

ANÀLISI DE COMPOSTOS ORGÀNICS PERSISTENTS I ESTUDI DE LA PROCEDÈNCIA D'HIDROCARBURS EN SEDIMENTS DEL MAR MEDITERRANI CATALÀ

"ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGANICOS PERSISTENTES Y ESTUDIO DE LA PROCEDENCIA DE HIDROCARBUROS EN SEDIMENTOS DEL MAR MEDITERRÁNEO CATALÁN"

"PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS ANALYSIS AND STUDY OF THE ORIGIN OF HYDROCARBONS FROM SEDIMENTS OF THE CATALAN-MEDITERRANEAN SEA"

Autor: Roger Beltran Porres

Tutor: Antoni Rosell Melé

Llicenciatura de Ciències Ambientals, Universitat Autònoma de Barcelona

Bellaterra, 8 de setembre de 2011.

RESUM

Els sediments del fons marí són molt importants en els ecosistemes aquàtics. Aquests sediments són considerats absorbents naturals, ja que s'hi acumulen moltes substàncies nocives, com ara metalls pesants i contaminants orgànics persistents (COPs).

En aquest estudi s'han analitzat mostres de sediments del mar Mediterrani amb la finalitat d'examinar els COPs i la possible procedència d'hidrocarburs derivats del petroli. Les mostres han estat extretes davant de la desembocadura del riu Besòs (se n'ha fet una extracció a 8 km i una altra a 54 km de distància respecte la costa) i davant del municipi català anomenat Vilanova i la Geltrú (se n'ha fet, també, una extracció a 8-10 km i una altra a 30-40 km de distància respecte la costa). D'aquestes mostres, obtingudes per perforació, se n'han analitzat el primer i segon centímetres.

S'han quantificat els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), els bifenils policlorats (PCBs) i els compostos organoclorats (OCPs) utilitzats antigament com a pesticides. S'ha posat de manifest que en les zones més properes a la costa, les concentracions COPs són més elevades a la regió més meridional, tot i estar davant de la desembocadura del riu Besòs. Segurament això és degut a la influència de la deriva litoral (corrent costaner marí en direcció NE-SW)

Finalment, l'índex Phytane/Pristane, l'índex de preferència de carboni o, en anglès Carbon Preference Index (CPI) i la barreja complexa sense resoldre o, en anglès, Unresolved Complex Mixture (UCM) apunten a la conclusió que l'origen dels hidrocarburs analitzats (n-alcans) podria ser petrogènic.

Paraules clau: mar Mediterrani, COPs, PAHs, PCBs, OCPs, n-alcans, ràtio Phytane/Pristane, CPI i UCM.

RESUMEN

Los sedimentos del fondo marino son muy importantes en los ecosistemas acuáticos. Dichos sedimentos son considerados absorbentes naturales, debido a que acumulan muchas sustancias, como metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes (COPs).

En el presente estudio se han analizado muestras de sedimentos marinos con la finalidad de examinar los COPs y la posible procedencia de hidrocarburos derivados del petróleo, utilizándose n-alcenos. Las muestras han sido extraídas delante de la desembocadura del río Besós (se ha hecho una extracción a 8 km y otra a 54 km de distancia respecto la costa) y delante del municipio catalán llamado Vilanova i la Geltrú (se ha hecho, también, una extracción a 8-10 km y otra a 30-40 km de distancia respecto la costa).

Se han cuantificado los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), los bifenilos policlorados (PCBs) y los compuestos organoclorados (OCPs) que fueron utilizados como pesticidas antiguamente. Se ha puesto de manifiesto que en las zonas más cercanas a la costa, las concentraciones de COPs son más elevadas en la región más meridional a pesar de estar frente a la desembocadura del río Besòs.

Segurament, esto es debido a la influencia de la deriva litoral (corriente marino costero en dirección NE-SW).

Finalmente, el índice Phytane/Pristane, el índice de preferencia de carboneo o, en inglés Carbon Preference Index (CPI) y la mezcla compleja sin resolver o, en inglés, Unresolved Complex mixture (UCM) apuntan a que el origen de los hidrocarburos analizados (n-alcanos) podría ser petrogénico.

Palabras clave: mar Mediterráneo, COPs, PAHs, PCBs, OCPs, n-alcanos, r atio Phytane/Pristane, CPI y UCM.

ABSTRACT

Bottom sediments are a very important component of aquatic ecosystems. These sediments are regarded as natural sorbents, since they accumulate many harmful substances, such as heavy metals and persistent organic pollutants (POPs).

In this study, sediment samples from the Mediterranean Sea have been analyzed with the purpose of quantifying POPs and finding possible source of petroleum hydrocarbons. Samples have been extracted from the outfall of the river Bes os. An extraction have been made at 8 km and another one 54 km away from the coast. The same procedure have been done in front of a Catalan town named "Vilanova i la Geltr u". In this case, the extractions have been done at 8-10 km and 30-40 km away from the coast.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine compounds (OCPs) used previously as pesticides have been quantified. Unexpectedly at the 8-10km extractions, the concentrations of POPs in "Vilanova i la Geltr u" (the southernmost region) are higher than the ones quantified in the outfall of the river Bes os. This fact could be due to the influence of the direction of the coastal marine current existing in this area.

Finally, the index Phytane/Pristane, the carbon preference index (CPI) and the unresolved complex mixture (UCM) suggest that the origin of the hydrocarbons studied (n-alkanes) could be petrogenic.

Keywords: Mediterranean Sea, POPs, PAHs, PCBs, OCPs, n-alkanes, Phytane/Pristane ratio, CPI and UCM.

1. Introducci o

Els hidrocarburs arom tics polic clics (PAHs), els bifenils policlorats (PCBs) i els compostos organoclorats (OCPs) utilitzats com a pesticides (per ex. la família associada al DDT i HCHs) són contaminants ubics en el medi ambient (SIMONICH I HITES, 1995). La gran majoria d'aquests compostos arriben al fons mar  i, tot i ser presents en concentracions baixes, tendeixen a ser acumulats en teixits orgànics d'organismes marins i terrestres (per les relacions de la cadena alimentària) a causa del seu gran caràcter lipofílic i la seva resistència a ser degradats (DE VOOGT *et al*, 1990).

Aquests compostos orgànics persistents

(COPs), un cop en el medi, són transportats a llargues distàncies i passen per diversos cicles bioquímics (per ex. la xarxa tr fica) sense ser degradats. Per tant, tot i que la majoria d'aquest compostos estan prohibits, avui en dia es troben en tot tipus de mostres recollides en diferents medis, siguin aquests contaminats o procedents de zones remotes del planeta (SIMONICH I HITES, 1995).

D'altra banda, en el fons mar  també hi ha hidrocarburs provinents de vessaments de petroli d'origen desconegut (sovint a causa de les descàrregues accidentals o intencionades de les plataformes de producció de petroli; de tancs d'emmagatzematge de petroli de la costa; d'instal acions industrials o d'abocaments de vaixells en trànsit, etc) i

d'accidents en vaixells transportadors de grans quantitats de petroli.

Per avaluar si la procedència dels hidrocarburs dels sediments marins són d'origen petrogènic o no, es poden analitzar diferents índexs de n-alcans (hidrocarburs), com la CPI (Carbon Preference Index) o la relació Pristane/Phytane (que són dos tipus de n-alcans) i també dilucidar si hi ha presència de UCM (Unresolved Complex Mixture) en els n-alcans analitzats (README *et al.*, 1987; VENKATESAN *et al.*, 1980).

En el present estudi s'han analitzat 8 mostres facilitades pel projecte BIOMARE (Identificació de biomarcadors de l'impacte Antropogènic en Comunitats Marines: una aproximació Ecosistemàtica), que dur a terme l'Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals (ICTA), la finalitat del qual és incrementar el coneixement existent sobre biomarcadors útils per a determinar el grau d'impacte antropogènic en la dinàmica d'ecosistemes marins de la plataforma continental i del talús del litoral mediterrani.

Aquestes mostres procedeixen, doncs, del mar Mediterrani; específicament de la zona costanera de davant del municipi català de Vilanova i la Geltrú i de la zona costanera de davant de la desembocadura del riu Besòs. Les mostres procedeixen de 2 mostrejadors o tubs, obtingudes entre 8-10 km de distància de cada costa i de 2 mostrejadors obtingudes entre 30-54 km de distància respecte la costa de cada zona (vegeu taula 1). Aquests sediments han estat obtinguts per perforació (*drilling*) i n'hem analitzat el primer i el segon centímetre. Per això se n'han obtingut 8 mostres.

Els objectius d'aquest projecte han estat: analitzar i quantificar els PAHs, OCPs, PCBs i els n-alcans de cada mostra, per tal de poder evidenciar la presència del COPs en el mar Mediterrani; comparar els resultats en les dues àrees; observar el comportament dels resultats en funció de la distància de la costa i avaluar la presència d'hidrocarburs, per a esbrinar si hi ha una

font d'origen petrogènic en les mostres analitzades.

2. Metodologia

Estan absolutament contrastades les dificultats associades a la mesura de COPs i especialment en PAHs, i OCPs (CARVALHO *et al.*, 1999). Aquesta dificultat cobra més importància quan es tracta de mesures molt petites, com ara nanogram de compost per gram de mostra, ja que el resultat pot ser alterat durant la manipulació i el tractament de les mostres en el procediment.

Per a conèixer l'alteració dels resultats obtinguts de les mostres, es fa tot el procediment analític sense mostra introduïda (d'això se'n diu fer el *blanc*). L'objectiu és calcular l'alteració que pateixen les mostres i tenir-la en compte a l'hora de fer els càlculs.

Abans de calcular mostres reals, és important de fer una instrucció que, de vegades, pot durar mesos, per tal de poder arribar a fer *blancs* en concentracions gairebé mínimes de contaminants afegits en el procediment. També és convenient fraccionar el procediment durant l'aprenentatge per tal de poder detectar més fàcilment possibles fonts de contaminació.

La metodologia emprada en aquest estudi ha estat basada en el protocol 2.10. del laboratori LERA ICTA "Determinació de PAHs, PCBs, OCPs en sediments". En la figura 1. es pot veure l'esquema de la metodologia aplicada.

A continuació s'expliquen els passos més importants d'aquest procés.

2.1. Introducció de patrons

A les mostres analitzades s'hi han introduït, en la fase de preparació, uns patrons interns de concentració coneguda.

Com es pot veure a l'apartat 2.5, aquests

patrons serveixen per a observar i quantificar la possible pèrdua de contaminants dels extractes estudiats i per a calcular-ne la recuperació a partir de la trifenilamina (substància que s'afegeix abans d'injectar les mostres al GC-MS, vegeu apartat 2.6.). Aquests compostos triats com a patrons compleixen una sèrie de criteris (BAUMARD I BUDZINKI, 1997): absència en les mostres naturals; propietats físico-químiques semblants, de manera que s'obtinguin recuperacions similars al llarg del procés de tractament de la mostra; i resposta única, cap interferència amb l'analit ni amb cap altre compost de la matriu que pugui canviar les propietats dels patrons.

S'han introduït 40 µL de patrons interns a cada mostra; d'una concentració de 10 ng/µL: patró de PCBs (PCB 209), patró OCPs (Tetrabromobenzene (TBB)) i patró de PAHs (D10-Anthracene, D8-Naphthalene, D12-Pyrene i D10-Pyrene).

2.2. Extracció

El procediment d'extracció utilitzat és la transferència dels components químics de la superfície de la matriu (en aquest cas els sediments) al dissolvent (LETELLIER. *et al.*, 1999). Aquest procediment es realitza en tres passos. El primer és la desadsorció de la matriu, el segon és la difusió en la banda de porus orgànics cap al dissolvent, i l'últim és la solubilització en el dissolvent (PAWLISZYN, 1993).

L'extracció que s'ha dut a terme és coneguda amb el nom de Extracció Assistida amb Microones (MAE). És una de les més utilitzades per a extreure COPs i ha anat guanyant terreny a d'altres, com per exemple el mètode de Soxhlet, ja que té un consum de dissolvent i de temps considerablement menor (GFERER *et al.*, 2005). A més, s'ha demostrat que l'ús de la tècnica MAE dona recuperacions molt semblants a altres tècniques extractives per a COPs.

El programa emprat, segons el protocol, ha estat el programa d'extracció anomenat

"MAS S" que consisteix en una rampa de temperatura de 12 minuts que arriba a una temperatura de 80°C, potència de microones de 1200 W amb un màxim del 50% de la potència del microones, 100 psi de pressió, velocitat d'agitació 2, manteniment de 80°C durant 5 minuts, refredament fins a temperatura ambiental.

2.3. Fraccionament amb columna d'alúmina

El fraccionament permet separar els diferents compostos orgànics de la mostra. La separació es realitza per polaritat i grandària molecular de cada component. El sistema consta d'una fase estacionària, d'una fase mòbil i de la dissolució extreta del microones.

Per la falta d'estudis que apliquin mètodes d'anàlisi integrats de OCPs, PCBs i PAHs és difícil trobar un mètode ja validat a la bibliografia. No obstant això, VIVES I GRIMALT (2002) plantegen el fraccionament d'un ampli nombre de PCBs, PAHs i OCPs amb una columna d'alúmina com a fase estacionària, fàcil d'aplicar i amb un consum baix de dissolvent. Amb tot, en aquest estudi s'ha realitzat el procés amb un patró conegut, per tal de comprovar, amb menys volum de dissolvent que en el cas de VIVES I GRIMALT (2002), que el resultat sigui el mateix. D'aquesta manera s'ha confirmat la separació de PCBs i OCPs, que es recullen en la primera fracció de dissolvent apolar, dels PAHs i d'alguns OCPs que cauen en la segona fracció.

L'únic compost que difereix de Vives *et al.* (2002) és el 4,4'-DDT, que en el seu cas només surt a la primera fracció. Els volums preestablerts per les fraccions en aquest estudi van ser els següents: en la primera fracció (FI = FI.1+FI.2): 8mL n-hexà:DCM (19:1 v/v) + 2,5mL n-hexà:DCM (1:2v/v); i en la segona fracció (FII): 10mL n-hexà:DCM (1:2 v/v).

A la figura 4 es poden observar les elucions de fraccionament de PCBs, OCPs i PAHs. Cal dir que de la primera fracció també

s'han obtingut els n-alcans.

2.4. N-alcans

En aquest estudi no s'ha aplicat un mètode per a l'anàlisi d'hidrocarburs. No obstant això, la metodologia emprada permet d'obtenir-los en la primera fracció, ateses les seves propietats fisicoquímiques. Per a fer un estudi més acurat, s'hauria d'emprar la metodologia específica per a aquests.

2.5. Anàlisi instrumental, GC-MS

Per a analitzar els extractes s'ha utilitzat un espectròmetre de masses (MS) acoblat a un cromatògraf de gasos (GC); altrament dit, mitjançant un GC-MS.

Les mostres han estat analitzades en un GC-MS KONIK (model KMAS-5, 200 VAC de 50 Hz; i KONIK HRGC 4000B-Gas Chromatograph). Aquest conté una columna Agilent DB-5MS de 30 metres de llargada, de diàmetre intern de 0,25 mm i un espessor de pel·lícula de 0,25 µm. L'injector treballa en mode *splitless* i el MS a mode d'impacte d'electrons a 70 eV. El volum d'injecció és de 2 µL.

El mètode d'anàlisi utilitzat amb el GC-MS s'ha fet segons VIVES I GRIMALT, (2002). El programa de temperatura del forn comença a 90°C, després d'un minut, augmenta 10°C/min fins a 120°C, seguidament a 4°C/min fins a 310°C, i es manté 15 minuts a aquesta temperatura.

La temperatura del injecteur és de 280°C, la línia de transferència és de 280°C i la font d'ions és de 200°C. Com a gas portador s'ha utilitzat l'heli (He) a un flux de 1,1 mL/min. Per a l'anàlisi de les fraccions s'han utilitzat dos mètodes diferents d'injecció.

En la primera fracció (FI) s'ha utilitzat el mètode "Full scan", en el qual es produeix un escanejat complet de masses, a partir de la massa 50 fins a la massa 600. El temps d'escàner per cada mostra és de 60 minuts. En la segona fracció (FII) s'ha utilitzat el mètode "SIM"(Selective Ion Monitorin), en el qual només s'escanegen les masses que

s'han preestablert anteriorment. El temps d'escàner per a cada mostra és de 50 minuts.

2.6. Quantificació de COPs i n-alcans

Primerament, s'ha de trobar un factor que corregeixi les variacions que produeix el GC-MS en cada moment d'injecció, anomenat factor de correcció (FC). Aquest té la funció de corregir l'àrea obtinguda del pic, i ve definit pel patró d'injecció (trifenilamina) que s'ha introduït en cada vial, just en el moment d'injecció. El factor de correcció variarà segons la mostra i el patró utilitzat. És a dir, és diferent per a cada patró intern.

El factor de correcció s'ha de multiplicar per cada àrea de cada compost obtingut a les mostres tant els patrons interns com els contaminants trobats. Pel que fa als contaminants s'ha de multiplicar pel factor corrector del patró que correspon. D'aquesta manera s'obté l'àrea corregida de les variacions de la injecció.

Un cop es té l'àrea corregida dels patrons interns i contaminants de les mostres es passa a calcular la quantitat obtinguda del compost de mostra analitzada. Aquesta concentració correspon a la concentració de la mostra inicial, on ja es tenen en compte les possibles pèrdues durant el procés analític. Tenint en compte que la concentració real dels tres patrons interns és coneguda (s'ha introduït 40 µL de cada patró intern i la seva concentració és de 10 ng/µL [en el cas del patró de d-PAHs s'ha de trobar la concentració per cada d-PAH]), es pot obtenir la concentració del compost identificat de la manera següent:

$$Q_z (ng) = \frac{A_z}{A_y} \times Q_i^{Patró_i}$$

On Q_z és la concentració del contaminant z obtinguda de cada mostra en el total de grams de peix analitzats, la A_z equival a l'àrea del pic corregida d'aquest mateix compost z ; i $(A_y^{Patró_i})$ és l'àrea del pic, corregida del compost patró intern, y serà el patró intern necessari depenent del compost calculat i $(Q_y^{Patró_i})$ és la

concentració coneguda dels patrons interns que s'han introduït inicialment a la mostra.

Finalment, obtindrem la concentració de cada contaminant en cada mostra en unitats de ngr/gr. de sediment humit, de la manera següent:

$$C_z (\text{ng} / \text{g}) = \frac{Q_z (\text{ng})}{\text{pes}_i \text{ mostra} (\text{g})}$$

On C_z és la concentració real del contaminant z per gram de sediment humit; Q_z és la concentració del contaminant en tota la mostra analitzada; i pes_i mostra equival al pes inicial agafat de cada mostra per a realitzar l'anàlisi dels COPs.

Per a obtenir la recuperació dels compostos, es calcula mitjançant els patrons interns de les mostres i els patrons externs injectats. Aquesta recuperació quantifica i dona una idea de les pèrdues dels contaminants durant l'anàlisi. Es realitza de la manera següent:

$$\text{Recuperació}(\%) = \frac{A_{\text{corregida}}^{\text{Patrò}_i}}{A^{\text{Patrò}_e}} \times 100$$

On ($A_{\text{corregida}}^{\text{Patrò}_i}$) és l'àrea del pic corregida pel **FC** del patró intern de la mostra i ($A^{\text{Patrò}_e}$) és l'àrea del pic del patró extern.

3. Resultats i discussions

Les recuperacions de les mostres de F1 han estat bones. De mitjana: D8-Naphthalene (45,3%), TBB (75,7) i PCB209 (89,5%). S'ha de tenir en compte que el D8-Naphthalene és molt volàtil i sempre se n'obtenen recuperacions baixes. Les recuperacions de les mostres de F2 també han estat bones. De mitjana: D10-Anthracene (74,1%), D10-Pyrene (81,1 %) i D12-Perylene (92,0%).

3.1. COPs

Els resultats obtinguts mostren, com era d'esperar, concentracions de COPs en sediments. No obstant això, s'ha de tenir present que amb només 8 mostres analitzades no hem pogut arribar a conclusions estadísticament fiables. S'hauria hagut de fer un estudi amb mostres suficients, però a causa de la dificultat i al temps que es tarda a analitzar-les, no s'ha pogut fer. No obstant això, es poden realitzar interpretacions, en funció d'altres estudis, del perquè dels resultats obtinguts.

La primera cosa que es posa en evidència és que no hi ha una diferència clara entre les concentracions del primer i el segon centímetres analitzats (a la figura 2 es pot observar aquest comportament amb els PAHs com a exemple). Aquest fet pot ser degut a l'activitat dels animals detrítics del fons marí.

Després, s'observa que, en les àrees més pròximes a la costa (8-10 km) amb una profunditat de 60 m, no hi ha una concentració total de COPs més elevada davant de la desembocadura del riu Besòs, com cabria esperar, sinó davant de Vilanova i la Geltrú.

Això es pot atribuir a diferents raons. Abans de res hem de tenir en compte que el riu Besòs fa molt de temps que té un cabal molt petit en comparació amb la època industrial, i que ja no hi haurien de baixar COPs

Després, s'han de tenir present els corrents que afecten les zones determinades; és a dir la deriva litoral formada per la deriva de platja i el corrent de deriva costanera. Aquesta deriva litoral permet la recirculació de sediments de la plataforma continental.

En el cas de la costa catalana, els vents i corrents dominants tenen la direcció NE-SW i, conseqüentment, la direcció general de la deriva continental segueix aquesta direcció.

Per tant, podríem dir que les concentracions de COPs són més elevades davant de Vilanova i la Geltrú, a causa dels corrents marins que influeixen en el transport de sediments en direcció NE-SW.

Finalment, podem observar que en les zones més distants de la costa (30-54 km) amb 800 metres de profunditat, l'àrea del Bessos té més concentració de COPs que la de Vilanova i la Geltrú.

Aquest fet podria ser degut a una menor influència de la deriva litoral sobre aquestes zones ja que estem parlant de grans profunditats.

En la figura 3 es pot veure la comparació de concentracions de COPs (en aquest cas dels OCPs com a exemple) en les diferents distàncies respecte la costa.

A continuació, es contrastaran els resultats obtinguts amb altres estudis per tal de poder interpretar les concentracions de PAHs, PCBs i OCPs obtingudes

3.1.1. PAHs

De tres a sis anells de PAHs (m / z: 178 (phenanthrene / anthracene), 202, (Pyrene / fluoranthene), 228 (benzo[a]anthracene / chrysene, 252 (Benzofluoranthene, Benzo[e]pyrene, Benzo[a]pyrene), 276 (indo(1,2,3,cd)pyrene, Benzo [g,h,i] perylene)) <100 ng/g, són indicatius de baixa contaminació, mentre que valors superiors a 1000 ng/g corresponen a la contaminació industrial crònica de zones i ports (BAUMARD *et al*, 1998b;. BROMAN *et al.*, 1988).

No obstant això, aquest paràmetre és qüestionable en àrees en què es produeixen entrades de petroli ja que no es tenen en compte els PAHs derivats de fonts fòssils.

Segons aquestes premisses, com es pot veure en la taula 2, els valors són propers a 1000 ng/g en pes sec, fet que evidencia la antiga activitat industrial que hi havia al mediterrani català (tot i no arribar estrictament a 1000 ng/g són valors que

s'hi apropen i disten molt de 100ng/g; s'ha de tenir en compte la falta de mostres per a fer una validació estadística i contrastar els resultats obtinguts, com ja s'ha citat anteriorment).

3.1.2. OCPs i PCBs

En la taula 3 podem observar les concentracions d'alguns organoclorats, com ara diferents PCBs, HCBs i DDTs, segons la seva situació en el mar Mediterrani. Com es pot apreciar en els valors de les mostres analitzades (taula 4), les concentracions de OCPs en les mostres estan dintre dels rangs establerts en l'estudi de GÓMEZ *et al.* (2007). Aquest fet abona la tesi que les concentracions trobades estan dintre de la normalitat, pel fet d'estar dins d'una zona influïda per un riu i d'una zona influïda per una costa urbanitzada.

3. 2. Procedència dels hidrocarburs

Per a avaluar la procedència dels hidrocarburs analitzats en les mostres, s'han utilitzat les ràtios Phy/Pris i CPI a partir de n-alcans. Els resultat es poden observar a la taula 5.

També s'ha buscat la presència de UCM.

3.2.1. CPI

La "Carbon Preference Index", CPI, s'utilitza per a indicar el grau de diagènesi de la cadena lineal de geolípids. És una representació numèrica que representa el caràcter biològic original preservat en longitud de la cadena de carbonis (MEYERS I ISHIWATARI, 1995). És útil per a determinar el grau d'origen biogènic contra el petrogènic de les mostres (SIMONEIT, 1984).

Si la CPI s'apropa a 1, les mostres són d'origen petrogènic; si està per sobre de 1,5, aleshores es considera una mescla d'hidrocarburs naturals i antropogènics; i finalment, si la CPI és major que 3, es considera que l'origen és de plantes superiors.

Com es pot veure a la taula 5, hi ha aportaments petrogènics a les mostres.

3.2.2. Ràtio Phy/Pris

És un biomarcador molt utilitzat per a l'avaluació de les condicions redox en l'acumulació de sediments. Aquests valors han estat sovint aplicats pels autors sense la deguda consideració a la complexitat que afecta aquesta relació.

En principi, una ràtio pristano/phytane més petita que 1 indica processos aeròbics de sedimentació (en la interfase sediment/aigua), mentre que quan els valors són majors que 1 reflecteixen condicions d'anòxia

Els principis subjacents a l'aplicació de la relació pristano/phytane com un indicador de redox, és que tots dos compostos són derivats de phytol (principalment derivats de la cadena lateral de la clorofil·la). Amb l'oxidació, tendeix a promoure una reacció de descarboxilació (per a formar l'esquelet de isoprenoides C₁₉) i la reducció tendeix a formar phytane en preferència.

HAVEN *et al.* (1987) va posar en relleu la influència de molts altres factors que afecten la relació pristano/phytane. Els més importants són els addicionals "inputs" biològics de precursors de pristano o phytane, i la tendència de la taxa d'augment amb la maduresa (característica que havia estat reconeguda per BROOKS *et al.* (1969) i DIDYK *et al.* (1978)).

Com a resultat, la proporció ha de ser utilitzada amb precaució i en associació amb altres indicadors de condicions redox. PETERS *et al.* (2005) recomana que la relació pristano/phytane no s'utilitzi en les mostres immadures i que, fins i tot dins de la finestra del petroli, els valors entre 0,8 i 3 són equívocs. Valors Pr / Ph majors de 3, són comuns en les mostres amb abundant matèria orgànica terrestre dipositada mitjançant processos aeròbics; mentre que valors molt baixos (<0,8), són comuns en ambients hipersalins, on en general prevalen condicions d'anòxia.

Els resultats (taula 5) ens indiquen que les mostres no tenen procedència petrogènica, però, com ja s'ha mencionat, aquests resultats poden haver estat influïts per altres factors i podem tenir valors equívocs.

3.2.2. UCM

Cromatogrames de ions totals de n-alcans poden mostrar una barreja complexa sense resoldre, o altrament dit en anglès Unresolved Complex Mixture (UCM). La seva presència suggereix la presència d'hidrocarburs de petroli degradat (SIMONEIT, 1982). Es creu que la UCM conté una barreja de compostos alicíclics i té una vinculació molt coneguda amb residus de petroli degradats o erosionats (README *et al.*, 2002; VENKATESAN *et al.*, 1980).

En els cromatogrames de les mostres, no es pot acabar d'apreciar la presència de UCM. Això potser és degut al fet que no es va aplicar un mètode específic per a calcular n-alcans sinó que, en veure que es podien observar bastant bé en la F1 del mètode de determinació de OCPs, es van calcular.

No obstant això, a la figura 5 s'observa una possible UCM de la mostra BC9 1.

4. Conclusions

Després de ser analitzats els COPs i n-alcans de les mostres de sediments del projecte BIOMARE, ubicades en la desembocadura del riu Besòs i davant del municipi de Vilanova i la Geltrú, i tenint en compte les característiques d'aquest estudi, es conclou:

1) No s'han analitzat suficients mostres per a poder fer un estudi estadísticament fiable de les concentracions (ng/g en pes sec) obtingudes. No obstant això, es poden fer interpretacions dels resultats, ja siguin qualitatives o quantitatives, comparant-les amb altres estudis científics realitzats sobre els mateixos conceptes.

2) No hi ha una diferència clara de les concentracions de COPs entre els primers i els segons centímetres de les àrees analitzades. Fet que pot ser degut als organismes detrítics del fons marí.

3) Entre 8-10 km de distància respecte la costa (60 metres de profunditat), no hi ha una concentració total de COPs més elevada davant del la desembocadura del riu Besòs sinó davant de Vilanova i la Geltrú. Fet que pot ser degut a la deriva litoral en sentit NE-SW.

4) Entre 30-50 km de distància respecte la costa (800 metres de profunditat), l'àrea del Bessos té més concentració de COPs que la de Vilanova i la Geltrú. Fet que pot ser degut a la poca influència de la deriva litoral sobre aquestes profunditats.

5) Segons les ràtios CPI i Phy/Pris i la UCM, l'origen dels hidrocarburs analitzats de les mostres podria ser petrogènic. No obstant això, la poca fiabilitat de les UCM trobades i les ràtios Phy/Pris, indiquen que s'haurien d'emprar d'altres indicadors existents a partir d'hopans, diesterans i esterans (per exemple) o aplicar una metodologia explícita per a esbrinar la procedència dels hidrocarburs.

6) Les concentracions de PAHs de les mostres analitzades evidencien l'activitat industrial del litoral català.

7) Les concentracions de OCPs analitzades en les mostres, presenten valors que coincideixen amb altres estudis, en tractar-se de zones influïdes per la desembocadura d'un riu i de zones influïdes per costes urbanitzades

5. Propostes de millora

Suggereixo les següents:

1) Utilitzar un mètode d'extracció que no impliqui fer un fraccionament a posteriori: Els protocols utilitzats per a la mesura de concentracions de COPs ja estan més que contrastats i assentats en el laboratori LERA de l'ICTA. No obstant això, com ja s'està començant a investigar a l'ICTA, hi

ha mètodes d'extracció de components orgànics que no necessiten un fraccionament a posteriori. Per tant, si es podia assolir aquesta fita a l'ICTA, s'estalviarien molts recursos, tant materials com humans.

2) Analitzar més mostres: com que l'aprenentatge de la metodologia és molt difícil, i analitzar mostres també ho és i requereix molt de temps, no s'han pogut quantificar suficients mostres per a poder obtenir resultats estadísticament fiables.

3) Aplicar un mètode d'hidrocarburs i utilitzar altres índexs per a avaluar-ne la procedència. La metodologia emprada en aquest projecte no és la més adequada per a l'anàlisi específic d'hidrocarburs. També es podrien utilitzar d'altres indicadors existents a partir d'hopans, diesterans i esterans (per exemple) per a poder contrastar millor els resultats obtinguts.

6. Agraïments

Aquest projecte no hauria estat possible sense l'ajuda i suport de moltes persones que m'han fet costat al llarg d'aquests mesos, però voldria destacar un especial agraïment:

Al Dr. Antoni Rosell Melé, tutor d'aquest treball, per acollir-me en el seu grup de treball i ajudar-me, en tot moment, a poder realitzar aquest projecte.

A la Núria Moraleda per haver-me ensenyat la metodologia, per la seva paciència i per estar sempre al meu costat quan ho he necessitat.

A totes les persones que he conegut a l'ICTA, les quals sempre han estat disposades a donar-me un cop de mà i m'han acollit com un més de l'equip.

Als meus amics, que sempre m'han fet costat en els moments bons i dolents, en especial a la Laia i a la Júlia.

A la meua família que sempre m'ha donat el suport necessari per a poder estudiar i

poder encarar un futur professional més ben preparat. En especial a la meua germana Mireia Beltran i al meu avi Joan Beltran.

7. Bibliografia

7.1. Llibres

MEYERS, P. A. i ISHIWATARI, R. (1955). *Physics and Chemistry of Lakes*. Berlin.: Ed. Springer.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C. i MOLDOWAN, J. M. (2005). *The biomarker guide*. California.: Ed. Cambridg.

7.2. Articles

BAUMARD, P. i BUDZINKI, H. (1997). "International standard quantification method and Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GD-MS): a reliable total for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) quantification in natural matrices". *Analysis*, 27, p. 246-252.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H. i GARRIGUES, P. (1998b). "PAHs in Arcachon Bay, France: origin and biomonitoring with caged organisms". *Marine Pollution Bulletin* 36, p. 577-586.

BROMAN, D.; COLMSJO, A.; GANNING, B.; NAF, C. i ZEBUHR, Y. (1988). "A multi-sediment trap study on the temporal and spatial variability of polycyclic aromatic hydrocarbons and lead in an anthropogenic influenced archipelago". *Environmental Science and Technology* ,22, p. 1219-1228.

BROOKS, J. D.; GOULD, K. i SMITH, J. W. (1969). "Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum". In: *Nature*, 222, p. 257-259.

CARVALHO, F.; VILLENEUVE, J. i CATTINI, C. (1999). "Determination of Organochlorine Compounds, Petroleum Hydrocarbons, and Sterols in a Sediment Sample, laea-383. Results of an Intercomparison Exercise". *Marine Environment Laboratory*, 75,p. 315-329

DE VOOGT, P.; WELLS, D.; REUTERGARDH, L. i BRINKMAN, U. (1990). "Biological activity, determination and occurrence of planar, mono- and di-ortho PCBs". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 40,p. 1-46.

DIDYK, B. M., SIMONEIT, B. R. T., BRASSELL, S. C. & EGLINTON, G. (1978). "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation". *Nature* ,272, p. 216-222.

GFERER, M. i LANKMAYR, E. (2005). "Screening, optimization and validation of microwave-assisted extraction for the determination of persistent organochlorine pesticides". *Analytica Chimica Acta*, 553, p. 203- 211.

GÓMEZ-GUTIÉRREZ, A.; GARNACHO, E.; BAYONA, J. M. i ALBAIGÉS, J. (2007). "Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants". *Science Direct Environmental Pollution*, 148,p. 396-408.

HAVEN, H. L., DE LEEUW, J. W., RULLKOTTER, J. i SINNINGHE-DAMSTÉ, J. (1987). "Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator". *Nature*, 330, p. 641-643.

LETILLIER, M; BUDZINSKI, H. i BELLOCQ, J. (1999). "Focused microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments and source rocks". *Organic Geochemistry*, 30, p.1353-1365.

PAWLISZYN, J. (1993). "On-line monitoring of flowing samples using solid phase microextraction-gas chromatography". *Analytica Chimica Acta*, 284,p. 265-273.

README, J. W.; FILLMAN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, P.; CATINNI, C. i MEE, L. D. (2002). "Petroleum and PAH contamination of Black Sea". *Marine Pollution Bulletin* ,44,p. 48-62.

SIMONEIT, BRT. (1984). "Organic matter of the troposphere—III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states". *Atmospheric Environment*, 18, p.51-67.

SIMONEIT, BRT. (1982) "Some applications of computerized GC-MS to the determination of biogenic and anthropogenic organic matter in the environment". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 12, p. 177-93.

SIMONICH, S.L. i HITES, R.A. (1995). "Global distribution of persistent organochlorine compounds". *Science*, vol. 269, n° 5232, p. 1851-1854.

VENKATESAN, M. I.; BRENNER, N. S; TUTH, E.; BONILLA, J. i KAPLAN, I. R. (1980) "Hydrocarbons in age-dated sediment cores from two basins in the

Southern California Bight". *Geochim. Cosmochim*, 44, p. 789-802.

VIVES, I. i GRIMALT, J. O. (2002). "Method for integrated analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organ chlorine compounds in fish liver". *Journal of Chromatography*, B, p. 768 247–254.

ANNEX 1

Figura 1. Esquema del protocol analític emprat per a la mesura de COPs en sediments a partir del protocol de laboratori LERA de l'ICTA. **Font:** Elaboració pròpia.

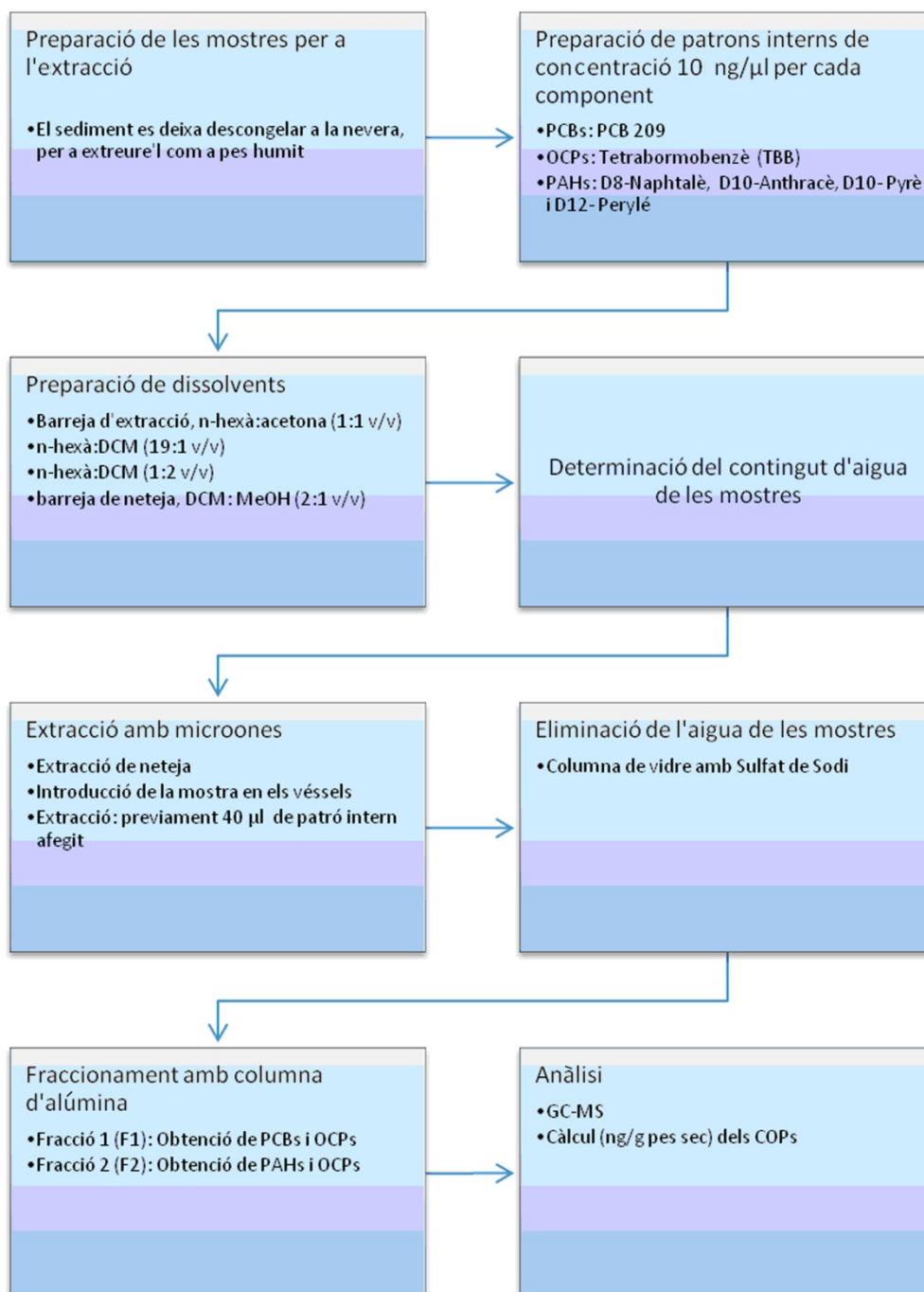


Figura 2. Comparació de la concentració de PAHs entre el 1r i el 2n cm (VG: Vilanova i la Geltrú, B: Besòs). **Font:** Elaboració pròpia.

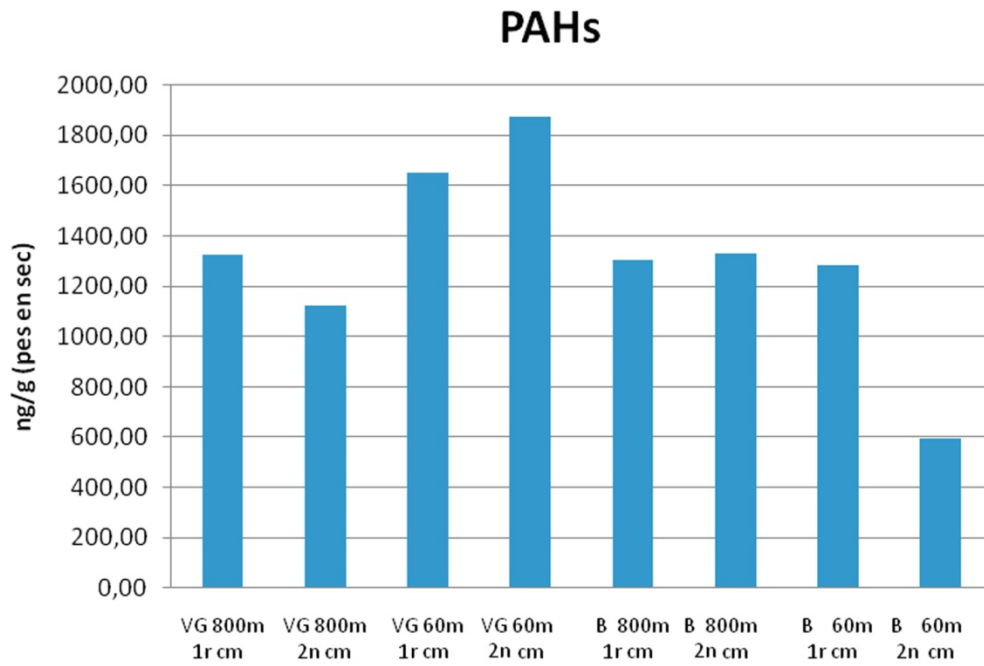


Figura 3. Comparació de la concentració de OCPs entre les diferents profunditats (s'ha de tenir en compte que se'ls ha sumat els PCBs). **Font:** Elaboració pròpia.

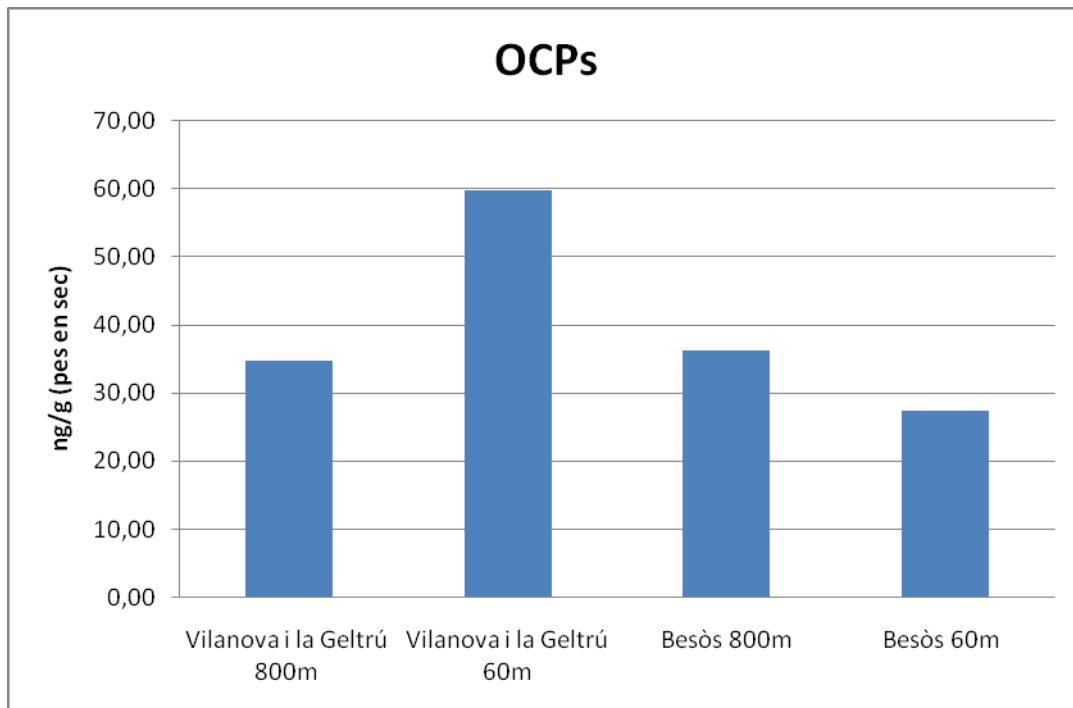


Figura 4. Elucions de fraccionament de PCBs, OCPs i PAHs en l'estudi de Vives i Grimalt., 2002. **Font:** Vives i Grimalt., 2002.

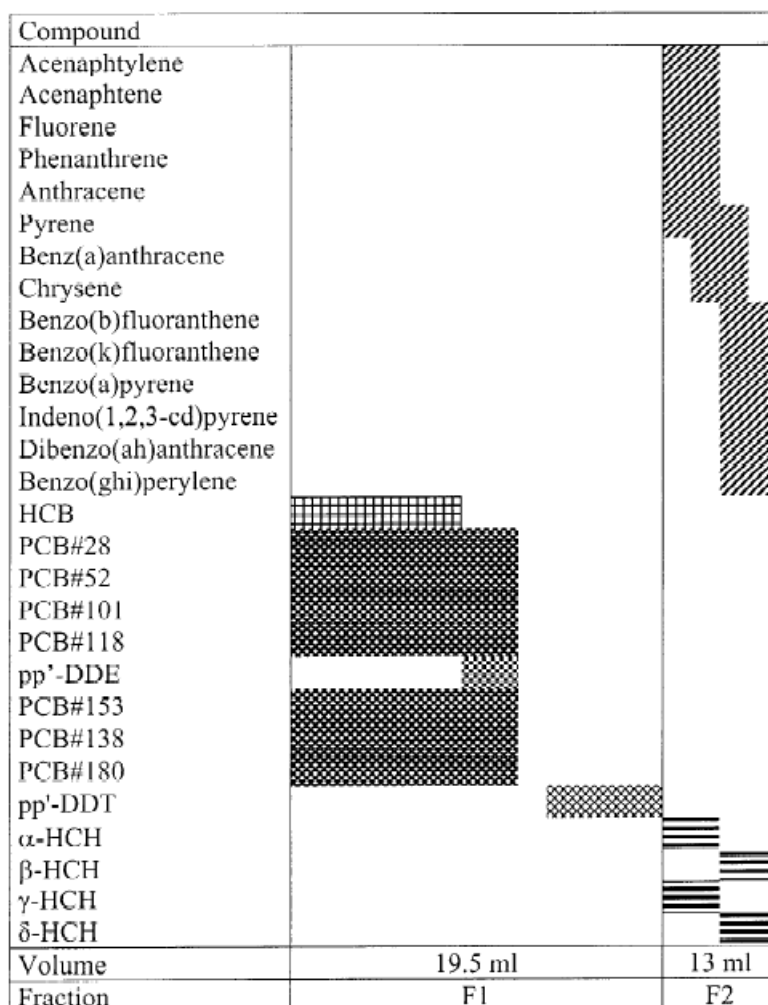
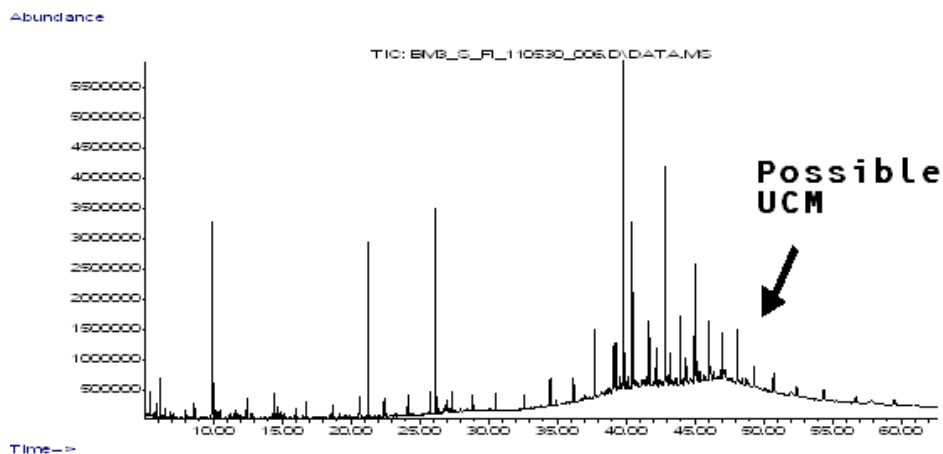


Figura 5. Cromatograma de n-alcans de la mostra "BC9 1" mitjançant GC-MS on es pot veure una possible UCM. **Font:** Elaboració pròpia.



ANNEX 2

Taula 1. Descripció de les mostres analitzades en el projecte (VG: Vilanova i la Geltrú, B: Besòs). **Font:** Elaboració pròpia

Nom de les mostres BIOMARE	Cm del mostrejador	Profunditat (m)	Distància respecte a la costa (Km)	Data	Latitud	Longitud	Profunditat exacta	Estació
BC16 1	1r	800	08-oct	02/07/2007	41° 3,931N	2° 10,527E	797 m	VG
BC16 2	2n	800	08-oct	02/07/2007	41° 3,931N	2° 10,527E	797 m	VG
MC3 1	1r	60	40-30	02/07/2007	41° 8,661N	1°45,719E	61,6 m	VG
MC3 1	2n	60	40-30	02/07/2007	41° 8,661N	1° 45,719E	61,6 m	VG
BC9 1	1r	800	54	02/07/2007	41°10,119N	2° 45,719E	774 m	B
BC9 2	2n	800	54	02/07/2007	41° 10,119N	2° 45,719E	774 m	B
MC1 1	1r	60	8	02/07/2007	41° 24,576N	2° 19,494E	61,9 m	B
MC1 2	2n	60	8	02/07/2007	42° 24,576N	2° 19,494E	61,9 m	B

Taula 2. Suma de PAHs (m / z: 178 (phenanthrene/anthracene), 202, (Pyrene/ fluoranthene), 228 (benzo[a]anthracene/chrysene, 252 (Benzofluoranthene, Benzo[e]pyrene, Benzo[a]pyrene), 276 (indo[1,2,3,cd]pyrene, Benzo[g,h,i]perylene). **Font:** Elaboració pròpia.

PAHs (m / z: 178 (phenanthrene/anthracene), 202, (Pyrene/ fluoranthene), 228 (benzo[a]anthracene/chrysene, 252 (Benzofluoranthene, Benzo[e]pyrene, Benzo[a]pyrene), 276 (indo[1,2,3,cd]pyrene, Benzo[g,h,i]perylene)) ng/g en pes sec								
MOSTRES ANALITZADES DEL PROJECTE BIOMARE	F1 BC16 1r cm	F1 BC16 2n cm	F1 MC3 1r cm	F1 MC3 2n cm	F1 BC9 1r cm	F1 BC9 2n cm	F1 MC1 1r cm	F1 MC1 2n cm
UNITATS	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec
12) Phenanthrene	39,33	34,46	37,19	45,20	37,48	43,45	16,34	14,14
14) Anthracene	9,35	8,69	20,41	20,86	8,80	9,63	15,00	6,91
17) Fluoranthene	47,64	42,51	64,44	72,38	43,39	47,25	39,06	25,74
19) Pyrene	42,92	38,35	72,40	77,57	40,20	43,74	49,71	28,34
25) Benzo[a]anthracene	44,82	42,88	80,19	85,39	42,87	44,25	62,65	26,52
26) Chrysene	134,80	125,71	133,33	144,17	132,71	138,75	116,20	47,09
29) Benzo[b]fluoranthene	144,21	123,82	114,11	130,19	137,59	149,80	141,57	46,81
30) Benzo[k]fluoranthene	32,36	28,84	30,67	35,29	29,94	34,79	94,96	12,24
31) Benzo[e]pyrene	46,47	38,46	42,21	47,39	42,57	47,04	33,94	16,71
32) Benzo[a]pyrene	56,35	47,51	97,00	104,69	48,83	52,06	86,91	31,36
36) Indo(1,2,3,cd)pyrene	93,63	89,25	74,22	85,38	100,22	105,27	55,05	30,77
38) Benzo[g,h,i]perylene	47,69	43,59	50,51	58,46	48,89	51,80	36,07	19,76
Total ng/g en pes sec	739,57	664,07	816,70	906,98	713,48	767,84	747,47	306,38

Taula 3. Nivells de concentracions (ng/g pes sec) de PCBs, DDTs i HCB en sediments del Mediterrani, segons la seva localització en la conca marina. **Font:** Gómez *et al.*, 2007

Contamination levels (ng g⁻¹ dry weight) of PCBs, DDTs and HCB in Mediterranean sediments, according to their location in the basin

PCBs		<i>n</i>	Mean	Median	Range
PCB-52	Harbours	1	1.4	1.4	—
	Coastal lagoons	72	6.2	0.2	0.05–351.5
	Urban influenced (<10 km)	44	1.1	0.4	0.01–15.0
	River influenced (<10 km)	17	2.7	1.5	0.05–10.0
	Others (continental shelf)	242	0.5	0.2	0.01–21.0
	Open sea (depth >1000 m)	8	0.1	0.1	0.02–0.2
PCB-153	Harbours	14	28.1	23.5	0.3–91.2
	Coastal lagoons	72	4.1	0.9	0.1–47.8
	Urban influenced (<10 km)	77	4.9	1.2	0.01–96.2
	River influenced (<10 km)	19	7.4	1.7	0.1–38.9
	Others (continental shelf)	303	1.1	0.4	0.01–14.5
	Open sea (depth >1000 m)	8	0.4	0.3	0.2–1.0
PCB-180	Harbours	14	20.7	17.2	0.3–52.9
	Coastal lagoons	72	2.4	0.4	0.05–31.0
	Urban influenced (<10 km)	31	8.5	3.9	0.06–87.8
	River influenced (<10 km)	15	7.8	4.0	0.1–34.4
	Others (continental shelf)	77	0.9	0.5	0.01–11.7
	Open sea (depth >1000 m)	8	0.4	0.4	0.2–0.9
7 ICES	Harbours	22	566	151	2–3938
	Coastal lagoons	72	42	4	0.5–1795
	Urban influenced (<10 km)	41	52	16	0.2–650
	River influenced (<10 km)	18	36	13	0.3–176
	Others (continental shelf)	88	6	3	0.03–74
	Open sea (depth >1000 m)	8	2	2	1–5
Aroclor equivalents	Harbours	111	824	191	1–16916
	Coastal lagoons	225	155	39	0.9–5600
	Urban influenced (<10 km)	364	271	30	0.4–15815
	River influenced (<10 km)	139	82	28	0.5–1500
	Others (continental shelf)	749	37	9	0.05–1200
	Open sea (depth >1000 m)	68	5	2	0.3–48
DDTs					
p,p'-DDT	Harbours	38	942.6	26.5	0.03–21500
	Coastal lagoons	59	4.6	0.6	0.05–79.0
	Urban influenced (<10 km)	276	17.9	2.0	0.001–1585
	River influenced (<10 km)	45	33.7	6.3	0.05–513
	Others (continental shelf)	462	2.3	0.4	0.001–360
	Open sea (depth >1000 m)	23	0.8	0.6	0.02–2.9
Sum DDTs	Harbours	60	7922	37	0.3–75600
	Coastal lagoons	67	41	6	0.1–640
	Urban influenced (<10 km)	287	31	5	0.003–1406
	River influenced (<10 km)	121	60	11	0.01–826
	Others (continental shelf)	582	6	2	0.003–366
	Open sea (depth >1000 m)	29	2	1	0.08–5
HCB					
HCB	Harbours	11	1645	1900	0.1–2800
	Coastal lagoons	14	241.9	2.7	0.3–2400
	Urban influenced (<10 km)	75	5.4	0.2	0.01–60.0
	River influenced (<10 km)	24	10.5	4.5	0.05–39.4
	Others (continental shelf)	202	0.6	0.1	0.01–24.5
	Open sea (depth >1000 m)	13	0.2	0.2	0.04–0.8

Background levels of contamination are indicated in bold.

Taula 4. Concentracions de PCB 153, PCB 180, PCB 52,) Hexachlorobenzene (HCB), Suma de DDTs de les mostres analitzades. **Font:** Elaboració pròpia.

OCPs	F1 BC16 1r cm	F1 BC16 2n cm	F1 MC3 1r cm	F1 MC3 2n cm	F1 BC9 1r cm	F1 BC9 2n cm	F1 MC1 1r cm	F1 MC1 2n cm
	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec
7) PCB 153	0,49	0,78	0,81	2,43	0,60	0,64	0,92	0,89
8) PCB 180	0,52	0,79	1,16	2,81	0,58	0,63	1,32	1,15
3) PCB 52	0,07	0,11	0,28	0,06	0,09	0,07	0,32	0,30
2) Hexachlorobenzene (HCB)	0,72	0,66	0,55	0,06	0,50	0,41	0,59	0,64
Suma de DDTs	10,36	9,97	8,38	9,78	3,23	6,36	12,03	10,79

Taula 5. Càlcul de ràtios Phy/Pris i índex CPI a partir dels resultats obtinguts de n-alcans (ng/g pes sec). **Font:** Elaboració pròpia.

RÀTIOS	Blanc	F2 BC16 1r cm	F2 BC16 2n cm	F2 BC9 1r cm	F2 BC9 2n cm	F2 MC1 1r cm	F2 MC1 2n cm	F2 MC3 1r cm	F2 MC3 2n cm
Unitats	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec	ng/g pes sec
Phy/Pris	0,6	3,3	2,3	1,8	1,8	2,9	1,9	4,6	3,3
CPI	0,8	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3