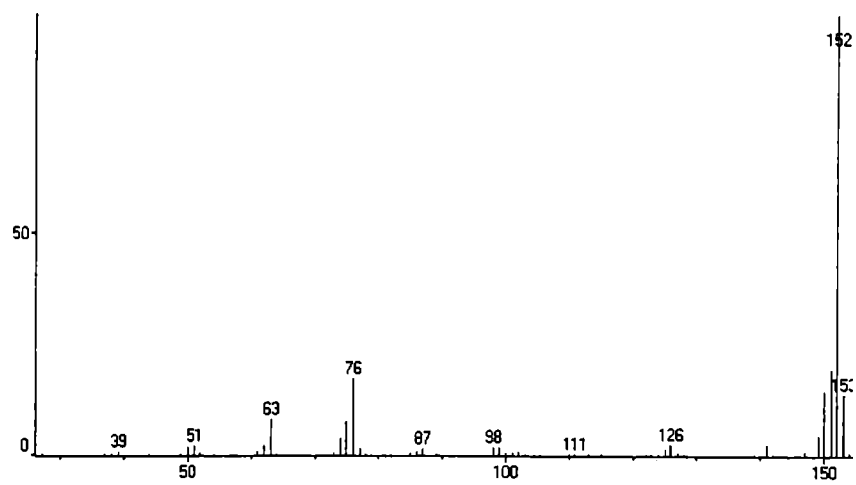
$\lambda_{max} = 251 (100,0); 293 (15,9) \text{ nm}$



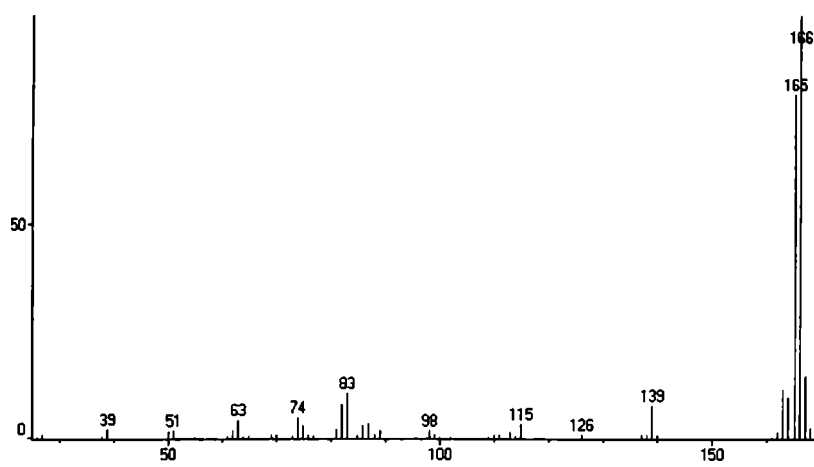


ESPECTROS DE MASA

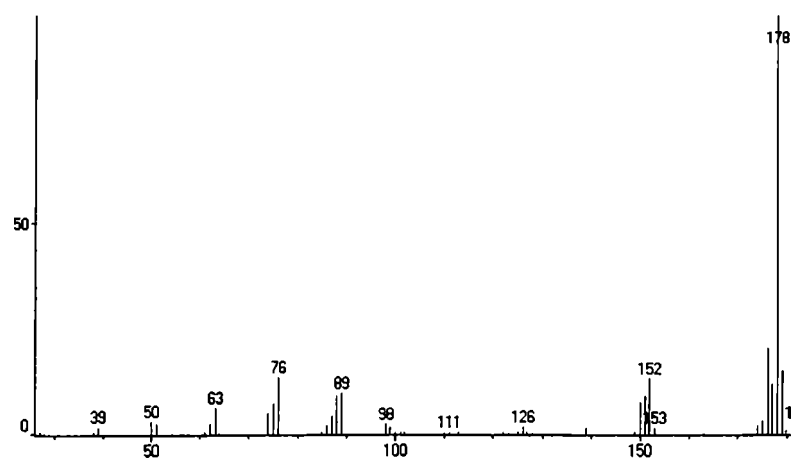




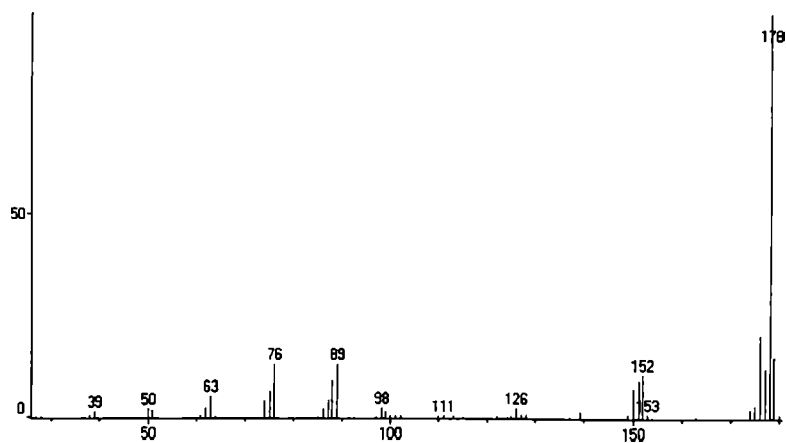
ACENAFTILENO



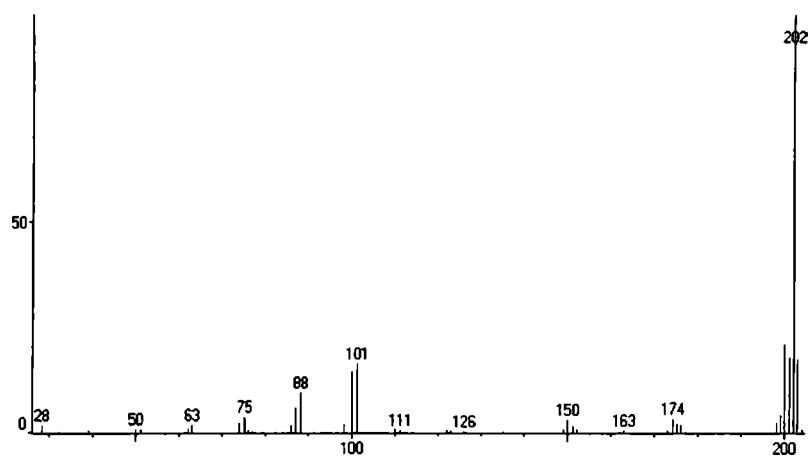
FLUORENO



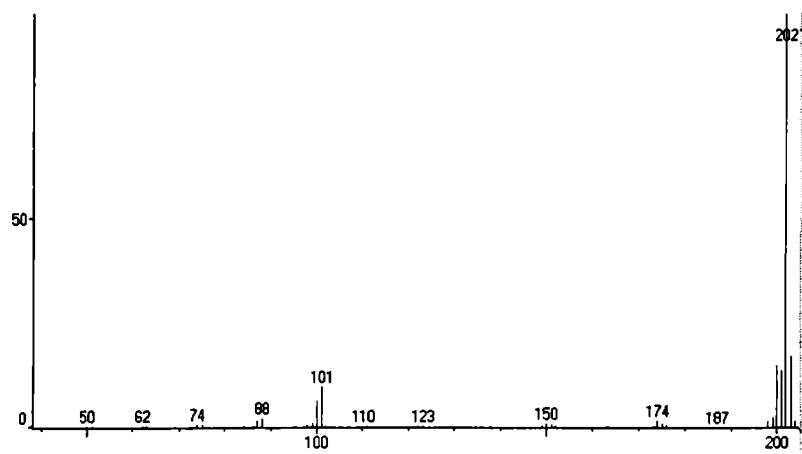
FENANTRENO



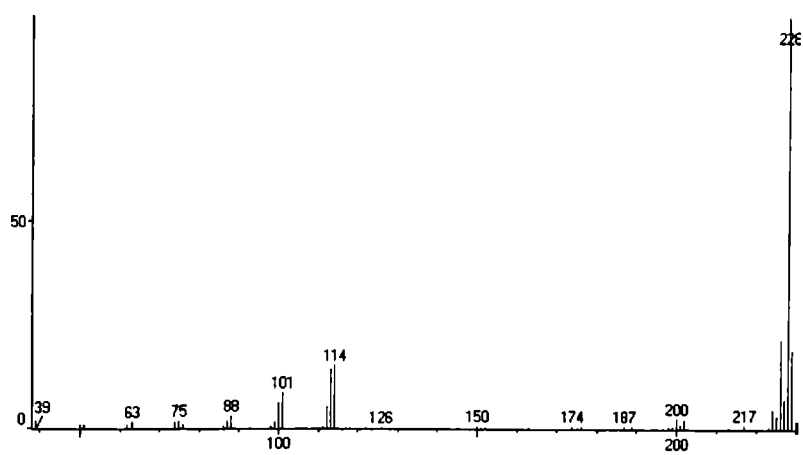
ANTRACENO



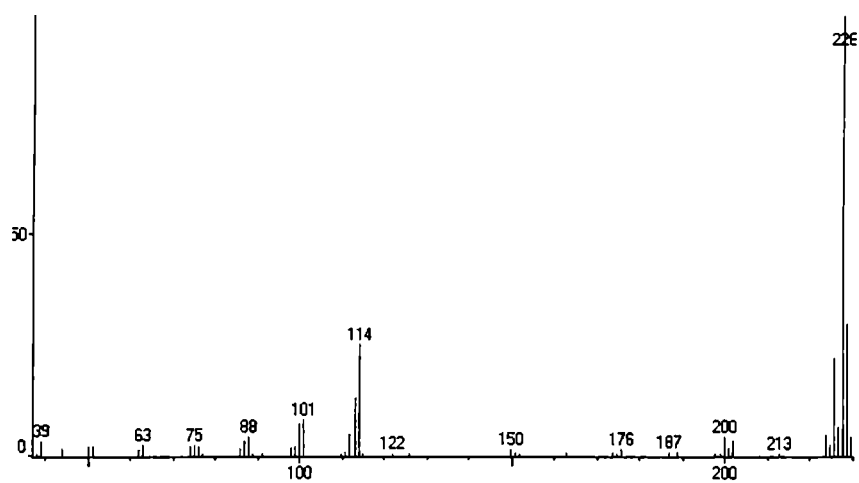
FLUORANTENO



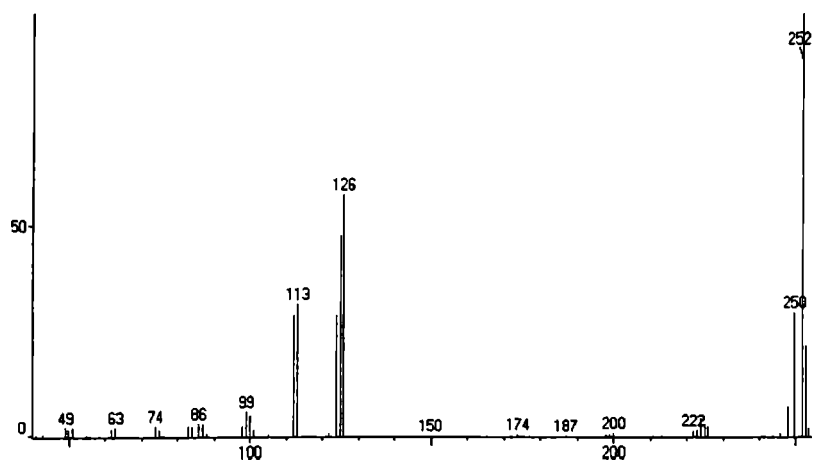
PIRENO



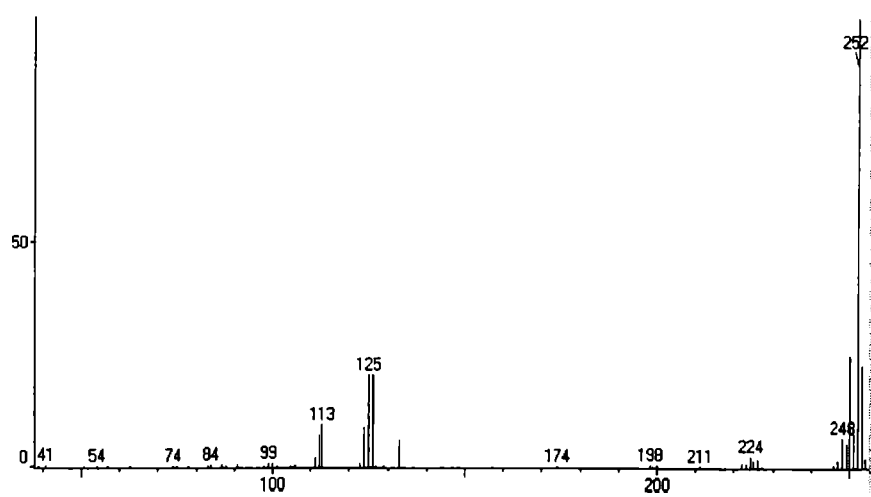
CRISENO



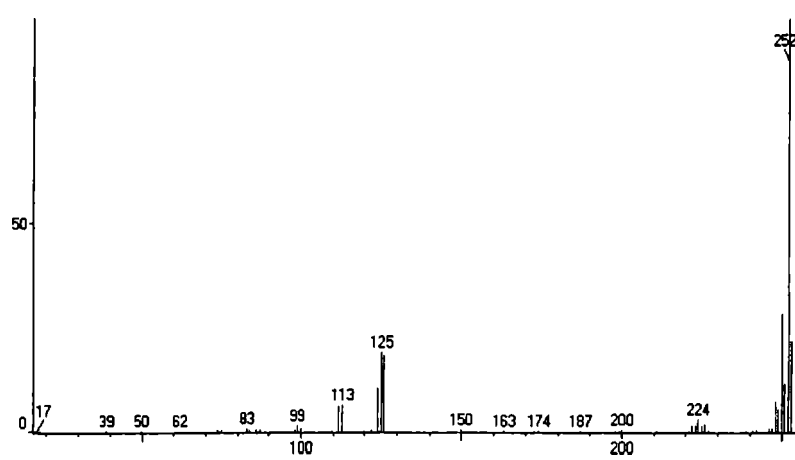
NAFTACENO



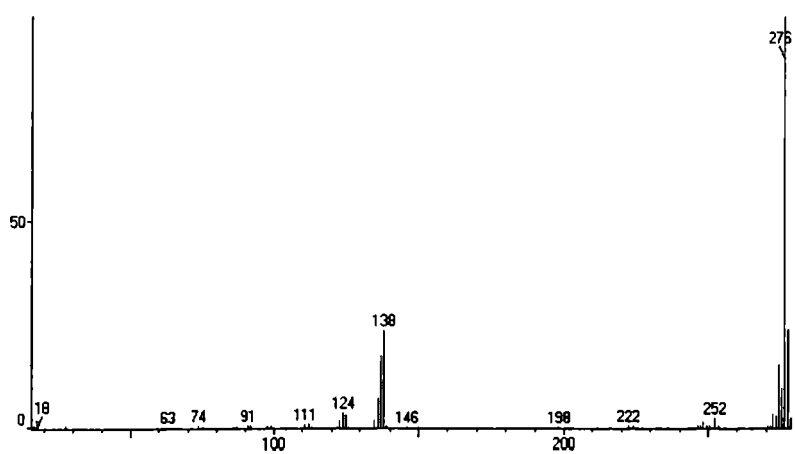
BENZO[a]PIRENO



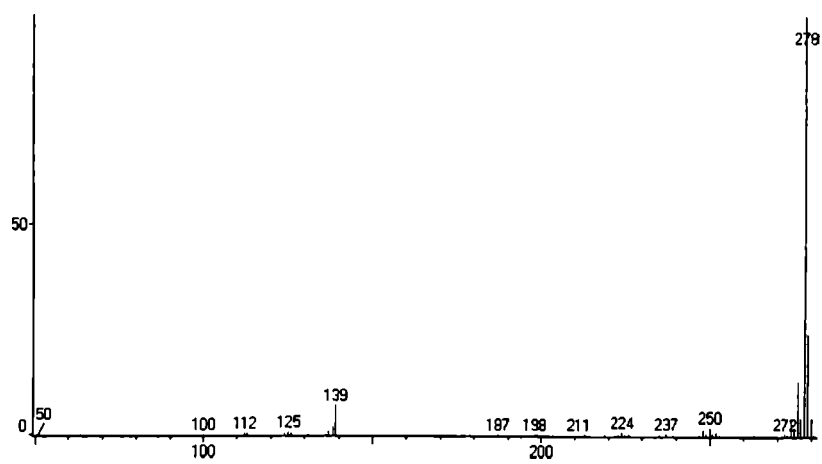
BENZO[e]PIRENO



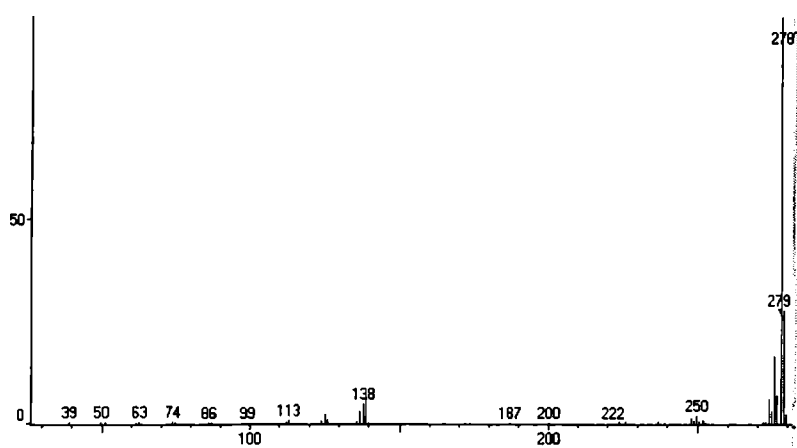
PERILENO



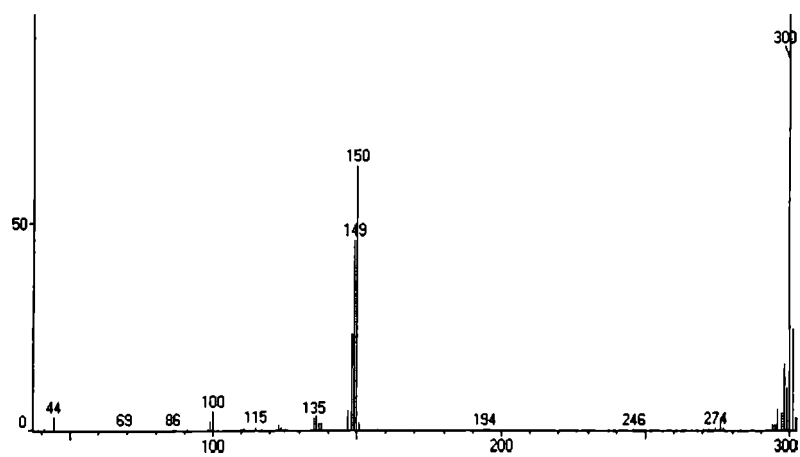
BENZO[ghi]PERILENO



PENTACENO



PENTAFENO



CORONENO

Publicaciones y Premios a los que dio origen parte de los trabajos realizados en esta Tesis

- Ventajas, L (1986 a) Distribución de la concentración de hidrocarburos polinucleados a lo largo del Mar de Weddell. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 320.
- Ventajas, L (1990 a) Contaminación del puerto La Plata. *Agua* n°71, pág 4-6, Back SRL.
- Ventajas, L. (1983) *Bericht der Universität Kiel* (spectrofluorimetric method) (Alemania).
- Ventajas, L. (1986b) Incidencia del aceite derramado sobre la concentración de hidrocarburos polinucleados en agua de mar. *Instituto Antártico Argentino*, Contribucion n° 332.
- Ventajas, L. (1990b) Contaminación por PAH en aguas de pozo del conurbano bonaerense. *Agua* n°71, pág 7-9, Back SRL.
- Ventajas, L. (1990c) Limpiar puertos. *Weekend*, mayo 1990.
- Ventajas, L. (1991a) Contaminación del puerto Buenos Aires. *Agua*, n° 76, pág 22, Back SRL.
- Ventajas, L. (1991b) Hidrocarburos polinucleados en sedimentos y aguas antárticas. *Instituto Antártico Argentino*, contribución n° 387 Instituto Antártico Argentino.
- Ventajas, L. (1991c) Hidrocarburos polinucleados en hielos marinos antárticos. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 384.
- Ventajas, L. (1991d) Relación de los perfiles de concentración de hidrocarburos polinucleados y subsuelo submarino. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 385.
- Ventajas, L. (1991e) Diferencia de difusión entre aguas cálidas y aguas frías. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 386.
- Ventajas, L. (1991f) Hidrocarburos polinucleados en la bahía de Kiel (Alemania) y en la Ría de Bahía Blanca. *Agua* n°74, pág 12-14, Back SRL.
- Ventajas, L. (1992) Contaminación en el puerto de Mar del Plata. *Agua*, n°76, pp 22-25, Back SRL.

Primer Premio otorgado por CAESPO (COMITE ARGENTINO DE EDUCACION PARA LA SALUD DE LA POBLACION al trabajo de investigación sobre hidrocarburos polinucleados titulado : **PELIGROS Y SOLUCIONES EN AIRE Y AGUAS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS POLINUCLEADOS** realizados por el Dr. Arturo A. Vitale y la Lic. Lilia Ventajas, Facultad de Medicina, Universidad de Buenos Aires, 10 de noviembre de 2004.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1990) *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. Atlanta, Georgia, US Department of Health and Human Services, 231 pp (Report No. TP-90-20).
- Ahland, E., Borneff, J., Brune, H., Grimmer, G., Habs, M., Heinrich, U., Hermann, P., Misfeld, J., Mohr, U., Pott, F., Schmähl, D., Thyssen, J. y Timm, J. (1985) Air pollution and cancer. Investigation of hazardous constituents from various emission sources and their carcinogenic impact. *Münch Med Wochenschr* **127**, 218-221.
- Aitio, A. (1974) Different elimination and effect on mixed function oxidase of 20-methylcholanthrene after intragastric and intraperitoneal administration. *Res Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.* **9**, 701-710.
- Alaska Sea Grant College Program (1995) *Prevention, response and oversight five years after the Exxon Valdez oil spill*. Proceedings of an international conference, 23-25 Marzo 1994, Anchorage, Alaska. Report no. 95-02. University of Alaska, Fairbanks, EE.UU.
- Aldrich Chemical Company, Inc. (1992) *Aldrich Structure Index*, Milwaukee, EE.UU.
- Allamandola, L. J., Hudgins, D. M. y Sandford, S. A. (1999). Modeling the Unidentified Infrared Emission with Combinations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Astrophys. J. (Letters)* **511**, L115-L119.
- Allamandola, L. J., Sandford, S. A. y Wopenka, B. (1987). Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon in interplanetary dust particles and meteorites. *Science* **237**, 56-59.
- Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M. y Barker, J. R. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands: Auto exhaust along the Milky Way. *Astrophys. J.* **290**, L25.
- Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M. y Barker, J. R. (1989). Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: the Infrared Emission Bands, the Excitation-Emission Mechanism and the Astrophysical Implications. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **71**, 733.
- American Petroleum Institute: API (1987) *Basic petroleum data book*. Petroleum industry statistics. Washington, D.C. Vol.VII (3).
- Anderson, J. W., Neff, J. M. y Boehm, P. D. (1986) *Sources, fates and effects of aromatic hydrocarbons in the Alaskan marine environment with recommendations for monitoring strategies*. Sequim, Washington, Battelle Pacific Northwest Laboratories, 230 pp (Report No. EPA/600/3-86-018).
- Andersson, K., Levin, J. O. y Nilsson, C. A. (1983) Sampling and analysis of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar sources in the working environment. *Chemosphere*, **12**, 197-207.
- Andjelkovich, D. A., Mathew, R. M., Richardson, R. B. y Levine, R. J. (1990) Mortality of iron foundry workers: I. Overall findings. *J. Occup. Med.*, **32**, 529-540.
- Anziulewicz, J. A., Dick, H. J. y Chiarulli, E. E. (1959) Transplacental naphthalene poisoning. *Am J Obstet Gynecol*, **9**, 519-521.
- Aoyama, T., Gonzalez, F. J. y Gelboin, H. V. (1989) Human cDNA-expressed cytochrome P450 1A2: Mutagen activation and substrate specificity. *Mol. Carcinog.*, **2**, 192-198.
- Armstrong, B., Tremblay, C., Baris, D. y Thériault, G. (1994) Lung cancer mortality and polynuclear aromatic hydrocarbons: A case-cohort study of aluminum production workers in Arvida, Québec, Canada. *Am. J. Epidemiol.*, **139**, 250-262.

- Atkinson, R. y Arey J. (1994) Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Perspect.* **102** (Suppl 4), 117–126.
- Atkinson, R., Arey J., Winer A.M., Zielinska B., Dinoff T.M., Harger W.P. y McElroy P.A. (1988) *A survey of ambient concentrations of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at various locations in California*. Riverside, California, University of California, Statewide Air Pollution Research Center, Mayo, 181 pp. (Report A5-185-32).
- Atkinson, R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. Jr., Kerr J.A. y Troe J. (1992) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry; supplement IV. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 1125–1556.
- Autrup, H. y Harris, C. C. (1983) *Metabolism of chemical carcinogens by human tissues*. En: Harris CC y Autrup H ed. Human carcinogenesis. New York, Academic Press, pp 169-194.
- Baek, S. O., Field R. A., Goldstone M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. y Perry, R. (1991) A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water Air Soil Pollut.*, **60**, 279-300.
- Bagley, S.T., Baumgard K.J., Gratz L.D., Johnson J.H. y Leddy D.G. (1996) *Characterization of fuel and aftertreatment device effects on diesel emissions*. Prepared by the Department of Biological Sciences, Department of Mechanical Engineering and Engineering Mechanics, and Department of Chemistry, Michigan Technological University, Houghton, Michigan, for the Health Effects Institute, Cambridge, Massachusetts (Research Report No. 76).
- Bagley, S.T., Gratz L.D., Johnson J.H. y McDonald J.F. (1998) Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1183–1191.
- Bagley, S.T., Gratz L.D., Leddy D.G. y Johnson J.H. (1993) *Characterization of particle- and vapor-phase organic fraction emissions from a heavy-duty diesel engine equipped with a particle trap and regeneration controls*. Cambridge, Massachusetts, Health Effects Institute, pp. 1–135 (Research Report No. 56).
- Baker, J. E. y Eisenreich, S. J. (1990) Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. *Environ Sci Technol*, **24**: 342-352.
- Bauer, E., Guo, Z., Ueng, Y. F., Bell, L. C., Zeldin, D. y Guengerich, F. P. (1995) Oxidation of benzo[a]pyrene by recombinant human cytochrome P450 enzymes. *Chem. Res. Toxicol.*, **8**, 136-142.
- Bauschlicher, Jr., C. W., Langhoff, S. R., Sandford, S. A. y Hudgins, D. M. (1997). Infrared Spectra of Perdeuterated Naphthalene, Phenanthrene, Chrysene, and Pyrene. *J. Phys. Chem. A* **101**, #13, 2414-2422.
- Beaumont, E. A. y Foster NH (1992) Remote Sensing. #19. *Treatise of Petroleum Geology Reprint Series*. Tulsa, OK, EE.UU.:The American Association of Petroleum Geologists.
- Bellier, P. y Massart, G. (1979) *The Amoco Cadiz oil spill cleanup operations - an overview of the organisation, control and evaluation of the cleanup techniques employed*. Proceedings of the 1979 Oil Spill Conference, 141-146. API Publication No. 4308. American Petroleum Institute, Washington, DC, EE.UU.
- Berger, W. y Anderson, K. (1992) *Modern Petroleum: A Basic Primer of the Industry*. PennWell Publishing: Tulsa, OK, EE.UU.

- Berlincioni, M., Croce, G., Ferri, F., Iacovella, N., La Rocca, C., Lolini, M., Megli, A., Pupp, M., Rizzi, L., Turrio Baldassarri, L. y di Domenico, A. (1995) Priority organic microcontaminants in selected environmental and food matrices. *Fresenius Environ. Bull.* **4**(3), 169-174.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Gillette, J. S., Clemett, S. J. y Zare, R. N. (1999). UV Irradiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ices: Production of Alcohols, Quinones, and Ethers. *Science* **283**, 1135-1138.
- Bhattacharyya, K. K., Brake, P. B., Eltom, S. E., Otto, S. A. y Jefcoate, C. R. (1995) Identification of a rat adrenal cytochrome P450 active in polycyclic hydrocarbon metabolism as rat CYP1B1; demonstration of a unique tissue-specific pattern of hormonal and aryl hydrocarbon receptor-linked regulation. *J. Biol. Chem.*, **270**, 11595-11602.
- Bjorseth, A. y Lunde, G. (1979) Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos Environ*, **13**, 45-53.
- Bjorseth, A. y Olufsen, S. (1983) Long transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. En: Bjorseth, A. ed. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*. New York, Marcel Dekker, pp 507-524.
- Bjorseth, A., y Ramdahl, T. (1985) Sources and emissions of PAH. En: Bjorseth, A. y Ramdahl, T. ed. *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons: Volume 2: Emission sources and recent progress in analytical chemistry*. New York, Marcel Dekker, pp 1-20.
- Bodzek, D. y Janoszka, B. (1995) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in sewage sludges in Upper Silesia, Poland. *Vom Wasser* **84**, 19-33.
- Bodzek, D., Janoszka, B., Dobosz, C., Warzecha, L. y Bodzek, M. (1997) Determination of polycyclic aromatic compounds and heavy metals in sludges from biological sewage treatment plants. *J. Chromatogr.* **774**, 177-192.
- Bos R. P., van Bekkum Y. M. y Scheepers P. T.J. (2000) Biomonitoring of diesel exhaust in exposed workers. En: Anderson D., Karakaya A.E. y Srám R.J. ed. *Human monitoring after environmental and occupational exposure to chemical and physical agents*. Amsterdam, IOS Press, pp. 319-329.
- Boyland, E., Kimura, M. y Sims, P. (1964) Metabolism of polycyclic compounds. 26. The hydroxylation of some aromatic hydrocarbons by the ascorbic acid model hydroxylating system and by rat liver microsomes. *Biochem. J.*, **92**, 631-638.
- Brac, C. (1981) Operation Tanio. *La Nouvelle Revue Maritime*. Julio, **363**, 10-25.
- Bregman, J., Rank, D., Sandford, S. A. y Temi, P. (1993). Spectral Imaging of the 3.3 and 11.3 μm Emission Bands in NGC 1333: Discovery of Spatially Separate Band Emissions. *Astrophys. J.* **410**, 668.
- Broddin, G., Van Vaeck, L. y Van Cauwenberghe, K. (1977) On the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon containing particles from a coke oven emission source. *Atmos Environ*, **11**, 1061-1064.
- Buckley, T. J. y Liroy, P. J. (1992) An examination of the time course from human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons to urinary elimination of 1-hydroxypyrene. *Br. J. Ind. Med*, **49**, 113-124.
- Burbacher, T. M. (1993) Neurotoxic effects of gasoline and gasoline constituents. *Environmental Health Perspectives* **101** (sup 6), 133-141.
- Butlin, H. T. (1892) Cancer of the scrotum in chimney-sweeps and others. *Br. Med. J.*, ii: 66-71.
- Caprino, L. y Togna, G. I. (1998) Potential health effects of gasoline and its constituents: a review of current literature (1990-1997) on toxicological data. *Environmental Health Perspectives* **106** (3), 115-125.

- Carmichael, P. L., Jacob, J., Grimmer, G. y Phillips, D. H. (1990) Analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon content of petrol and diesel engine lubricating oils and determination of DNA adducts in topically treated mice by ^{32}P -postlabelling. *Carcinogenesis*, **11**, 2025-2032.
- Carmichael, P. L., Platt, K. L., Ni She, M., Lecoq, S., Oesch, F., Phillips, D. H. y Grover, P. L. (1993) Evidence for the involvement of a bis-diol-epoxide in the metabolic activation of dibenz [*a,h*]anthracene to DNA-binding species in mouse skin. *Cancer Res*, **53**: 944-948.
- CAS, Cambridge Scientific Abstracts (1994) *CAS 12th Collective Index*. Cambridge.
- Casellas, M., Fernandez, P., Bayona, J. M. y Solanas, A. M. (1995) Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain). *Chemosphere* **30**, 725-740.
- Cavalieri, E. L., Rogan, E. G., Ramakrishna, N. V. S. y Devanesan, P. D. (1993) *Mechanisms of benzo(a)pyrene and 7,12-dimethylbenz(a)anthracene activation*: Qualitative aspects of the stable and depurination DNA adducts obtained from radical cations and diol epoxides. En: Garrigues P y Lamotte M ed. Polycyclic aromatic compounds: Synthesis, properties, analytical measurements, occurrence and biological effects. Bordeaux, Gordon y Breach Science Publishers, pp 725-732.
- Cecinato, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E. y Zagari, M. (1998) PAH and N-PAH in the urban atmosphere of Rome and Milan. *Ann. Chim.* **88**, 369-380.
- Cecinato, A., Mabilia, R. y Marino, F. (2000) Relevant organic components in ambient particulate matter collected at Svalbard Islands (Norway). *Atmos. Environ.* **34**, 5061-5066.
- Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L. y Possanzini, M. (1999) Distribution of *n*-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *J. Chromatogr. A* **846**(1-2), 255-264.
- Center for Ocean Management Studies (1978) *In the wake of the Argo Merchant*. Proceedings of a Symposium, 11-13 Enero 1978. University of Rhode Island, EE.UU.
- Chasseaud, L. F. (1979) The role of glutathione and glutathione S-transferases in the metabolism of chemical carcinogens and other electrophilic agents. *Adv Cancer Res*, **29**, 175-274.
- Chow, J. (2001) Diesel engines: environmental impact and control. *J. Air Waste Manage Assoc.* **51**(9), 1258-1270.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P. y de Castro Vasconcellos, P. (1995) The ubiquitous occurrence of nitro-PAH of photochemical origin in airborne particles. *Ann. Chim.* **85**, 455-469.
- Clapp, R. W. y Coogan, P. F. (1999) Leukemia in petroleum refinery workers: a review of recent studies. *New Solutions* **9**, 375-387.
- COG, Comisión Oceanográfica Gubernamental (1981) Manual sobre la determinación de la contaminación por petróleo. UNESCO.
- Collin, G. y Höke, H. (1991) Naphthalene and hydronaphthalene. En: Elvers, B., Hawkins, S. y Schulz, G. ed. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5a ed., Volumen A17: Weinheim, Verlagsgesellschaft, pp 1-8.
- Collin, G. y Höke, H. (1985) Anthracene. En: Elvers, B., Hawkins, S. y Schulz, G. ed. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5a ed., Volumen A2: Weinheim, Verlagsgesellschaft, pp 343-345.
- Collin, G. y Höke, H. (1985) Anthracene. En: Elvers, B., Hawkins, S. y Schulz, G. ed. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5th ed., Volume A2: Weinheim, Verlagsgesellschaft, pp 343-345.

- Collin, G. y Höke, H. (1991) Naphthalene and hydronaphthalene. En: Elvers, B., Hawkins, S. y Schulz, G. ed. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5th ed., Volume A17: Weinheim, Verlagsgesellschaft, pp 1-8.
- Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeeff, G.V. y Salmon, A.G. (1998) Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **28**, 45-54.
- Conan, G., d'Ozouville L. y Marchand M. (1978). *Amoco Cadiz - preliminary observations of the oil spill impact on the marine environment*. One day session, Amoco Cadiz, Brest, France, 7 Junio 1978. Le Centre National pour l'Exploitation des Oceans, Paris, Francia.
- CONCAWE (1998) *Polycyclic aromatic hydrocarbons in automotive exhaust emissions and fuels*. Bruselas, CONCAWE (98/55).
- Conney, A. H. (1982) Induction of microsomal enzymes by foreign chemicals and carcinogenesis by polycyclic aromatic hydrocarbons: G.H.A. Clowes memorial lecture. *Cancer Res*, **42**, 4875-4917.
- Cooper, C. S., Grover, P. L. y Sims, P. (1983) The metabolism and activation of benzo[a]pyrene. *Drug Metab*, **7**, 295-396.
- Cooper, C. S., Hewer, A., Ribeiro, O., Grover, P. L. y Sims, P. (1980) The enzyme-catalysed conversion of a non-'bay-region' diol-epoxide of benz[a]anthracene into a glutathione conjugate. *FEBS Lett*, **118**, 39-42.
- Costantino, J. P., Remond, C. K. y Bearden, A. (1995) Occupationally related cancer risk among coke oven workers: 30 years of follow-up. *J Occup Environ Med*, **37**, 597-604.
- Couvreur, J. F. y Scherrer P. (2001) *Treatment of waste from the Erika spill*. Proceedings of the International Oil Spill Conference 2001, Tampa, Florida, 26-29 Marzo 2001 (CD ROM). American Petroleum Institute, Washington DC, EE.UU.
- Creasia, D. A., Poggenburg JK Jr y Nettesheim P (1976) Elution of benzo[a]pyrene from carbon particles in the respiratory tract of mice. *J. Environ. Health*, **1**, 967-975.
- Dahl, A. R., Coslett DC, Bond JA y Hesseltine GR (1985) Metabolism of benzo[a]pyrene on the nasal mucosa of Syrian hamsters: Comparison to other extrahepatic tissues and possible role of nasally produced metabolites in carcinogenesis. *J Natl Cancer Inst*, **75**, 135-139.
- Davies, J. M. y Topping, G. (editores) (1997) *The impact of an oil spill in turbulent waters: The Braer*. Proceedings of a symposium held at the Royal Society of Edinburgh, 7-8 Setiembre 1995. Stationery Office, Edinburgh, Gran Bretaña.
- De Wiest, F. (1978) Any factors influencing the dispersion and the transport of heavy hydrocarbons associated with airborne particles. *Atmos. Environ.*, **12**, 1705-1711.
- Dias J. R. (1987) *Handbook of Polycyclic Hydrocarbons*. Elsevier, Amsterdam.
- Dimashki, M., Smith, D. J.,T. y Harrison, R. M. (1996) Urban levels of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-PAH in atmospheric particles sampled from Birmingham, UK and Damascus, Syria. *Polycycl. Aromat. Comp.* **9**, 201-208.
- Dock, L., Waern, F., Martinez, M., Grover, P. L. y Jernstrom, B. (1986) Studies on the further activation of benz[a]pyrene diol epoxides by rat liver microsomes and nuclei. *Chem-Biol Interactions*, **58**, 301-318.
- Du, P., Salama, F. y Loew, G. H. (1993). Theoretical study on the electronic spectra of a polycyclic aromatic hydrocarbon, naphthalene, and its derivatives. *Chem. Phys.* **173**, 421-437.
- Edwards, R. y White, I. (1999) The Sea Empress Oil Spill: Environmental Impact and Recovery (1999). *Proceedings of the International Oil Spill Conference 1999*, 7-12 Marzo 1999, Seattle, EE.UU., 97-102, American Petroleum Institute, Washington DC, EE.UU.

- Eisenhut, W., Friedrich, F. y Reinke, M. (1990) Coking plant environment in West-Germany. *Coke Making Int.*, 1: 74-77.
- Eling, T. E. y Curtis, J. F. (1992) Xenobiotic metabolism by prostaglandin H synthase. *Pharmacol Ther.*, **53**, 261-273.
- Eling, T., Curtis, J., Battista, J. y Marnett, L. J. (1986) Oxidation of (+)-7,8-dihydroxy-7,8-dihydrobenzo[*a*]pyrene by mouse keratinocytes: Evidence for peroxy radical- and monooxygenase-dependent metabolism. *Carcinogenesis*, **12**, 1957-1963.
- Engelbreth-Holm, J. (1941) Acceleration of the development of mammary carcinomas in mice by methylcholanthrene. *Cancer Res.*, **1**, 109-112.
- Environment Canada (1994) Canadian Environmental Protection Act. Priority substances list assessment report: Polycyclic aromatic hydrocarbons. Ottawa, Ministry of Supply and Services, 61 pp.
- Environment Canada (1994) Canadian Environmental Protection Act. *Priority substances list assessment report: Polycyclic aromatic hydrocarbons*. Ottawa, Ministry of Supply and Services, 61 pp.
- Epstein, P. R. y Selber, J., ed. (2002) Oil: A Life Cycle Analysis of its Health and Environmental Impacts. The Center for Health and the Global Environment, Harvard Medical School, Boston, Mass., EE.UU.
- ESGOSS (1994) *The environmental impact of the wreck of the Braer*. Scottish Office, Edinburgh, Gran Bretaña.
- European Aluminium Association, Environment, Health and Safety Secretariat (1990) Polycyclic aromatic hydrocarbons. Oslo, 51 pp (Report of the Working Group on PAH No. ALUM./TEKN.-HYG.UTV No. 80-90).
- European Economic Community (1980) Council Directive 80/778/EEC, of 15 July 1980, relating to the quality of water intended for human consumption. Off J Eur Communities, L229: 11-29.
- Falk, H. L., Kotin, P. y Markul, I. (1958) The disappearance of carcinogens from soot in human lungs. *Cancer*, **11**, 482-489.
- Feilberg, A., Poulsen, M. B., Nielsen, T. y Skow, H. (2001) Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmos. Environ.* **35**, 353-366.
- Fox, M., Lutz, H. J. Gassman, E. y Yoshikawa, S. (1988) Chemical economics handbook (CEH): *Product review for naphthalene*. Menlo Park, California, SRI International, 31 pp.
- Franck, H. G. y Stadelhofer, J. W. (1987) En : *Industrial aromatic chemistry. Raw products, processes, products*. Berlin, Springer-Verlag, pp 308-380 (en alemán).
- Franck, H. G. y Stadelhofer, J. W. (1987) *Industrial aromatic chemistry. Raw products, processes, products*. Berlin, Springer-Verlag, pp 308-380.
- Galt, J. A., Lehr, W. J. y Payton, D. L. (1991) Fate and transport of the Exxon Valdez oil spill. *Environmental Science & Technology* **25** (2) 202-209.
- Ganten, R. H. (1985) *The Tanio spill: A case history illustrating the work of the International Oil Pollution Compensation Fund*. Proceedings of the 1985 Oil Spill Conference, 135-139. API Publication No.4385. American Petroleum Institute, Washington DC, EE.UU.
- Gaydos, R. M. (1981) Naphthalene. En: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 3rd ed. New York, John Wiley y Sons, Volume 15, pp 698-19.
- Gillett, F. C, Forrest, W. J. y Merrill, K. M. (1973) 8-13 micron spectra of NGC 7027, BD +30 3639 and NGC 6572 *Astrophys. J.* **183**, 87.
- González, F. J. y Gelboin, H. V. (1994) Role of human cytochromes P450 in the metabolic activation of chemical carcinogens and toxins. *Drug Metab Rev.*, **26**, 165-183.

- Grasshof, K., Ehrhardt M. y Kremling K. (1983) *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Weinheim, 2da edición; ISBN: 0-89573-070-9.
- Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H. W., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D. y Höke, H. (1989) Hydrocarbons. En: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5a ed. Volumen A13. Weinheim, Verlag Chemie, pp 227-281.
- Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H. W., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D. y Höke, H. (1989) *Hydrocarbons*. En: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5th ed. Volume A13. Weinheim, Verlag Chemie, pp 227-281.
- Grimmer, G. (1983a) Chemistry. En: Grimmer, G. ed. *Environmental carcinogens: Polycyclic aromatic hydrocarbons*. Boca Raton, Florida, CRC Press, pp 27-60.
- Grimmer, G., Brune, H., Dettbarn, G., Jacob, J., Mohtashamipur E, Norpoth K y Wenzel-Hartung R (1991a) Urinary and fecal excretion of phenanthrene and phenanthrols by rats following oral, intraperitoneal, or intrapulmonary application. *Polycyclic Aromat Compd*, **2**, 39-47.
- Grimmer, G., Brune, H., Dettbarn, G., Naujack, K.W., Mohr, U. y Wenzel-Hartung, R. (1988c) Contribution of polycyclic aromatic compounds to the carcinogenicity of sidestream smoke of cigarettes evaluated by implantation into lungs of rats. *Cancer Lett*, **43**, 173-177.
- Grimmer, G., Dettbarn, G., Naujack, K. W. y Jacob, J. (1994) Relationship between inhaled PAH and urinary excretion of phenanthrene, pyrene and benzo[a]pyrene metabolites in coke plant workers. *Polycyclic Aromat Compd*, **5**, 269-277.
- Grimmer, G., Jacob, J. y Naujack, K. W. (1981a) Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from lubricating oils. Inventory by GCGC/MS. PAH in environmental materials, Part 1. *Fresenius Z. Anal. Chem*, **306**, 347-355.
- Grimmer, G., Jacob, J. y Naujack, K. W. (1983) Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils. Inventory by GCGC/MS. PAH in environmental materials, part 3. *Fresenius Z Anal Chem*, **314**, 29-36.
- Grimmer, G., Naujack, K. W. y Dettbarn, G. (1987) Gas chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, aza-arenes, aromatic amines in the particle and vapor phase of mainstream and sidestream smoke of cigarettes. *Toxicol. Lett.*, **35**, 117-124.
- Grose, P. L. y Mattson J.S. (editores) (1977) *The Argo Merchant oil spill: A preliminary scientific report*. Govt Print. Off. [for] Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Washington, DC, EE.UU
- Guengerich, F. P. y Shimada, T. (1991) Oxidation of toxic and carcinogenic chemicals by human cytochrome P-450 enzymes. *Chem Res Toxicol*, **4**, 391-407.
- Guengerich, F. P., Parikh, A., Turesky, R. J. y Josephy, P. D. (1999) Inter-individual differences in the metabolism of environmental toxicants: cytochrome P450 1a2 as a prototype. *Mutat. Res.* **428** (1,2), 115-124.
- Guerin, M. R., Epler, J. L., Griest, W. H., Clark, B. R. y Rao, T. K. (1978) *Polycyclic aromatic hydrocarbons from fossil fuel conversion processes*. En: Jones PW y Freudenthal RI ed. *Carcinogenesis*. Volume 3: Polynuclear aromatic hydrocarbons. New York, Raven Press, pp 21-33.
- Guillen, A. V. (2004) *Prestige and the law: regulations and compensation*. Proceedings of the 17th Annual Conference Oil Pollution 2004. Claims Handling and Cleanup Response, Londres, 15-16 Marzo 2004. Lloyd's List Events, Londres, Gran Bretaña.
- Guzman, L. y Campodonico, I. (1981) Studies after the Metula oil spill in the Straits of Magellan, Chile. En: *Proceedings of the Petromar '80 Conference*, Monaco, 363-376. Graham and Trotman Ltd., Londres, Gran Bretaña.

- Hall, M. y Grover, P. L. (1990) *Polycyclic aromatic hydrocarbons: Metabolism, activation and tumour initiation*. En: Cooper, C. S. y Grover, P. L. ed. Handbook of experimental pharmacology. Berlin, Springer-Verlag, Volume 94/I, pp 327-372.
- Hall, M., Forrester, L. M., Parker, D. K., Grover, P. L. y Wolf, C. R. (1989) Relative contribution of various forms of cytochrome P450 to the metabolism of benzo[a]pyrene by human liver microsomes. *Carcinogenesis*, **10**, 1815-1821.
- Hannigan, M., Cass, G., Penman, B., Crespi, C., Lafleur, A., Busby, W., Thilly, W. y Simoneit, B. T. (1998) Bioassay-directed chemical analysis of Los Angeles airborne particulate matter using a human cell mutagenicity assay. *Environ. Sci. Technol.* **32** (22), 3502-3514.
- Harvey, R. G. (1997) *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Wiley, VCH: New York. 667 pag. ISBN 0-471-18608-2.
- Health Effects Institute (1995) *Executive summary 1995: Diesel exhaust: Critical analysis of emissions, exposure, and health effects*. Boston, Massachusetts, Health Effects Institute (www.healtheffects.org).
- Hecht, S. S., Amin, S., Lin, J-M., Rivenson, A., Kurtzke, C. y El-Bayoumy, K. (1995) Short communication. Mammary carcinogenicity in female CD rats of a diol epoxide metabolite of fluoranthene, a commonly occurring environmental pollutant. *Carcinogenesis*, **16**, 1433-1435.
- Heidelberger, C. y Weiss, S. M. (1951) The distribution of radioactivity in mice following administration of 3,4-benzpyrene-5-C¹⁴ and 1,2,5,6-dibenzanthracene-9,10-C¹⁴. *Cancer Res*, **11**, 885-891.
- Henry, M. C. y Kaufman, D. G. (1973) Clearance of benzo[a]pyrene from hamster lungs after administration on coated particles. *J Natl Cancer Inst*, **51**, 1961-1964.
- Herlan, A. (1982) Content of polycyclic aromatics in middle distillates. *Zentralbl. Bakteriol. Hyg. I. Abt. Orig. B*, **176**, 249-268.
- Hites, R. A. y Simonsick Jr. W. J. (1987) *Calculated Molecular Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Elsevier, Amsterdam.
- Hodgeson, J. W. (1990 a) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Liquid-Liquid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection. EPA Method 550.
- Hodgeson, J. W. (1990) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Liquid-Solid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection. EPA Method 550.1.
- Hoff, R. M. y Chan, K. W. (1987) Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air along the Niagara River. *Environ Sci Technol*, **21**, 556-561.
- Honkakoski, P. y Lang, M. A. (1989) Mouse liver phenobarbital-inducible P450 system: Purification, characterization, and differential inducibility of four cytochrome P450 isozymes from the D2 mouse. *Arch Biochem Biophys*, **273**, 42-57.
- Hudgins, D. M. y Sandford, S. A. (1998a). Infrared Spectroscopy of Matrix-Isolated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 1. PAHs Containing 2 to 4 Rings. *J. Phys. Chem.* **102**, 329-343.
- Hudgins, D. M. y Sandford, S. A. (1998b). Infrared Spectroscopy of Matrix-Isolated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 2. PAHs Containing 5 or More Rings. *J. Phys. Chem.* **102**, 344-352.
- Hudgins, D. M. y Sandford, S. A. (1998c). Infrared Spectroscopy of Matrix-Isolated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 3. Fluoranthene and the Benzofluoranthenes. *J. Phys. Chem.* **102**, 353-360.

- Hudgins, D. M., Sandford, S. A. y Allamandola, L. J. (1994). Infrared Spectroscopy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations I: Matrix-Isolated Naphthalene and Perdeuterated Naphthalene. *J. Phys. Chem.* **98**, 4243-4253.
- Huggins, C., Morii, S. y Grand, L. C. (1961) Mammary cancer induced by a single dose of polynuclear hydrocarbons: Routes of administration. *Ann Surg*, **154**, 315-318.
- Hughes, M. F., Chamulitrat W, Mason RP y Eling TE (1989) Epoxidation of 7,8-dihydroxy-7,8-dihydrobenzo[*a*]pyrene via a hydroperoxide-dependent mechanism catalyzed by lipoxygenases. *Carcinogenesis*, **10**, 2075-2080.
- IARC (1973) *Certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, p 178 (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, Volumen 13).
- IARC (1983) *Polynuclear aromatic compounds. Part 1: Chemical, environmental and experimental data*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 477 pp (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volumen 32).
- IARC (1983) *Polynuclear aromatic compounds. Part 1: Chemical, environmental and experimental data*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 477 pp (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 32).
- IARC (1984 a) *Polynuclear aromatic hydrocarbons. Part 2: Carbon blacks, mineral oils (lubricant base oils and derived products) and some nitroarenes*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 365 pp (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volumen 33).
- IARC (1984a) *Polynuclear aromatic hydrocarbons. Part 2: Carbon blacks, mineral oils (lubricant base oils and derived products) and some nitroarenes*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 365 pp (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 33).
- IARC (1985) *Polynuclear aromatic compounds. Part 4: Bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 271 pp (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 35).
- IARC (1985) *Polynuclear aromatic compounds. Part 4: Bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 271 pp (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 35).
- IARC (1986) *Tobacco smoking*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 139 pp (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 38).
- IARC (1987) *Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 403 pp (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Supplement 7).
- IARC (1989a) *Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 322 pp (IARC) *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, Volumen 46).
- IARC (1989b) *Occupational exposures in petroleum refining: Crude oil and major petroleum fuels*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 283 pp (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, Volume 45).

- Ilnitsk, A. P., Mischenko, V. S. y Shabad, L. M. (1977) New data on volcanoes as natural sources of carcinogenic substances. *Cancer Lett*, **3** 227-230.
- Ingram, A. J., Lee, R. y Phillips, J. C. (1995) Factors affecting the bioavailability of benzo(a)pyrene from oils in mouse skin: Oil viscosity, grooming, activity and its prevention. *J. Appl. Toxicol*, **15**, 175-182.
- International Agency for Research on Cancer: IARC (1984) *Polynuclear aromatic compounds, Part 2: Carbon blacks, mineral oils and some nitroarenes*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 245 pp. (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 33).
- International Agency for Research on Cancer: IARC (1987) *Overall evaluations in carcinogenicity: An updating of IARC monographs*, volúmenes 1-42. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 440 pp. (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7).
- IUPAC (1997) *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry*. Blackwell Scientific Publications, Londres, UK.
- Jacob, J., Brune, H., Grimmer, G., Heinrich, U., Mohtashampur, E., Norpoth, K., Pott, F. y Wenzel-Hartung, R. (1990b) Urinary and faecal excretion of metabolites after various modes of administration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to rats. En: Seemayer NH y Hadnagy W ed. Environmental hygiene II. Berlin, Springer-Verlag, pp 87-90.
- Jacob, J., Doehmer, J., Grimmer, G., Soballa, V., Raab, G., Seidel, A. y Greim, H. (1996) Metabolism of phenanthrene, benz[a]anthracene, benzo[a]pyrene and benzo[c]-phenanthrene by eight cDNA-expressed human and rat cytochromes P450. *Polycyclic. Aromat. Compd.* **10**, 1-9.
- Jacob, J., Grimmer, G., Mohr, U., Emura, M., Riebe-Imre, M. y Raab, G. (1992) The metabolism of chrysene and benzo[a]pyrene in hamster, rat and human lung cells in culture. En: Seemeyer NH y Hadnagy W ed. Environmental hygiene III. Berlin, Springer-Verlag, pp 87-90.
- Janini, G. M., Muschik, G. M., Schroer, J. A. y Zielinski Jr., W. L. (1976) Gas-liquid chromatographic evaluation and gas-chromatography/mass spectrometric application of new high-temperature liquid crystal stationary phases for polycyclic aromatic hydrocarbon separations. *Anal. Chem.* **48**, 1879-1883.
- Jernström, B. y Gräslund, A. (1994) Covalent binding of benzo[a]pyrene 7,8-dihydrodiol 9,10-epoxides to DNA: Molecular structures, induced mutations and biological consequences. *Biophys Chem*, **49**, 185-199.
- Ji, C. y Marnett, L. J. (1992) Oxygen radical-dependent epoxidation of (7 S,8 S)-dihydroxy-7,8-dihydrobenzo[a]pyrene in mouse skin *in vivo*. *J Biol Chem*, **267**, 17842-17848.
- Joblin, C., Salama, F. y Allamandola, L. J. (1995). Photoinduced Fluorescence from the Perylene Cation Isolated in Ne and Ar Matrices. *J. Chem. Phys.* **102**, 9743-9745.
- Joblin, C., Salama, F. y Allamandola, L. J. (1999). Absorption and emission spectroscopy of perylene (C₂₀H₁₂) isolated in Ne, Ar, and N₂ matrices. *J. Chem. Phys.* **110**, 7287-7297.
- Kakimoto, H., Yokoe, H., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Murahashi, M., Akutsu, K., Toriba, A., Kizu, R. y Hayakawa, K. (2001) Considerations of atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitropolycyclic aromatic hydrocarbons and inorganic pollutants based on their interrelationships. *J. Health Sci.* **47** (4), 385-393.
- Kao, J., Patterson, F. K. y Hall, J. (1985) Skin penetration and metabolism of topically applied chemicals in six mammalian species, including man: An *in vitro* study with benzo[a]pyrene and testosterone. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **81**, 502-516.

- Karcher W., Devillers J., Garrigues P. y Jacob J. ed. (1991) *Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds: including information on aquatic toxicity, occurrence and biological activity*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- Kawamura, Y., Kamata, E., Ogawa, Y., Kaneko, T., Uchiyama, S. y Saito, Y. (1988) The effect of various foods on the intestinal absorption of benzo(a)pyrene in rats. *J. Food. Hyg. Soc. Jpn.*, **29**, 21-25.
- Kayser, K., Kunst, S., Fehr, G. y Voermanek, H. (2003) Controlling a combined lagoon/reed bed system using the oxidation-reduction potential (ORP). *Water Science & Technology* **48** (5), 167-174.
- Kelman, B. J. y Springer, D. L. (1982) Movements of benzo[a]pyrene across the hemochorial placenta of the guinea pig (41307). *Proc Soc Exp Biol Med*, **169**, 58-62.
- Ketterer, B., Harris, J., Talaska, G., Meyer, D., Pemble, S., Taylor, J., Lang, N. y Kadlubar, F. (1992) The human glutathione S-transferase supergene family, its polymorphism, and its effects on susceptibility to lung cancer. *Environ. Health Perspect.* **98**, 87-94.
- Klassert, A. (1993) *Demonstration plant for adsorptive purification of waste water from basic chemical industry*. Berlin, Ministry of Environment, 93 pp (Report No. UBA 20441-5/2).
- Klöpffer, W., Rippen, G. y Frische, R. (1982) Physicochemical properties as useful tools for predicting the environmental fate of organic chemicals. *Ecotoxicol Environ Saf*, **6** 294-301.
- Kotin, P., Falk, H. L. y Busser, R. (1959) Distribution, retention, and elimination of C¹⁴-3,4-benzpyrene after administration to mice and rats. *J. Natl. Cancer. Inst.*, **23**, 541-555.
- Ladics, G. S., Kawabata, T. T., Munson, A. E. y White, K. L. Jr. (1992a) Generation of 7,8-dihydroxy-9,10-epoxy-7,8,9,10-tetrahydrobenzo[a]pyrene by murine splenic macrophages. *Toxicol Appl Pharmacol*, **115**, 72-79.
- Ladics, G. S., Kawabata, T. T., Munson, A. E. y White, K. L. Jr. (1992b) Metabolism of benzo[a]pyrene by murine splenic cell types. *Toxicol Appl Pharmacol*, **116**, 248-257.
- Lane, D. A. (1989) The fate of polycyclic aromatic compounds in the atmosphere and during sampling. En: Vo-Dinh T ed. *Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds*. New York, John Wiley y Sons, pp 31-58.
- Langhoff, S. R., Bauschlicher, Jr., C. W., Hudgins, D. M., Sandford, S. A. y Allamandola, L. J. (1998). Infrared spectra of substituted polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **102**, 1632-1646.
- Laruelle, F. y Kerambrun L. (2001) *Erika oil spill: some innovations in the French shoreline response and beach cleanup methods*. Proceedings of the twenty-fourth Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP) technical seminar (including 18th TSOCS and 3rd PHYTO), Edmonton, Canadá, 12-14 Junio 2001, 671-678. Environment Canada, Ottawa, Canadá.
- Le Drean-Quenec'hdu, S., Jacques, J-P. y Lamy, A. (2001) *The Erika oil spill: The bird rescue response*. Proceedings of the International Oil Spill Conference 2001, Tampa, Florida, 26-29 Marzo 2001 (CD ROM). American Petroleum Institute, Washington DC, EE.UU.
- Le Guerroue, P., Poupon, E., Merlin, F.X. y Cariou, G. (2003) *Recovery of sunken and buried oil in coastal water during the Erika spill*. Proceedings of the International Oil Spill Conference 2003, Vancouver, Canadá, 6-11 Abril 2003 (CD ROM). American Petroleum Institute, Washington DC, EE.UU.
- Leach, J. M., Otson, R. y Armstrong, V. (1987) Airborne contaminants in two small Canadian coal liquefaction pilot plants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **48**, 693-697.

- Lecoq, S., Ni She, M., Hewer, A., Grover, P. L., Platt, K. L., Oesch, F. y Phillips, D. H. (1991) The metabolic activation of dibenz [*a,h*]anthracene in mouse skin examined by ³²P-postlabelling: Minor contribution of the 3,4-diol 1,2-oxides to DNA binding. *Carcinogenesis*, **12**, 1079-1083.
- Lecoq, S., Pfau, W., Grover, P. L. y Phillips, D. H. (1992) HPLC separation of ³²P-postlabelled DNA adducts formed from dibenz [*a,h*]anthracene in skin. *Chem-Biol. Interactions*, **85**, 173-185.
- Lee M. L., Novotny M. y Bartle K.D. (1981) *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*. Academic Press, New York.
- Levi, A. (1980) Spectrofluorimetric analysis. *Marine pollution Bulletin* n° 549, pp 39/42.
- Levi, A. (1981) Polynuclear hydrocarbons in sediments. *Marine Pollution Bulletin* n°550, pp 50-62.
- Lewis, R. J. Sr (1992) *Sax's dangerous properties of industrial materials*, 8th ed. New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1245 pp.
- Lide, D. R. ed. (1991) *CRC handbook of chemistry and physics*, 72nd ed. Boca Raton, Florida, CRC Press, pp 22-35.
- Loening, K., Merritt, J., Later, D.W. y Wright, W. (1990) *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Nomenclature Guide*. Primera edición; 96 págs. Battelle Press, Columbus, OH, EE.UU.; ISBN 0-935470-59-X.
- Lorenzo, F. A. (2004) *Clean-up, including some innovative solutions*. Proceedings of the 17th Annual Conference Oil Pollution 2004. Claims Handling and Clean-up Response, Londres, 15-16 Marzo 2004. Lloyd's List Events, Londres, Gran Bretaña.
- Loughlin, T. R. (editor) (1994) *Marine mammals and the Exxon Valdez*. Academic Press Inc, San Diego, EE.UU.
- Low, L. K. y Castagnoly, N. Jr. (1980) En: *Burger's Medicinal Chemistry*, 4a. ed.; Wolff, M. E., ed.; Wiley: New York, Parte I, Capítulo 3, p 107.
- Lunde, G. (1976) Long-range aerial transmission of organic micropollutants. *Ambio*, **5**: 207-208.
- Lutz, W. K. y Schlatter, J. (1992) Chemical carcinogens and overnutrition in diet-related cancer. *Carcinogenesis*, **13**, 2211-2216.
- Mackay, D. y Shiu, W. Y. (1981) A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J Phys Chem Ref Data*, **10**, 1175-1199.
- Madhavan, N. D. y Naidu, K. A. (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons in placenta, maternal blood, umbilical cord blood and milk of Indian women. *Hum Exp Toxicol*, **14**, 503-506.
- Mallet, W. G., Mosebrook, D. R. y Trush, M. A. (1991) Activation of (±)- *trans*-7,8-dihydroxy-7,8-dihydrobenzo[*a*]pyrene to diolepoxides by human polymorphonuclear leukocytes or myeloperoxidase. *Carcinogenesis*, **12**, 521-524.
- Marine Pollution Control Unit (1993) *The Braer Incident, Shetland Islands, January 1993*. HMSO, Londres, Gran Bretaña.
- Marine Pollution Control Unit, MPCU (1996) *The Sea Empress incident*. A report by the Marine Pollution Control Unit, Diciembre 1996. The Coastguard Agency, Southampton, Gran Bretaña.
- Marino, D. J. G., Peruzzo, P.J. , Castro, E. A. y Toropov, A. A. (2002) QSAR Carcinogenic study of methylated polycyclic aromatic hydrocarbons based on topological descriptors derived from distance matrices and correlation weights of local graph invariants. *Internet Electron. J. Mol. Des.* **1** (3), 115-133. <http://www.biochempress.com>, y referencias bibliográficas allí citadas.
- Marshall, M. V., McLemore, T. L., Martin, R. R., Jenkins, W. T., Snodgrass, D. R., Corson, M. A., Arnott, M. S., Wray, N. P. y Griffin, A. C. (1979) Patterns of benzo[*a*]pyrene

- metabolism in normal human pulmonary alveolar macrophages. *Cancer. Lett.*, **8**, 103-109.
- McKillop, A., Hunt, J. D. (1986) *Organic Synthesis by Oxidation with metal compounds*. W. J. Mijs. Capítulo 13. Ed. Plenum .
- McVeety, B. D. y Hites, R. A. (1988) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmos Environ*, **22**, 511-536.
- Menichini, E. (1992b) Opinion adopted by the Italian National Advisory Toxicological Committee on polycyclic aromatic hydrocarbons. Rome, Istituto Superiore di Sanità, 69 pp (Serie Relazioni 92/4).
- Menichini, E., Bonanni, L. y Merli, F. (1990) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mineral oils and oil aerosols in glass manufacturing. *Toxicol. Environ. Chem.*, **28** 37-51.
- Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water Supplement I (EPA/600/4-90/020), National Technical Information Service (NTIS).
- Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water Supplement I (EPA/600/4-90/020), National Technical Information Service (NTIS).
- Mitchell, C. E. (1982) Distribution and retention of benzo[a]pyrene in rats after inhalation. *Toxicol Lett*, **11**, 35-42
- Mitchelmore, C. L. y Chipman, J. K. (1998) Detection of DNA strand breaks in brown trout (*Salmo trutta*) hepatocytes and blood cells using the single cell gel electrophoresis (comet) assay. *Aquat. Toxicol.* **41**(1-2), 161-182.
- Mitchelmore, C. L., Birmelin, C., Chipman, J. K. y Livingstone, D. R. (1998b) Evidence for cytochrome P-450 catalysis and free radical involvement in the production of DNA strand breaks by benzo[a]pyrene and nitroaromatics in mussel (*Mytilus edulis* L.) digestive gland cells. *Aquat. Toxicol.* **41**(3), 193-212.
- Mitchelmore, C. L., Birmelin, C., Livingstone, D. R. y Chipman, J. K. (1998a) Detection of DNA strand breaks in isolated mussel (*Mytilus edulis* L.) digestive gland cells using the "comet" assay. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **41**(1), 51-58.
- Moldan, A. G. S. (1985) Some aspects of the Castillo de Bellver oil spill. *Marine Pollution Bulletin* **16** (3) 97-102.
- Morrison, V. M. , Burnett, A. K. y Craft, J. A. (1991a) Metabolism of 7,12-dimethylbenz[a]anthracene in hepatic microsomal membranes from rats treated with isoenzyme-selective inducers of cytochromes P450. *Biochem Pharmacol.* **41**, 1505-1512.
- Morrison, V. M. , Burnett, A.K., Forrester, L.M., Wolf, C.R. y Craft, J. A. (1991b) The contribution of specific cytochromes P450 in the metabolism of 7,12-dimethylbenz[a]anthracene in rat and human liver microsomal membranes. *Chem-Biol Interactions*, **79**, 179-196.
- Moulin, J. J., Wild, P., Mantout B., Fournier-Betz, M., Mur, J. M, y Smagghe, G. (1993) Mortality from lung cancer and cardiovascular diseases among stainless-steel producing workers. *Cancer Causes Control*, **4**, 75-81.
- Mumford, J. L., Chapman, R. S., Harris, D. B., He, X. Z., Cao, S. R., Xian, Y. L. y Li, X. M. (1987b) Lung cancer and indoor air exposure to unvented coal and wood combustion emission in Xuan Wie, China. En: Seifert, B., Esdom, H., Fischer, M., Rüden, H. y Wegner, J. ed. *Indoor Air '87*, Volume 3: Developing countries, guaranteeing adequate indoor air quality, control measures, ventilation effectiveness, thermal climate and comfort, policy and strategies. Berlin, Institute for Water, Soil and Air Hygiene, pp 8-14.

- Mumford, J. L., He, X.Z., Chapman, R. S., Cao, S. R., Harris, D. B., Li, X. M., Xian, Y.L., Jiang, W.Z., Xu, C. W., Chuang, J. C., Wilson, W. E. y Cooke, M. (1987a) Lung cancer and indoor air pollution in Xuan Wei, China. *Science*, **235**, 217-235.
- Mumford, J. L., Li, X., Hu, F., Lu X. B. y Chuang, J. C. (1995) Human exposure and dosimetry of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine from Xuan Wei, China, with high lung cancer mortality associated with exposure to unvented coal smoke. *Carcinogenesis*, **16**, 3031-3036.
- Murray, J. J., Pottie, R. F. y Pupp, C. (1974) The vapor pressures and enthalpies of sublimation of five polycyclic aromatic hydrocarbons. *Can. J. Chem.*, **52**, 557-563.
- Naeem, S., Chapin III, F.S., Constanza, R., Ehrlich, P. R., Golley, F.B., Hooper, D. U., Lawton, J. H., O'Neill, R. V., Mooney, H.A., Sala, O. E., Symstad, A. J. y Tilman, D. (1997) *Biodiversity and ecosystem function in maintaining natural life support processes*. Issues in ecology, issue no. 4, Washington, DC: The Ecological Society of America.
- Nagel, D. L., Stenbäck, F., Clayson, D. B. y Wallcave, L. (1976) Intratracheal installation studies with 7 *H*-dibenzo[*c,g*]carbazole in Syrian hamster. *J. Natl. Cancer. Inst.*, **57**, 119-123.
- Nardini, B., Granella, M. y Clonfero, E. (1994) Mutagens in indoor air particulate. *Mutat. Res.* **322**, 193-202.
- National Institute for Occupational Health and Safety and Occupational Safety and Health Administration (1981) Occupational health guideline for coal tar pitch volatiles. En: Mackison, F. W., Stricoff, R. S. y Partridge, L. J. Jr. ed. *Occupational health guidelines for chemical hazards*. Cambridge, Massachusetts, 30 pp [DHHS (NIOSH) Publication No. 81-123; US NTIS PB83-154609, Part 1 of 3].
- National Research Council Canada (1983) *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: formation, sources, fate and effects on aquatic biota*. Ottawa, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, pp 32-33 (Report NRCC No. 18981).
- Nebert, D. W. (1980) Pharmacogenetics: An approach to understanding chemical and biological aspects of cancer. *J. Natl. Cancer. Inst.*, **6**, 1279-1290.
- Neff, J. M., Sauer, T. C. y Hart, A. (2001) Monitoring Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Bioavailability Near Offshore Oil Wells. Págs 160-180 En: B.M. Greenberg, R.N. Hull, M.H. Roberts Jr. y R.W. Gensemer, Eds., *Environmental Toxicology and Risk Assessment: Science, Policy and Standardization - Implications for Environmental Decisions (Décimo Volumen)*, ASTM STP 1403, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Neff, J. M., McKelvie, S. y Ayers, R. C. Jr. (2000) Environmental Impacts of Synthetic Based Drilling Fluids. MMS OCS Study 2000-064. U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA. 119 pp.
- Neff, J. M. (2002) *Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 452 pp
- Neff, J. M. y Sauer, T. C. Jr. (1996b) *An ecological risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons in produced water discharges to the western Gulf of Mexico*. Págs 163-176 En: M. Reed y S. Johnson, Eds., *Produced Water 2: Environmental Issues and Mitigation Technologies*. Plenum Press, NY.
- Neff, J. M., Anderson, J. W., Cox, B. A., Laughlin, R. B. Jr, Rossi, S. S. y Tatem, H. E. (1976) Effects of petroleum on survival, respiration and growth of marine animals. *Sources, Fates, and Sinks of hydrocarbons in the aquatic environment*. American Institute of Biological Sciences, Arlington, VA, pp 515-539.

- Neff, J. M. (1979) *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: Sources, fates and biological effects*. London, Applied Science Publishers, 262 pp.
- Neff, J. M. (1979) *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: Sources, fates and biological effects*. London, Applied Science Publishers, 262 pp.
- Neff, J. M. (1979) *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Sources, Fates, and Biological Effects*. Applied Science Publishers.
- Neff, J. M. y Sauer T. C. Jr. (1996a) Aromatic hydrocarbons in produced water: bioaccumulation and trophic transfer in marine food webs. Págs 355-366 En: M. Reed y S. Johnson, Eds., *Produced Water 2: Environmental Issues and Mitigation Technologies*. Plenum Press, NY.
- Negishi, M., Swan, D. C., Enquist, L. W. y Nebert, D. W. (1981) Isolation and characterization of a cloned DNA sequence associated with the murine *Ah* locus and a 3-methylcholanthrene-induced form of cytochrome P450. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **78**, 800-801.
- Nelson, D. R., Kamataki, T., Waxman, D. J., Guengerich, F. P., Estabrook, R. W., Feyereisen, R., Gonzalez, F. J., Coon, M. J., Gunsalus, I. C., Gotoh, O., Okuda, K. y Nebert, W. (1993) The P450 superfamily: Update on new sequences, gene mapping, accession numbers, early trivial names of enzymes, and nomenclature. *DNA Cell Biol*, **12**, 1-51.
- Nelson, S. D. (1980) En: *Burger's Medicinal Chemistry*, 4a. ed.; Wolff, M. E., ed.; Wiley: New York, Parte I, Capítulo 4, p 227.
- Nesnow, S., Ross, J., Beck, S., Lasley, J., Nelson, G., Lamberg, G., Platt, K. L. y Agarwal, S. C. (1994) Morphological transformation and DNA adduct formation by dibenz [*a,h*]-anthracene and its metabolites in C3H10T1/2Cl8 cells. *Carcinogenesis*, **15**, 2225-2231.
- Neubert, D. y Tapken, S. (1988) Transfer of benzo(*a*)pyrene into mouse embryos and fetuses. *Arch. Toxicol.*, **62**, 236-239.
- Nichols, D. G., Gangwal, S. K. y Sparacino, C. M. (1981) *Analysis and assessment of PAH from coal composition and gasification*. En: Cooke, M. y Dennis, A. J. ed. *Polynuclear aromatic hydrocarbons: Chemical analysis and biological fate*. Columbus, Ohio, Battelle Press, 397-406.
- Niederer, M. (1998) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and substitutes (nitro-, oxy-PAHs) in urban soil and airborne particulate by GC-MS and NCI-MS/MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **5**(4), 209-216.
- Nielsen, T., Siigur K., Helweg C., Jorgensen O., Hansen P.E. y Kirso U. (1997) Sorption of polycyclic aromatic compounds to humic acid as studied by high-performance liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1102-1108.
- Nishioka, M., Chang, H. C. y Lee, M. L. (1986) Structural characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon isomers in coal tars and combustion products. *Environ Sci Technol*, **20** 1023-1027.
- NOAA (1978) *The Amoco Cadiz oil spill: A preliminary scientific report*. A National Oceanic and Atmospheric Administration and Environmental Protection Agency special report, Washington DC, EE.UU.
- Nomenclature of Organic Chemistry* (1979) 1979 Edition. Pergamon Press, Oxford, UK, pp. 20-31.
- Oesch, F. (1973) Mammalian epoxide hydrases: inducible enzymes catalysing the inactivation of carcinogenic and cytotoxic metabolites derived from aromatic and olefinic compounds. *Xenobiotica*, **3**, 305-340.
- Office of Environmental Health Hazard Assessment (1994) *Part B. Health assessment*. En: *Benzo[a]pyrene as a toxic air contaminant*. Sacramento, California, California

- Environmental Protection Agency, Air Resources Board, Office of Environmental Health Hazard Assessment.
- Osborn, J. F., Santhanam, S., Davidson, C. I., Flotard, R. D. y Stetter, J. R. (1984) Characterization of airborne trace metal and trace organic species from coal gasification. *Environ Monit Assess*, **4**, 317-333.
- Oudot, J. , Fusey, P., Van Praet, M., Feral, J. P. y Gaill, F. (1981) Hydrocarbon weathering in seashore invertebrates and sediments over a two-year period following the Amoco Cadiz oil spill: influence of microbial metabolism. *Environmental Pollution (Series A)* **26**, 93-110.
- Owens, E. H., Robson, W. y Humphrey, B. (1987) Observations from a site visit to the Metula spill 12 years after. *Spill Technology Newsletter* **12**, 83-96.
- Park, K. S., Sims, R. C., Dupont, R. R., Doucette, W. J. y Matthews, J. E. (1990) Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 187-195.
- Partanen, T. y Boffetta, P. (1994) Cancer risk in asphalt workers and roofers: Review and meta-analysis of epidemiologic studies. *Am. J. Ind. Med.*, **26**, 721-740.
- Paschke, A., Herbel, W., Steinhard, H., Franke, S. y Francke, W. (1992) Determination of mono to tetracyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil. *J. High. Res. Chromatogr.*, **15**, 827-833.
- Peigne, G. y Cabioc'h, F. (2001) *Offshore operations following the Erika oil spill*. Proceedings of the International Oil Spill Conference 2001, Tampa, Florida, 26-29 Marzo 2001 (CD ROM). American Petroleum Institute, Washington DC, EE.UU.
- Petridou-Fischer, J., Whaley, S. L. y Dahl, A. R. (1988) *In vivo* metabolism of nasally instilled benzo[a]pyrene in dogs and monkeys. *Toxicology*, **48**, 31-40.
- Petrow, R. (1968) *The black tide: in the wake of Torrey Canyon*. Hodder & Stoughton, London, UK.
- Phillips, D. H. (1990) *Modern methods of DNA adduct determination*. En: Cooper, C. S. y Grover, P. L. ed. Handbook of experimental pharmacology, Volumen 94/1. Berlin, Springer-Verlag, pp 503-546.
- Phillips, D. H. (1991) DNA-adduct analysis by ³²P-postlabeling in the study of human exposure to carcinogens. En: Groopman, J. D. y Skipper, P. L. ed. Molecular dosimetry and human cancer. Chapter 9: Analytical, epidemiological, and social considerations. Boca Raton, Florida, CRC Press, pp 151-170.
- Phillips, D. H. y Alldrick, A. J. (1994) Tumorigenicity of a combination of psoriasis therapies. *Br J Cancer*, **69**, 1043-1045.
- Phillips, D. H., Castegnaro M y Bartsch H ed. (1993) *Postlabelling methods for detection of DNA adducts*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 388 pp (IARC Scientific Publications No. 124).
- Plopper, C. G., Suverkropp, C., Morin, D., Nishio, S. y Buckpitt, A. (1992) Relationship of cytochrome P-450 activity to Clara cell cytotoxicity. I. Histopathologic comparison of the respiratory tract of mice, rats and hamsters after parenteral administration of naphthalene. *J Pharmacol Exp Ther*, **261**, 353-363.
- Poirier, M. C. (1994) Human exposure monitoring, dosimetry, and cancer risk assessment: The use of antisera specific for carcinogen-DNA adducts and carcinogen-modified DNA. *Drug Metab Rev*, **26**, 87-109.
- Pott, P. (1775) Chirurgical observations relative to the cataract, the polypus of the nose, the cancer of the scrotum, the different kinds of ruptures, and the mortification of the toes and feet. London, Hawes, Clark y Collins, pp 63-68.

- Ragot, R., Poncet, F., Laruelle, F. y Tintilier, F. (2003) *Results of a three year monitoring programme on the natural recovery of vegetation after the Erika oil spill: Lessons for adapting response techniques*. Proceedings of the International Oil Spill Conference 2003, Vancouver, Canadá, 6-11 Abril 2003 (CD ROM). American Petroleum Institute, Washington DC, EE.UU.
- Rahman, A., Barrowman, J. A. y Rahimtula, A. (1986) The influence of bile on the bioavailability of polynuclear aromatic hydrocarbons from the rat intestine. *Can J Physiol Pharmacol*, **64**, 1214-1218.
- Raunio, H. y Pelkonen, O. (1994) *Cancer genetics: Genetic factors in the activation and inactivation of chemical carcinogens*. En: Ioannides C ed. Drugs, diet and disease. Volume 1: Mechanistic approaches to cancer. New York, Simon y Schuster International, pp 229-258.
- Rees, E. D., Mandelstam, P., Lowry, J. Q. y Lipscomb, H. (1971) A study of the mechanism of intestinal absorption of benzo[a]pyrene. *Biochem Biophys Acta*, **225**, 96-107.
- Rice, S. D., Spies, R. B., Wolfe, D. A. y Wright, B. A. (editores) (1996) *Proceedings of the Exxon Valdez oil spill symposium*. American Fisheries Society, Bethesda, Maryland, EE.UU.
- Rimatori, V., Sperduto, B. y Iannaccone, A. (1983) Environmental oil aerosol. *J. Aerosol Sci.*, **14**, 253-256.
- Robertson, I. G. C., Guthenberg, C., Mannervik, B. y Jernström, B. (1986) Differences in stereoselectivity and catalytic efficiency of three human glutathione transferases in the conjugation of glutathione with 7b, 8a-dihydroxy-9a,10a-oxy-7,8,9,10-tetrahydrobenzo[a]pyrene. *Cancer Res*, **46**, 2220-2224.
- Rodriguez, X. N. (2004) *Effects of the oil spill from the Prestige on the environment and its subsequent regeneration*. Proceedings of the 17th Annual Conference Oil Pollution 2004. Claims Handling and Clean-up Response, Londres, 15-16 Marzo 2004. Lloyd's List Events, Londres, Gran Bretaña.
- Rogan, E. G., Cavalieri, E. L., Ramakrishna, N. V. S. y Devanesan, P.D. (1993) *Mechanisms of benzo(a)pyrene and 7,12-dimethylbenz(a)anthracene activation*: Quantitative aspects of the stable and depurination DNA adducts obtained from radical cations and diol epoxides. En: Garrigues P y Lamotte M ed. Polycyclic aromatic compounds: Synthesis, properties, analytical measurements, occurrence and biological effects. Bordeaux, Gordon y Breach Science Publishers, pp 733-740.
- Romanini, D., Biennier, L., Salama, F., Kachanov, A., Allamandola, L. J. y Stoeckel, F. (1999). Jet-discharge cavity ring down spectroscopy of ionized polycyclic aromatic hydrocarbons: Progress in testing the PAH hypothesis for the diffuse interstellar band problem. *Chem. Phys. Letters* **303**, 165-170.
- Salama, F. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Interstellar Medium. A Review. En: *Solid Interstellar Matter: The ISO Revolution*, L. d'Hendecourt, C. Joblin y A. Jones, eds., EDP Sciences, (Springer-Verlag: Les Ulis), pp. 65-87.
- Salama, F. y Allamandola, L. J. (1991a). Electronic absorption spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. I. The naphthalene cation (C₁₀H₈⁺). *J. Chem. Phys.* **94**, 6964-6977.
- Salama, F. y Allamandola, L. J. (1991b). The role of matrix material and CCl₄ (electron acceptor) on the ionization mechanisms of matrix-isolated naphthalene. *J. Chem. Phys.* **95**, 6190-6191.
- Salama, F., Joblin, C. y Allamandola, L. J. (1994). Electronic absorption spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. II. The phenanthrene cation (C₁₄H₁₀⁺) and its 1-Methyl derivative. *J. Chem. Phys.* **101**, 10252-10262.

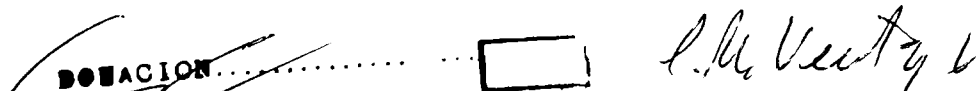
- Sander, L. C. y Wise, S. A. (1997) *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index*. National Institute of Standards and Technology NIST SP (Special Publication) 922, Gaithersburg, MD, EE.UU.
- Sandmeyer, E. E. (1981) *Aromatic hydrocarbons*. En: Clayton, G. D. y Clayton, F. E. ed. *Patty's industrial hygiene and toxicology*, 3rd rev Ed. New York, John Wiley y Sons, pp 3333-3339.
- Sasaki, J. C., Arey, J., Eastmond, D.A., Parks, K. K. y Grosovsky, A. J. (1997) Genotoxicity induced in human lymphoblasts by atmospheric reaction products of naphthalene and phenanthrene. *Mutat. Res.* **393**, 23–35.
- Sasaki, J., Arey, J. y Atkinson, D.A. (1996) Gene specific mutagenicity induced in human lymphoblasts by atmospheric reaction products of naphthalene. *Environ. Mol. Mutagen.* **27** (Suppl), 57.
- Savas, U., Bhattacharyya, K. K. , Christou, M., Alexander, D. L. y Jefcoate, C. R. (1994) Mouse cytochrome P450EF, representative of a new 1B subfamily of cytochrome P450s. Cloning, sequence determination, and tissue expression. *J Biol Chem*, **269**, 14905-14911.
- Schabron, J. F., Hurtubise, R. J. y Silver, H. F. (1977) Separation of Hydroaromatics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Determination of Tetralin and Naphtalene in Coal-Derived Solvents *Anal. Chem.* **49**, 2253.
- Scheepers, P. T. J., Coggon, D., Knudsen, L. E., Anzion, R., Autrup, H., Bogovski S., Bos, R. P., Dahmann, D., Farmer, P., Martin, E. A., Micka, V., Muzyka, V., Neumann, H.G., Poole, J., Schmidt-Ott, A., Seiler, F., Volf, J. y Zwirmer-Baier, I. (2002) BIOMarkers for Occupational Diesel exhaust Exposure Monitoring (BIOMODEM) — a study in underground mining. *Toxicol. Lett.* **134**, 305–317.
- Schlede, E., Kuntzman, R. y Conney, A. H. (1970b) Stimulatory effect of benzo[a]pyrene and phenobarbital pretreatment on the biliary excretion of benzo[a]pyrene metabolites in the rat. *Cancer. Res.*, **30**, 2898-2904.
- Schlede, E., Kuntzman, R., Haber, S. y Conney, A. H. (1970a) Effect of enzyme induction on the metabolism and tissue distribution of benzo[a]pyrene. *Cancer. Res.*, **30**, 2893-2897.
- Schmoldt, A., Jacob, J. y Grimmer, G. (1981) Dose-dependent induction of rat liver microsomal aryl hydrocarbon monooxygenase by benzo[k]fluoranthene. *Cancer. Lett.*, **13**, 249-257.
- Schoeny, R. y Warshawsky, D. (1983) Mutagenicity of benzo[a]pyrene metabolites generated on the isolated perfused lung following particulate exposure. *Teratog. Carcinog. Mutag.*, **151**, 151-162.
- Schoket, B., Hewer, A., Grover, P. L. y Phillips, D. H. (1989) ³²P-Postlabelling analysis of DNA adducts in the skin of mice treated with petrol and diesel engine lubricating oils and exhaust condensates. *Carcinogenesis*, **10**, 1485-1490.
- Schoket, B., Horkay, I., Kósa, A., Páldeák, L., Hewer, A., Grover, P. L. y Phillips, D. H. (1990) Formation of DNA adducts in the skin of psoriasis patients, in human skin in organ culture, and in mouse skin and lung following topical application of coal-tar and juniper tar. *J Invest Dermatol*, **94**, 241-246.
- SEEEC (1996) *The Sea Empress Environmental Evaluation Committee Initial Report*. Sea Empress Environmental Evaluation Committee, Cardiff, Gran Bretaña.
- Seidel, A., Dahmann, D., Krekeler, H. y Jacob, J. (2002) Biomonitoring of polycyclic aromatic compounds in the urine of mining workers occupationally exposed to diesel exhaust. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **204**, 333–338.
- Selkirk, J. K. (1980) En: *Burger's Medicinal Chemistry*, 4a. ed.; Wolff, M. E., ed.; Wiley: New York, Parte I, Capítulo 12, p 455.

- Shaw, G. R. y Connell, D. W. (1994) *Prediction and monitoring of the carcinogenicity of polycyclic aromatic compounds (PACs)*. En: Ware GW ed. Reviews of environmental contamination and toxicology. Berlin, Springer-Verlag, pp 1-62.
- Shay, H., Aegerter, E. A., Gruenstein, M. y Komarov, S. A. (1949) Development of adenocarcinoma of the breast in the Wistar rat following the gastric instillation of methylcholanthrene. *J. Natl., Cancer. Inst.*, **10**, 255-266.
- Shen, Z., Wells, R. L. y Elkind, M. M. (1994) Enhanced cytochrome P450 (*Cyp1b1*) expression, aryl hydrocarbon hydroxylase activity, cytotoxicity, and transformation of C3H10T1/2 cells by dimethylbenz[a]anthracene in conditioned medium. *Cancer. Res.*, **54**, 4052-4056.
- Shendrikova, I. A. y Aleksandrov, V. A. (1974) Comparative characteristics of penetration of polycyclic hydrocarbons through the placenta in the fetus in rats. *Bull. Exp. Biol. Med.*, **77**, 77-79.
- Shendrikova, I. A., Ivanov-Golitsyn, M. N. y Likjachev, A. Y. a (1974) *The transplacental penetration of benzo[a]pyrene in mice*. *Vopr Onkol*, 20: 53-56 (en ruso con resumen en inglés).
- Shimada, T., Hayes, C. L., Yamazaki, H., Amin, S., Hecht, S. S., Gu, F.P. y Sutter, T. R. (1996) Activation of chemically diverse procarcinogens by human cytochrome P-450 1B1. *Cancer Res.* **56**, 2979-2984.
- Shimada, T., Martin, M. V., Pruess-Schwartz, D., Marnett, L. J. y Guengerich, F. P. (1989) Roles of individual human cytochrome P450 enzymes in the bioactivation of benzo[a]pyrene, 7,8-dihydroxy-7,8-dihydrobenzo[a]pyrene, and other dihydrodiol derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Res.*, **49**, 6304-6312.
- Shou, M., Korzekwa, K. R., Crespi, C. L., Gonzalez, F. J. y Gelboin, H. V. (1994) The role of 12 cDNA-expressed human, rodent, and rabbit cytochromes P450 in the metabolism of benzo[a]pyrene *trans*-7,8-dihydrodiol. *Mol. Carcinog.*, **1**, 159-168.
- Sime, H. y Edwards, R. (editores) (1998) *The Sea Empress oil spill*. Proceedings of a conference held in Cardiff 11-13 Febrero 1998. CIWEM, Chartered Institution of Water and Environmental Management, Gran Bretaña.
- Sinks, G. D., Schultz, T. W. y Hunter, R. S. (1997) UVb-induced toxicity of PAHs: Effects of substituents and heteroatom substitution. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **59**, 1-8.
- Sintas, J. A. y Vitale, A. A. (1997) ¹³¹I Derivatives of indolealkylamines for brain mapping *J. Labelled Compnds. Radiopharm.* **39**, 677-684.
- Sintas, J. A. y Vitale, A. A. (1998) ¹³¹I Labelled Phenethylamines for metabolic Studies *J. Labelled Compnds. Radiopharm.* **41**, 53-61.
- Sintas, J. A. y Vitale, A. A. (1999) ¹³¹I Derivatives of harmene alkaloids *J. Labelled Compnds. Radiopharm.* **42**, 409-413.
- Slooff, W., Janus, J. A., Matthijsen, A. J. C. M., Montizaan, G. K. y Ros, J. P. M. (1989) *Integrated criteria document on PAHs* (Report No. 758474011). Bilthoven, National Institute of Public Health and Environmental Protection, pp 15-36.
- Southward, E. C. y Southward, A. J. (1978) Recolonization of rocky shores in Cornwall after the use of toxic dispersants to clean up the Torrey Canyon spill. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* **35** (5) 682-706.
- Southworth, G. R. (1979) The role of volatilization in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environments. *Bull Environ Contam. Toxicol.* **21**, 507-514.
- Spinelli, J. J., Band, P. R., Svirchev, L. M. y Gallagher, R. P. (1991) Mortality and cancer incidence in aluminium reduction plant workers. *J. Occup. Med.*, **33**, 1150-1155.
- Spiro, T.G. y Stigliani, W.M. (2004) *Química Medioambiental*. Traducción: Madrid Albarrán Y., segunda edición, Pearson Prentice Hall, Madrid, Bogotá, Buenos Aires.

- Spitzer, T. J. (1993) Selective clean-up for polynuclear aromatic compounds in airborne particles and soil. *J. Chromatogr.* **643**, 43–49.
- Spooner, M. F. (editor) (1978). The Amoco Cadiz oil spill. *Special edition of Marine Pollution Bulletin* **9** (7). Pergamon Press, Oxford y New York.
- State Pollution Control Authority and Norwegian Food Control Authority (1992) Recommendations from the workshop on PAH. En: *Proceedings of the workshop on polyaromatic hydrocarbons (PAH)*, Oslo, 11-13 November 1991. Oslo, p 423 (Report No. TA-816/1992).
- Storer, J. S., DeLeon, I., Millikan, L. E., Laseter, J. L. y Griffing, C. (1984) Human absorption of crude coal tar products. *Arch. Dermatol.*, **120**, 874-877.
- Strickland, P. T., Routledge, M. N. y Dipple, A. (1993) Methodologies for measuring carcinogen adducts in humans. *Cancer Epidemiol. Biomarkers. Prev.* **2**, 607-619.
- Surh, Y. J., Blomquist, J. C., Liem, A. y Miller, J. A. (1990a) Metabolic activation of 9-hydroxymethyl-10-methylanthracene and 1-hydroxymethylpyrene to electrophilic, mutagenic and tumorigenic sulfuric acid esters by rat hepatic sulfotransferase activity. *Carcinogenesis*, **11**, 1451-1460.
- Surh, Y. J., Liem, A., Miller, E. C. y Miller, J. A. (1990b) The strong hepatocarcinogenicity of the electrophilic and mutagenic metabolite 6-sulfooxymethylbenzo[a]pyrene and its formation of benzylic DNA adducts in the livers of infant male B6C3F1 mice. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **172**, 85-91.
- Sutter, T. R., Tang, Y. M., Hayes, C. L., Wo, Y-YP., Jabs, E. W., Li, X., Yin, H., Cody, C. W., y Greenlee, W. F. (1994) Complete cDNA sequence of a human dioxin-inducible mRNA identifies a new gene subfamily of cytochrome P450 that maps to chromosome 2. *J. Biol. Chem.*, **269**, 13092-13099.
- Swaen, G. M. H., Slangen, J. J. M., Volovics, A., Hayes, R. B., Scheffers, T. y Sturmans, F. (1991) Mortality of coke plant workers in the Netherlands. *Br. J. Ind. Med.*, **48**, 130-135.
- Takahashi, G. y Yasuhira, K. (1973) Macroautoradiographic and radiometric studies on the distribution of 3-methylcholanthrene in mice and their fetuses. *Cancer. Res.*, **33**, 23-28.
- Takahashi, Y., Nakagawa, J., Hosokawa, N., Asano, M. y Morita, M. (1995) Identification and determination of organic compounds in a river water. *Kankyo Kagaku* **5**, 207–214.
- Taylor, E. C., Kienzle, F., Robey, R. L., McKillop, A., Hunt, J. D. (1970). Organic Reactions with Thallium Compounds, *Journal of the American Chemical Society* **92**, 2175 - 2183
- Thrane, K. E. y Mikalsen, A. (1981) High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fibre filters and polyurethane foam. *Atmos. Environ.*, **15**, 909-918.
- Todorovic, R., Devanesan, P. D., Cavalieri, E. L., Rogan, E. G., Park, S. S. y Gelboin, H. V. (1991) A monoclonal antibody to rat liver cytochrome P450 IIC11 strongly and regiospecifically inhibits constitutive benzo[a]pyrene metabolism and DNA binding. *Mol. Carcinog.*, **4**, 308-314.
- Tokiwa H., Sera N. y Nakanishi Y. (1998b) Biological action of environmental carcinogens associated with the incidence of lung cancer. *Hum. Exp. Toxicol.* **17**, 51.
- Tokiwa, H., Nakanishi, Y., Sera, N., Hara, N. y Inuzuka, S. (1998a) Analysis of environmental carcinogens associated with the incidence of lung cancer. *Toxicol. Lett.* **99** (1), 33–41.
- Tomatis, L. (1973) *Transplacental carcinogenesis*. En: Raven, R. W. ed. Modern trends in oncology. Part 1: Research progress. London, Butterworths, pp 99-126.
- Topinka J., Schwarz L., Kiefer F., Wiebel F., Gajdos O., Vidova P., Dobias L., Fried M., Sram R. y Wolff T. (1998) DNA adduct formation in mammalian cell cultures by polycyclic

- aromatic hydrocarbons (PAH) and nitro-PAH in coke oven emission extract. *Mutat. Res.* **419**, 91–105.
- Tueros, M., Castro, E. A. y Toropov, A. A. (2001) Maximum topological distances based indices as molecular descriptors for QSPR., Calculation of hydrophobicity of polyaromatic hydrocarbons *J. Mol. Model.* **7**, 178-183.
- US Environmental Protection Agency (1984a) Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants under the clean water act: Method 610. Polynuclear aromatic hydrocarbons. Fed Reg., **49** (209): 43344-43352 (40 CFR Part 136).
- US EPA (2000) *Health assessment document for diesel exhaust*. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment, Julio, pp. 2-40–2-140 (EPA 600/8-90/057E).
- Vainio H, Uotila P, Hartiala J y Pelkonen O (1976) The fate of intratracheally installed benzo[a]pyrene in the isolated perfused rat lung of both control and 20-methylcholanthrene pretreated rats. *Res Commun Chem Pathol Pharmacol*, **13**, 259-271.
- Valerio, F., Antolini, E. y Lazzarotto, A. (1987) A model to evaluate half-lives of PAHs naturally occurring on airborne particulate. *Int J. Environ. Anal. Chem.*, **28**, 185-196.
- Valerio, F., Bottino, P., Ugolini, D., Cimberle, M. R., Tozzi, G. A. y Frigerio, A. (1984) Chemical and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. *Sci. Total Environ.*, **40**, 169-188.
- Valerio, F., Brescianini, C., Pala, M., Lazzarotto, A., Balducci, D. y Vincenzo, F. (1992) Sources and atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in two Italian towns (Genoa and La Spezia). *Sci. Total Environ.*, **114**, 47-57.
- Valerio, F., Pala, M., Brescianini, C., Lazzarotto, A. y Balducci, D. (1991) Effect of sunlight and temperature on concentration of pyrene and benzo[a]pyrene adsorbed on airborne particulate. *Toxicol Environ. Chem.*, **31/32** 113-118.
- Ventajas, L (1986 a) Distribución de la concentración de hidrocarburos polinucleados a lo largo del Mar de Weddell. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 320.
- Ventajas, L (1990 a) Contaminación del puerto La Plata. *Agua* n°71, pág 4-6, Back SRL.
- Ventajas, L. (1983) *Bericht der Universität Kiel* (spectrofluorimetric method) (Alemania).
- Ventajas, L. (1986b) Incidencia del aceite derramado sobre la concentración de hidrocarburos polinucleados en agua de mar. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 332.
- Ventajas, L. (1990b) Contaminación por PAH en aguas de pozo del conurbano bonaerense. *Agua* n°71, pág 7-9, Back SRL.
- Ventajas, L. (1990c) Limpiar puertos. *Weekend*, mayo 1990.
- Ventajas, L. (1991a) Contaminación del puerto Buenos Aires. *Agua*, n° 76, pág 22, Back SRL.
- Ventajas, L. (1991b) Hidrocarburos polinucleados en sedimentos y aguas antárticas. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 387 Instituto Antártico Argentino.
- Ventajas, L. (1991c) Hidrocarburos polinucleados en hielos marinos antárticos. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 384.
- Ventajas, L. (1991d) Relación de los perfiles de concentración de hidrocarburos polinucleados y subsuelo submarino. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 385.
- Ventajas, L. (1991e) Diferencia de difusión entre aguas cálidas y aguas frías. *Instituto Antártico Argentino*, Contribución n° 386.
- Ventajas, L. (1991f) Hidrocarburos polinucleados en la bahía de Kiel (Alemania) y en la Ría de Bahía Blanca. *Agua* n°74, pág 12-14, Back SRL.
- Ventajas, L. (1992) Contaminación en el puerto de Mar del Plata. *Agua*, n°76, pp 22-25, Back SRL.

- Viau, C, y Vyskocil, A. (1995) Patterns of 1-hydroxypyrene excretion in volunteers exposed to pyrene by the dermal route. *Sci. Total. Environ*, **163**, 187-190.
- Wardley-Smith, J. (1983) The Castillo de Bellver. *Oil and Petrochemical Pollution* **4** (1) 291-293.
- Weaver, N. K. y Gibson, R. L. (1979) The US oil shale industry: A health perspective. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **40**, 460-467.
- Wells, P.G., Butler J.N. y Hughes J.S. (editores) (1995) *Exxon Valdez oil spill - fate and effects in Alaskan waters*. ASTM (STP 1219), Philadelphia, EE.UU.
- Wesp H., Tang X. y Edenharder R. (2000) The influence of automobile exhausts on mutagenicity of soils: contamination with, fractionation, separation, and preliminary identification of mutagens in the *Salmonella*/reversion assay and effects of solvent fractions on the sister-chromatid exchanges in human lymphocyte cultures and in the *in vivo* mouse bone marrow micronucleus assay. *Mutat. Res.* **472** (1-2), 1-21.
- West, W. R., Wise, S. A., Campbell, R. M., Bartle, K. D. y Lee, M. L. (1986) *The analysis of polycyclic hydrocarbon minerals curtisite and idrialite by high resolution gas and liquid chromatographic techniques*. En: Cooke M y Dennis AJ ed. Polynuclear aromatic hydrocarbons: Chemistry, characterization and carcinogenesis. Columbus, Battelle Press, pp 995-1009.
- West, W. R., Wise, S. A., Campbell, R. M., Bartle, K. D. y Lee, M. L. (1986) *The analysis of polycyclic hydrocarbon minerals curtisite and idrialite by high resolution gas and liquid chromatographic techniques*. En: Cooke M y Dennis AJ ed. Polynuclear aromatic hydrocarbons: Chemistry, characterization and carcinogenesis. Columbus, Battelle Press, pp 995-1009.
- Wester, R. C., Maibach, H. I., Bucks, D. A. W., Sedik, L., Melendres, J., Liao, C. y DiZio, S. (1990) Percutaneous absorption of [¹⁴C] DDT and [¹⁴C] benzo[a]pyrene from soil. *Fundam. Appl. Toxicol.*, **15**, 510-516.
- Weston, A. (1993) Physical methods for the detection of carcinogen-DNA adducts in humans. *Mutat. Res.*, **288**, 19-29.
- WHO (1971) *International drinking-water standards*, 3rd Ed, p 55.
- WHO (1996) *Diesel fuel and exhaust emissions*. Ginebra, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 389 pp. (Environmental Health Criteria 171).
- WHO (1996) *Guidelines for drinking-water quality*, Volume 2: Health criteria and other supporting information. Geneva, pp 495-505.
- Winslow, R. (1978) *Hard aground: The story of the Argo Merchant oil spill*. W.W. Norton & Company Inc, New York, EE.UU.
- Wise, S. A. (1983) *High-performance liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons*. En: Bjorseth A ed. Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons, Volume 2: Emission, sources and recent progress in analytical chemistry. New York, Marcel Dekker, pp 183-256
- Wise, S. A. (1985) *Recent progress in the determination of PAH by high performance liquid chromatography*. En: Bjorseth A y Ramdahl T ed. Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons, Volume 2. New York, Marcel Dekker, pp 113-191.
- Wise, S. A., Bonnett, W. J., Guenther, F. R. y May, W. E. (1981) A relationship between reversed-phase C₁₈ liquid chromatographic retention and the shape of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 457-465.
- Withey, J. R., Law, F. C. P. y Endrenyi, L. (1991) Pharmacokinetics and bioavailability of pyrene in the rat. *J. Toxicol. Environ. Health.*, **32**, 429-447.


 DONACION..... P. M. V. V. y L.

- Withey, J. R., Law, F. C. P. y Endrenyi, L. (1993) Percutaneous uptake, distribution, and excretion of pyrene in rats. *J. Toxicol. Environ. Health.*, **40**, 601-612.
- Withey, J. R., Shedden, J., Law, F. P. C. y Abedini, S. (1992) Distribution to the fetus and major organs of the rat following inhalation exposure to pyrene. *J. Appl. Toxicol.*, **12**, 223-231.
- Witteborn, F. C., Sandford, S. A., Bregman, J. D., Allamandola, L. J., Cohen, M. y Wooden, D. (1989). New Emission Features in the 11-13 μm Region and Their Relationship to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Astrophys. J.* **341**, 270-277.
- World Health Organization: WHO (1998) *Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons*. Ginebra, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety-Series. (Environmental Health Criteria 202).
- World Health Organization: WHO (1999) *Principles for the Assessment of Risks to Human Health from Exposure to Chemicals*. Ginebra, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety-Series. (Environmental Health Criteria 210). ISBN 92 4 157210 8; ISSN 0250-863X.
- World Health Organization: WHO (2003) *Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons*. Ginebra, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety. (Environmental Health Criteria 229). ISBN 92 4 157229 9 ; ISSN 0250-863X. First draft prepared by Drs J. Kielhorn, U. Wahnschaffe and I. Mangelsdorf, Fraunhofer Institute of Toxicology and Aerosol Research, Hanover, Alemania.
- Wynder, E. L., Mabuchi, K. y Beattie, E. J. (1970) The epidemiology of lung cancer. Recent trends. *J. Am. Med. Assoc.*, **213**, 2221-2228.
- Yamazaki, H., Hatanaka, N., Kizu, R., Hayakawa, K., Shimada, N., Guengerich, F., Nakajima, M. y Yokoi, T. (2000) Bioactivation of diesel exhaust particle extracts and their major nitrated polycyclic aromatic hydrocarbon components, 1-nitropyrene and dinitropyrenes, by human cytochromes P450 1A1, 1A2, and 1B1. *Mutat Res.* **472** (1-2), 129-138.
- Yun, C. H., Shimada, T. y Guengerich, F. P. (1992) Roles of human liver cytochrome P4502C and 3A enzymes in the 3-hydroxylation of benzo[a]pyrene. *Cancer. Res.*, **52**, 1868-1874.
- Zhao, Z. H., Quan, W. Y. y Tian, D. (1990) Urinary 1-hydroxypyrene as an indicator of human exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal-burning environment. *Sci. Total. Environ.*, **92**, 145-154.
- Zimmermeyer, G., Roge, G. y Schabronath, J. (1991) *Reduction of PAH emissions: For example, some stationary plants*. En: [Carcinogenic compounds in the environment: Sources, measurement, risk, reduction.] Düsseldorf, VDI-Verlag, pp 93-115 (VDI Report No. 888) (en alemán).
- Zsolnay, A. (1980) Method of marine pollution and analysis. *Marine Pollution Bulletin* n°549, pp 39-45.
- Zuckerman, S. (1967) *The Torrey Canyon*. Report of the Committee of Scientists on the Scientific and Technological Aspects of the Torrey Canyon Disaster. Departments of State and Official Bodies. Cabinet Office, London, UK.