

Gradu Amaierako Lana
Kimikako Gradua

Konposatu organiko iraunkorren analisia Bizkaiko estuarioetako uretan

Egilea:

VAL PEREZ, NAHIA

Zuzendaria:

OLIVARES ZABALANDIKOETXEA, MAITANE

Zuzendarikidea:

ETXEBARRIA LOIZATE, NESTOR

GRADU AMAIERAKO LANA

KIMIKAKO GRADUA

**Konposatu organiko iraunkorren analisia
Bizkaiko estuarioetako uretan**

NAHIA VAL PEREZ-EK AURKEZTUTAKO MEMORIA

MATRIKULAZIO DATA: 2015eko Ekainaren 22a

ZUZENDARIA: Maitane Olivares Zabalandikoetxea

ZUZENDARIKIDEA: Nestor Etxebarria Loizate

SAILA: Kimika Analitikoa

© Nahia Val Perez, 2015

Leioa, 2015ko Ekainaren

22a

AURKIBIDEA

1 SARRERA	1
1.1 Kutsatzaileak ingurunean	1
1.1.1 Hidrokarburo	1
polizikliko aromatikoak	4
1.2 Uretan konposatu organikoen analisia	6
2 HELBURUA	11
3 ATAL ESPERIMENTALA	13
3.1 Laginketa	13

3.1.1 Estuarioak 14 3.2 Erreaktiboak eta materiala 15

3.2.1 Hagatxo birakariak 17 3.3 Konposatu organikoen
erauzketa 17 3.4 TD-GC-MS analisia 17 3.5 Analisi estatistikoa
18

4 EMAITZAK ETA EZTABAIDAK 21

4.1 Metodo analitikoaren xehetasunak 21 4.2 PAHen
kontzentrazioa estuarioko ur laginetan 22 4.3 PAHen
jatorriaren determinazioa 26 4.4 Osagai nagusien analisiaren
bidezko azterketa 28

5 ONDORIOAK 37 6 BIBLIOGRAFIA 39 ERANSKINAK I

GLOSATEGIA IV

I

1 SARRERA

1.1 KUTSATZAILEAK INGURUNEAN

Egitura kimikoaren arabera sailkatzen dira konposatu kimikoak, eta aukera ezin hobe da egitura eta ondorio toxikologikoak elkartzeko. Horrenbestez, alde batetik, metalak eta konposatu ez-organikoak multzokatu ahal dira (beruna, kadmioa, merkurioa, etab.), eta bestetik, konposatu organikoak. Azken multzo horren barnean hainbat azpimultzo erraz bereiz daitezke, hala nola, hidrokarburoak, alifatikoak eta aromatikoak (hidrokarburo polizikliko aromatikoak (PAH, *polycyclic aromatic hydrocarbon*), fenolak, anilinak, etab.), hidrokarburo halogenodunak (klorodunak eta bromodunak oro har, eta bereziki, PCBak (bifenilo kloratuak), PBBak (bifenilo polibromatuak), eta dioxinak). Kutsatzaile organikoei dagokienez, konposatuek ezaugarri komun hauek dituzte: oso iraunkorrak izan ohi dira (urteak), ingurumeneko atal guztietan aurkitzen dira (zoruak, urak eta airea), kate trofikoan metatzen dira eta izaki bizidun gehienentzat toxikoak dira ^[1].

Kutsatzaile Organiko Iraunkorrak (KOI), nazioartean ingelesezko POP (*Persistent Organic Pollutants*) akronimoarekin ezagutzen direnak, ezaugarri berezi jakin batzuk (iraunkortasuna, biometaketa eta toxikotasuna) dituzten substantzia kimikoak dira. Hain zuzen, ezaugarri horien ondorioz dira giza osasunerako eta ingurumenerako mehatxu garrantzitsuak mundu-mailan. Nazioarteko kezka horrek Stockholmeko

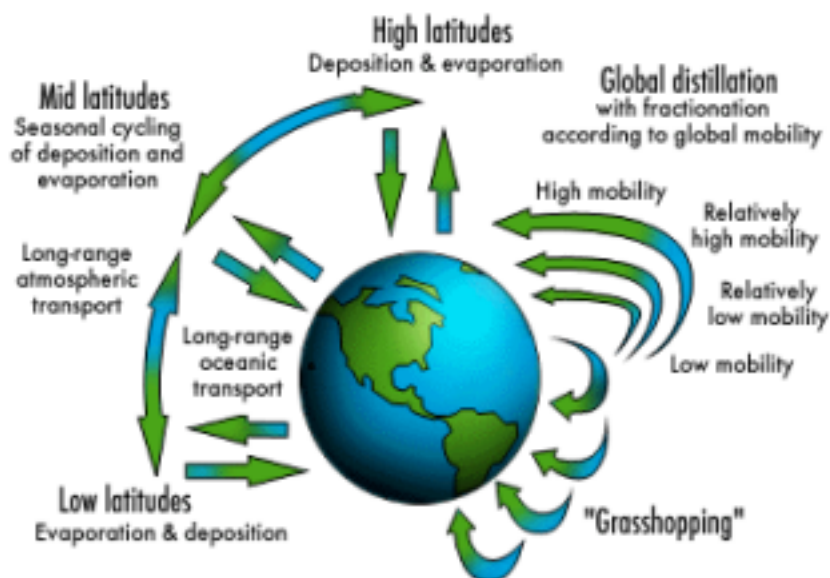
hitzarmena ekarri zuen 1995ean Nazio Batuen Ingurumen Programaren eraginez (UNEP, United Nations Environment Program). Hitzarmen hau 2001. urtean sinatu zen arren, 2004. urterarte ez zen indarrean sartu [<http://www.pops.int>¹]. Lehendabiziko multzo horretan sartu ziren 12 konposatuak kutsatzaile organiko iraunkor gisa sailkatu ziren eta hauen artean aldrina, klordano, dieldrina, endrina, heptakloroa, hexaklorobentzenoa (HCBa), mirexa, toxafenoa, 1,1,1-trikloro-2,2-di(4-klorofenil)etanoa (DDT-a), bifenilo kloratuak (PCBak), dibentzo-p-dioxina polikloratuak (PCDDak) eta dibentzofurano polikloratuak (PCDFak) zeuden. POP direlakoan zerrenda hori eguneratu egin da hainbat alditan. 2005eko apirilean aurkezturiko txostenean Estokolmoko Hitzarmenaren C eranskinean (nahigabe ekoiztutako konposatuei dagokiona) oktakloroestirenoa eta PAHak gehitzea –¹

Estokolmoko hitzarmenari dagokion web orrialdea, 2015/06/15ean azkenekoz bisitatua

1

proposatu zen. PAHak Mugaz Haraindiko Irizpide-Luzeko Kutsadura Atmosferikoan (*Long-Range Transboundary Air Pollution*, LRTAP delakoa) Batzarrean ere kontuan hartu ziren [<http://www.unece.org/env/lrtap/lrtaph1.html> ²].

POP guztiak airean, sedimentuetan, lurzoruan edo biotan erdi-bizitza luzeak dauzkaten konposatuak dira. Beraien egonkortasuna eta irispide-luzeko garraiorako joera dela eta, gaur egun mundu osoan zehar sakabanatuta agertzen dira beraien sortze edo igorpen tokitik urrun (ikusi 1. Irudia). Konposatu hauek hidrofoboak eta lipofilikoak dira. Hori dela eta, ur inguruetan eta lurzoruan, ur fasea saihestu eta materia organikoaz osaturiko partikulekin lotura handia erakusten dute. Hitzarmen horren ondorio gisa kutsatzaileen jarraipena edo monitorizazioa bultzatu da mundu osoan eta ingurumeneko atal askotan ez ezik giza esnean eta odolean ere aztertzen dira ^[2]. Izan ere, zerrendetan agertzen diren konposatuak galarazita badaude ere, haien iraunkortasuna eta biometatzeko gaitasuna oso altuak direnez, giza osasuna kaltetzeko arrisku handia dago, batez ere artikoa bizi diren populazioetan, haien dietaren osagai nagusiak arrainak eta itsas txakurrak baitira ^[3].



1. Irudia- POPen migrazio prozesuak

² Nazio batuko programa, Europari dedikatua, 2015/06/15ean azkenekoz bisitatua

2

Euskal Uren Kalitatearen Sarearen (Eusko Jaurlaritza) arabera ur, sedimentu eta biotaren (gehien bat muskuiluak) egindako analisiak aintzat hartuta, Euskal Herrian, Nerbioi, Oiartzun eta Debako ur masak dira kutsatuenak, baita euren ibai isurialdeak ere ^[4]. Europako Ur Esparru Zuzentarauak (WFD, *Water Framework Directive* 2013/39/EU) egindako lanetan azpimarratzen da Euskal ur eta sedimentuetan topatutako merkurio, PAH eta PCB kontzentrazioak oso altuak direla; izatez, egindako analisisen arabera ur, sedimentu eta bizidunetan aurkitu diren zenbait konposatu kimikoen kontzentrazioak legediak markatutako mugetatik at daude ^[5,6]. Kontzentrazio kezkarrienak uretan aurkitutako zink eta kadmio kontzentrazioak dira, baita sedimentuetan neurtutako konposatu aromatikoak (bentzo(a)antrazenoa, bentzo(a)pirenoa, bentzo(a)perilenoa, fenantrenoa, fluorantenoa, bis2-etilohexilo ftalatoak (DEHP), eta PCBak), eta flora eta faunan determinaturiko artsenikoa, eztainua, beruna, kobrea, merkurioa, selenioa, PCBak eta EOxak (*Extractable Organic Halogens*) dira.

Amerikako Ingurugiroaren Babes Agentziak 16 PAH nabarmentzen ditu kutsatzaile arriskutsu bezala, horietako batzuk kantzerigenoak direlarik. 16 PAHak honako hauek dira: Naftalenoa, Azenaftilenoa, Azenaftenoa, Fluorenoa, Fenantrenoa, Antrazenoa, Fluorantenoa, Pirenoa, Bentzo(a)antrazenoa, Krisenoa, Bentzo(b)fluorantenoa, Bentzo(k)fluorantenoa, Bentzo(a)pirenoa, Indeno(1,2,3-

c,d)pirenoa, Dibentzo(a,h)antrazenoa eta Bentzo(g,h,i)perilenoa. Indarrean dagoen legediari dagokionez, ur eta lurretan zenbait muga jartzen zaizkio PAHen kontzentrazioei. Euskal Herrian indarrean dagoen errege-dekretua, ur kontsumoren kalitateari dagozkion muga balioak ezartzen ditu hainbat konposaturentzat, hala nola, bentzenoarentzako ($1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 4 PAH (bentzo(b)fluorantenoa, bentzo(k)fluorantenoa, bentzo(g,h,i)perilenoa, indeno(1,2,3-cd)pirenoa) taldearen batz bestekoarentzako ($<0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ guztira), eta bentzo(a)pirenoarentzako ($<0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) [7].

2013/480/EU Europar Batasuneko Zuzentarauan, ingurumeneko baldintza estandarrak (EQS *Environmental Quality Standards*) balioak ur politikan kontutan hartzen dira. Sailkapena bi ataletan banatzen da: urteko batez bestekoa edota baimendutako kontzentrazio maximo bezala. Azken erabaki honen arabera esaterako, antrazenoaren eta fluorantenoaren kontzentrazio maximoak 0.4 eta $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dira

3

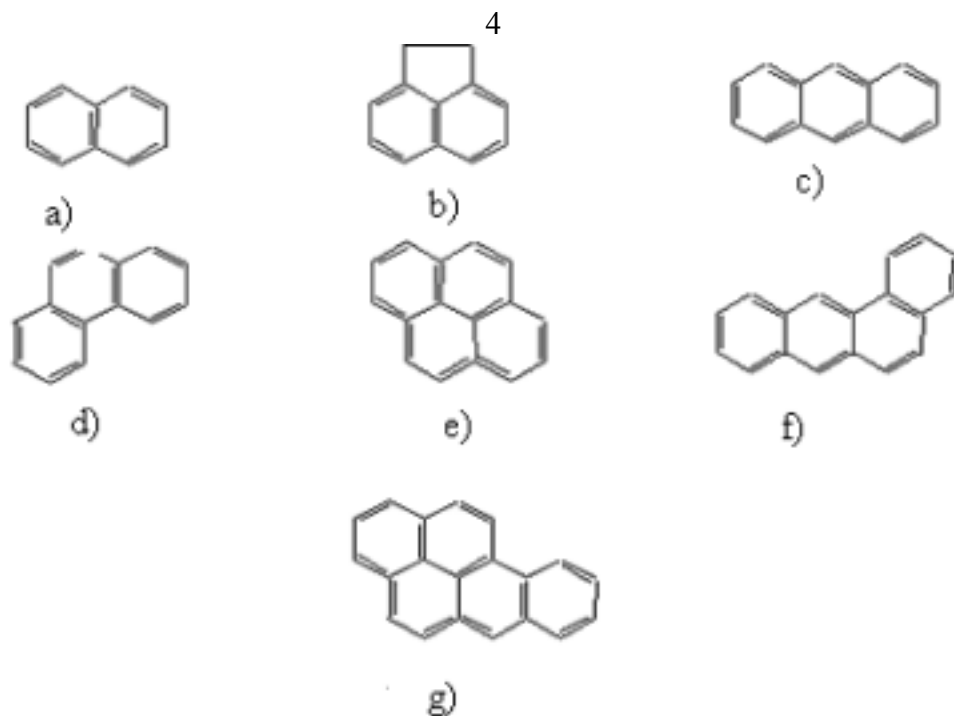
hurrenez-hurren. Bentzo(a)pirenoarentzako baimendutako kontzentrazio maximoa $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -ra igotzen da, eta 4 PAH-en multzoaren (bentzo(b)fluorantenoa, bentzo(k)fluorantenoa, bentzo(g,h,i)perilenoa, indeno(1,2,3-cd)pirenoa) kontzentrazio maximoa 0.002 - $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -ko bitartean ezartzen da, tokian toki eta urteko batez besteko zein neurketa bakarraren baimendutako kontzentrazioa maximoaren arabera [8,9].

PAHak, Ur Esparru Zuzentaruak esan bezala, lehentasunezko konposatuak bezala agertzen dira eta matrize ezberdinetan uneoroko analisiak egitea gomendatzen du, ondorioz monitorizazioa aukera egokia da.

1.1.1 Hidrokarbuo polizikliko aromatikoak

PAHak eraztun aromatiko fusionatuak dituzten konposatu organikoak dira. 100 espezie ezberdin baino gehiago ezagutzen dira gaur egun. Sei eraztun baino gutxiagoz eratutako PAHak PAH arinak deitzen dira eta sei eraztun baino gehiagoz osatutakoak PAH astunak deritze. 2. Irudian PAHen zenbait egitura kimiko ikus daitezke. Konposatu hauek materia organikoaren pirolisi edo erreketaren bidez, prozesu industrialen bitartez eta giza aktibitate ezberdinak direla eta sor daitezke [10]. PAHak naturalki petrolioan edo karbonoan aurki daitezke edota erregai modura erabiltzen diren produktuetan [11]. Iturri nagusienak metalgintzan eta farmazian jarduten diren enpresak dira. Zuzenean uretara isuritako sustantziak eragin zuzena daukate animali eta gizakietan, osasun arazoak sortuz, baita heriotza goiztiarrak ere. Europako Ingurumen Agentziaren arabera (*European Environment Agency*, EEA)

kutsadura kimikoaren iturri nagusienak industria, hondakinen kudeaketa eta hidrokarburoetan topatzen dira ^[12].



2. Irudia- Zenbait PAHren egiturak: a) naftalenoa, b) azenaflenoa, c) antrazenoa, d) fenantrenoa, e) pirenoa, f) benzo[a]antrazenoa g) benzo[a]pirenoa

Tenperatura altuetan konposatu organikoak deskonposatzen dira eta erradikalak konbinatu egiten dira PAHak sortzeko. PAHak sortzen dituzten erregaiak metanoa, beste hidrokarburoak, eta peptidoak dira besteak beste. Erreketaren bidez sortzen diren PAHak lurrun modura irteten dira baina haien bapore presio baxua dela eta oso azkar egoeraz aldatzen dira. Askatutako PAH lurrunak atmosferan dauden partikulek adsorbatzen dituzte eta distantzia handietan garraiotuak izaten dira ^[13].

PAHak molekula neutro, ez polar, hidrofobikoak eta egonkorak dira, hau da, denborarekin haien egitura berdina mantentzen da. Egituraren arabera hegazkortasun eta disolbagarritasun desberdina dute: PAH astunenak uretan disolbagaitzagoak dira eta partikula solidoetan adsorbatuta geratzeko joera dute, arinenak aldiz, oso hegazkorak dira eta disoluzioan aurki daitezke. Benzo(a)pirenoa efektu kantzerigeno eta mutatzailerak ditu eta PAHak sortzerakoan normalean hau ere

sortzen da. Ingurugiroan egonkorra denez konposatu hau erreferentzia moduan erabiltzen da ingurugiroko ikerkuntzetan ^[14].

Gizaki eta animaliak PAHak barneratu ditzakete, arnastuz edo irentsiz. Erretzaileak ez diren gizakiak PAHein kutsatutako produktuen erabilpenaren ondorioz barneratu

5

ditzakete konposatu hauek, baina iturri nabarmenena airean dauden konposatuen arnastearen ondorioz da. 1990. Urtetik aurrera gorakada handia eman zen eta adibidez bentzo(a)pirenoaren maila nekazal guneeetan 0.1 eta 1 ng/m³-koa zen eta hirian berriz 0.5 eta 3 ng/m³-koa. PAHeiko esposizioa tabakoaren keari esker edota suari esker gerta daiteke esate baterako ^[15].

PAHak iturri naturaletatik kantitate esanguratsuetan sortzen diren arren, jatorria antropogenikoa dute nagusiki. Esan bezala uretara modu ezberdinetan hel daitezke PAHak. Zenbait konposatu organikoen eraldaketa gerta daiteke lur edo sedimentuetatik (PAH diagenikoak). Organismoen zuzeneko biosintesi moduan ere hel daitezke uretara (PAH biogenikoak). Hainbat konposatu aromatiko sintetizatzen dira organismoetatik abiatuz baina iturri hau ez da oso garrantzitsua. Baso suteak izan dira gehien aztertu diren jatorriak. Erlazio isomeriko batzuk daude baso suteak/egurraren errekuntza erlazionatzen dituztenak ^[16]. Honela sortutako konposatuak partikulatuak izaten dira, itsasora atmosferaren bidez hel daitezkeenak. Normalean pireno eta fluorenoa dira gehien agertzen diren PAHak. Iturri naturaletan petrolioa da gehien bat kutsatzen duena. Erregai fosiletan PAHak egoera naturalean agertzen dira (PAH petrogenikoak). Autoek igorritako gasetan ere PAHak agertzen dira eta erlazio isomeriko batzuk daude ere iturri honekin erlazionatzen dituztenak. Itsasoetako PAHak eragindako kutsaduran, ezberdindu egiten da jatorri petrogenikoa eta pirolitikoa duten artean. Erlazio isomerikoak kontuan hartzen dira ezberdintasun hau egiteko ^[16]. PAH ratioak erabili egiten dira konbustioaren jatorria zein den auresateko ^[17].

1.2 URETAKO KONPOSATU ORGANIKOEN ANALISIA

POPak debekatu zirenetik analisiak egiten hasi ziren arte urte batzuk pasa ziren. POPak uretan edota sedimentuetan baino kontzentrazio altuagoetan pilatzen dira organismoetan; beraz, bioakumulatu egiten dira katea trofikoan ^[18]. Ingurumeneko matrize ezberdinetan POPen analisisa egiteko prozedura analitiko konplexuak erabili izan ohi dira, batez ere laginek aurkezten duten konplexutasuna dela eta. Honenbestez, eta abiapuntu gisa, nahitaezkoa da laginketa plangintza egokia

gauzatzea kutsadura mailaren inguruko informazio adierazgarria lortzeko.

6

Kontzentrazio maila baxuari erreparatuz, beharrezkoa izango da baita, estrategia analitiko egokia aukeratzea, hots, detekzio maila baxuan lan egiteaz gain emaitza doi eta zehatzak lortzea ahalbidetzen dituzten aurretratatamendu eta teknika instrumentalak erabiltzea. Egun, teknika instrumentalek pairatu duten aurrerapenen ondorioz, arestian aipatutako legediek markatutako mugak eta beharrianak lor daitezke.

PAHen metaketa matrize ezberdinetan ematen da, eta honenbestez, hainbat metodo garatu izan dira bibliografian beraien analisia bermatzeko. Matrizearen arabera metodo analitiko ezberdinak aukeratzeko dira. Nolanahi ere, laginaren tratamenduak (hots, analitoen erauztea, bereiztea, interferentzien ezabatzea, aurrekontzentrazioa, besteak beste) bestelako prozedurak biltzen ditu; prozedura batzuk, sinpleak dira, eta beste batzuek baliabide instrumental garatuak behar dituzte. Edozein kasutan, konposatuen propietate fisiko-kimiko, hegazkortasuna eta polaritatearen kontuan hartu beharreko parametroak izango dira.

Historikoki, laginen aurretratatamendua izan da pausurik garrantzitsuenak. Aurretratatamenduaren urratsean interferentzien eragina saihestu behar da, interferentzia berrien sartzea ekidin behar da, aurrekontzentratu edo diluitu egiten dira laginak eta gainera, determinazio metodoari dagokion egoera fisikoa eta kimikoa kontuan hartu behar da. Beraz, metodo analitikoaren urrats luzeenak eta errorearen iturri garrantzitsuenak biltzen dira aurretratatamenduan. Baina gaur egun filosofia berria eta kimika berdearen erabileraren sustapena dela eta, disolbatzaileen erabilera murrizten duten teknikak gailentzen dira, hala nola, fase solidoko mikroerauzketa (*solid-phase micro-extraction*, SPME) eta hagatxo birakariaren bidezko erauzketa (*stir-bar sorptive extraction*, SBSE), besteak beste. Teknika hauek, orain arte oso erabiliak izan diren ohiko erauzketa teknikak ordezkatzeko ari dira, batez ere disolbatzaile kantitate askoren erabilera behartzen zutelako, hauen artean, likido likido erauzketa (*liquid-liquid extraction*, LLE) edota fase solidoko erauzketa (*solid-phase extraction*, SPE) ^[19]. Teknika berri hauek laginaren prestakuntzaren beharra gutxitzen dute eta gainera disolbatzaile organikoen erabilera gutxitzen dute. 1. Taulan matrize ezberdinetan PAHen aurrekontzentrazioa egiteko eta determinazioa burutzeko zenbait lan ezberdinen laburpena agertzen da.

7

1. Taula- PAHen determinaziorako prozedura ezberdinak.

Matrizea Erauzketa eta

**aurrekontzentrazioa Banaketa
detektorea
Erref**

SPE (Silika, Isolute®)

GC-MS [20]

Sedimentua US (100mL hexano, 30min)

Soxhlet (n-hexano:azetona) 230-600 barr artean)

GC-MS [21]

SFE (CO₂, T= 50-80°C P =

Zoru eta sedimentua

Zorua Soxhlet (300mL hexano:diklorometano) GC-FID [22]
min x2 T= 125°C P=1500psi)

Sedimentua MAE (21 psi mikrouhineko
%80ko potentzian, 15 mL azetonatan)

GC-MS [23,24]

SPE (n-hexano:tolueno (4:1))

Zorua ASE (diklorometano:metanol (9:1)

GC-FID [25] GC-MS [26]

T=100°C P= 1000 psi)

Zorua ASE (n-hexano:diklorometano 10

Itsasoko ura SBSE (1 h, 900 rpm) TD-GC-MS [27]

filma)

Ura SPME (45 minutu, irabiatuz,

polidimetilsiloxanozko fibra (100µm-ko

GC-MS [28]

Ura SBSE (14 h, 900rpm) TD-GC-MS [29]

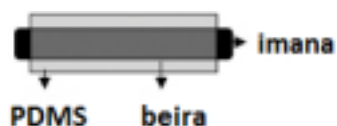
US: Ultrasonuak, *GC-MS*: gas kromatografia masa espektroskopia, *SFE*: jario superkritikoen bidezko erauzketa, *FID*: Garraren bidezko ionizazio detektorea, *ASE*: Disolbatzaileen bidezkoa erauzketa azeleratua, *MAE*: mikrouhinen bidezko erauzketa, *SBSE*: hagatxo birakariaren bidezko erauzketa, *TD*: desortzio termikoa, *LC*: Likido-kromatografia, *SPME*: fase solidoko mikroerauzketa. *SPE*: fase solidoko erauzketa.

Aurretiaz aipatutako tekniken artean, SBSE teknika da gaur egun erabilienetarikoa konposatu organiko ez-polarrek uretan aztertzeko. Erauzketa teknika hau, 1999. urtean aurkeztu zuen Baltussen-ren taldeak beste erauzketa teknikek aurkeztu zituzten mugei aurre egiteko, hala nola, disolbatzailerik ez erabiltzeaz gain aurrekontzentrazio faktore handiak lortzea^[33]. Azken honekin, detekzio muga

hobeak lortzea zen helburua, izan ere, SPMEak traza mailetarako dituen detekzio mugak ez dira batere onak.

SBSE teknika, SPME moduan, disolbatzailerik erabiltzen ez duen teknika da.

Teknika hauetan analitoa beste fase likido batean absorbatzen/adsorbatzen da. Konposatu organiko ez-polarren aurrekontzentrazioa egiteko polidimetilsiloxanoa (PDMSa) izaten da fase absorbatzailerik erabiliena, analito ez-polarren erauzketa egiteko polimero termoeگونkorra baita (220-230°C-tan analisiak egitea bermatzen du) [30-33]. PDMS pelikula (0.5-1 mm-ko lodiera duena normalean) beiraz inguratutako hagatxo birakari baten gainean kokatuta dago (komertzialki Twister® moduan ezagutzen dira, Gerstel GmbH, Muelheim, Alemania) [34]. 3. Irudian hagatxo birakariaren irudia ikus daiteke.



3. Irudia– Hagatxo birakariaren irudia

SBSE teknikak, SPME teknikak baino fase absorbatzaile kantitate gehiago duenez, detekzio muga baxuagoak lortzeko aukera dago [35]. Izatez, konposatu batzuentzako detekzio mugak ia 1000 aldiz baxuagoak izan daitezke.

Erauzketa bi modutan egin daiteke, hagatxoa laginean guztiz murgilduta (SBSE modalketa) edo buruguneko zonaldean kokatuta (HSSE moldaketa – *Headspace sorptive extraction*) [36]. Konposatuak oso lurrunkorrak ez badira lan-modurik egokiena murgilduta den bitartean, konposatuak oso lurrunkorrak badira modu egokiagoa da burugunean lan egitea, honela, konposatu ez-lurrunkorren interferentziak minimizatu baitaitezke.

Erauzketaren denborari dagokionez, kontuan izan behar dugu, baldintza hidrodinamiko eta kimikoengatik disoluzio/hagatxo-birakariaren interfasean prozesua zinetikoki zuzenduta dagoela orekara heldu arte, non erauzketa eraginkortasuna maximoa izango zitekeen (ikusi 4. Irudia). Erauzketaren eraginkortasuna konposatuaren banaketa koefizientearen edo faseen arteko banaketaren arabera izango da [37]. Hori dela eta, uretatik PAH-en erauzketa

egiteko 600 minutu beharrezkoak izaten dira, hainbat lanetan zehaztuta dagoen moduan [37,38].



4. Irudia- Zenbait PAH konposaturen erauzketaren denbora profila hagatxo birakariak erabilia.

PAH-en kontzentrazioa banaka determinatzeko dagoen arrazoi nagusienetariko bat isomero bakoitzak duen toxikotasun-maila ezberdinean datza. Analisia, normalean, gas kromatografia (GC) bidez egiten da, likido kromatografia ere erabili daitekeen arren ^[27,29]. Matrize konplexuen analisisetan, GC teknika erabiliena da PAHen banaketa, identifikazioa eta kuantifikazioa burutzeko; gas kromatografiak selektibitate eta bereizmen hobeak erakusten baititu. Detekziorako masa analizatzailea da detektagailu sentikorrena masa/karga erlazioa ematen dutelako baina garraren bidezko detektagailua (FID) ere erabil daiteke^[25].

SBSE teknika aurrekontzentrazio gisa erabiltzen denean analisisa bi modu ezberdinetan egin daiteke, analitoen desortzioa nola egiten den arabera: desortzio kimikoa eta desortzio termikoa. Desortzio kimikoan, hagatxoak dagokion disolbatzailean murgildu eta irabiatu egiten da substantzia bertan erauzi arte. Modu honetan eginez gero, lagina ohiko split/splitless injekzio moduarekin edota bolumen handiko injekzio modua erabilia sartu daitezke sistema kromatografikora. Bestalde, hagatxoan dauden analitoak termikoki desorbatu daitezke desortzio termikoko unitatea (TDU – *Thermal Desorption Unit*) erabilia. Bertan, inolako prozesu gehigarriarik egin gabe, hagatxo birakaria sartu ondoren analitoak termikoki desorbatu daitezke eta zuzenean bideratzen dira gas kromatografora. Azken moldaketa hau erabilienetarikoa da traza mailan dauden konposatu organiko lurrunkorren analisisa SBSE-rekin egiten denean (ikusi 1. Taula).

2 HELBURUA

Aipatu den bezala, PAHak nonahi aurki daitezke eta jatorri bat baino gehiago dutenez, hari dagokion informazioa eskura daiteke. Lan honen testuingurua Bizkaiko Golkoko zooplankton eta fitoplanktonen banaketarekin bat dator eta, modu zuzen batean, aldaketa klimatikoak izan dezakeen eragina banaketa horretan, eta zeharka bada ere, Bizkaiko Golkoko biodibertsitatearekin.

Ezaguna denez, aldaketa klimatikoak eragin oso zuzena du itsas ekosistemetan eta bereziki mikrop planktonen dinamikan ^[39], itsas uraren azidifikazioa lekuko. Horrez gain, mikrop planktonen populazioak oraindik oso ezezagunak dira eta aldagai askoren menpekota denez, jakin-mina piztu da; alde batetik, espeziei buruzko informazio

taxonomikoa eta genetikoa biltzen eta, bestetik, zenbait populazioaren aldaketak berotzearekin lotu daitekeen.

Lan honen atzean dagoen hipotesia beraz, Bizkaiko itsasadarretan dauden mikrop planktonen populazioak eta hiri-kutsadurak erlazorik ote duten aztertzea da. Horretarako, ia urte eta erdian gazitasun altuko urak ($> \%3.0$) hartu dira Nerbioi eta Urdaibai itsasadarretan urtaro guztietan. Lagin horietan beste ikerlari batzuk analisi genetiko orokorra bideratu dute mikrop planktonen dibertsitatea identifikatzeko eta lan honen helburua izan da PAHen analisisia aurrera eramatea.

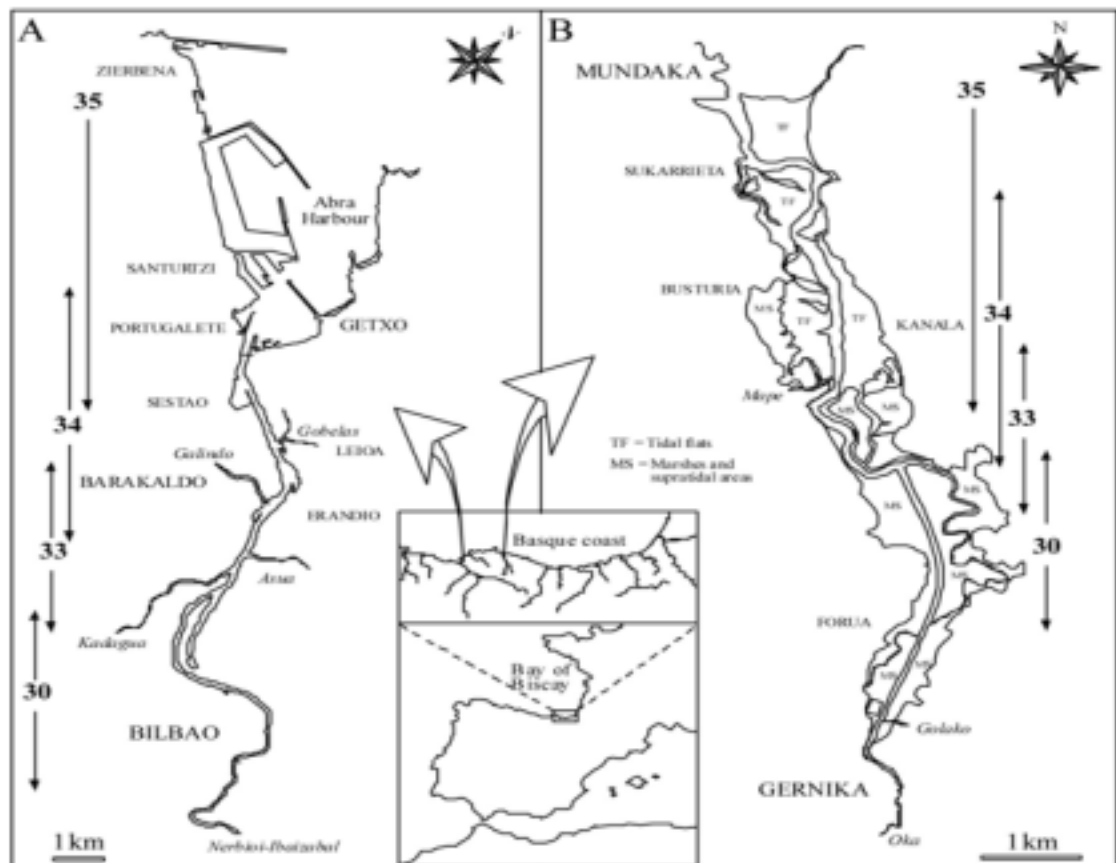
Helburua beraz, Urdaibai eta Nerbioiko estuarioetako uretan dagoen PAHen kontzentrazioa determinatzea da SBSE-GC-MS teknikaren bidez urtaro eta gazitasun maila desberdinetan. Gainera urtaro eta gazitasun ezberdinetan detektatutako konposatuen kontzentrazioen interpretazioa egingo da

Baldintza ezberdinetan analizatutako kontzentrazioak lortu direnean haien interpretazio estatistikoa egingo da. Horretarako, analisi kimimetrikoa erabiliko da, laginen eta osagaien arteko erlazioak ikusteko, laginak edo analitoak multzokatuz edo ezaugarri komunak bereiziz, hau da, urtaro eta gazitasunen arteko erlazioak ikusteko. PAH-en erlazio isomerikoak erabilita, konposatu hauen jatorria ere determinatuko da.

3 ATAL ESPERIMENTALA

3.1 LAGINKETA

Bizkaiko estuarioko gainazaleko urak bildu eta analizatu dira PAHen monitorizazioa egiteko. Estuarioko ur hauek hainbat lekutatik bildu dira, Nerbioi, Urdaibai, Asua, Galindo, Gobela eta Kadagua (Bizkaia, Euskal Herria) (ikusi 5. Irudia) 2013ko azarotik 2015eko otsailerarte 2. Taulan ikus daitekeen moduan. Laginak ibai hertzetatik edo Zodiak-a erabiliz hartu dira beharrezko gazitasuna zuten tokietan, beirazko botiletan bildu dira eta laborategira hotzean dauden kutxetan heldu dira. Lehenengo $2\text{ }\mu\text{m}$ -tako iragazkiekin iragazi dira eta behin laborategian, $0.45\text{ }\mu\text{m}$ -tako zelulosa iragazkiekin (Whatman, Kentucky, Erresuma Batuak) iragazi dira. Iragazitako ur laginak 4°C -tan gorde dira gehienez 48 orduz erauzketa egin baino lehen.



5. Irudia- Nerbioi eta Urdaibai mapak eta ohiko gazitasun eremuak ^[40].

13

2. Taula.- Laginen bilketa plangintza estuario bietan. Nerbioi eta Urdaibaiko kasuetan, laginak %30, %33 eta %35 gazitasunetan bildu dira kasu guztietan.

Laginketa epea Nerbioi Urdaibai Asua Galindo Gobela Kadagua Azaroa 2013

X X

Abendua 2013 X X

Urtarrila 2014 X X

Otsaila 2014 X X

Apirila 2014 X X X X X X **Maiatza 2014** X X

Uztaila 2014 X X

Abuztua 2014 X X X X X X **Iraila 2014** X X

Urria 2014 X X X X X X **Otsaila 2015** X X X X

3.1.1 Estuarioak

Estuarioa itsasaldien eraginpean dagoen ibai bokala bat da. Itsasaldi arteko ingurua, basa eta harezkoa. Hauek itsas mailaren eta ur gezaren isuriaren arabera eratzen dira ibaiko eta itsasoko uren topagunea bihurtuz. Zenbait giro mota elkartzen ditu (padurak, kanalak, lautadak...) eta aldaketa handiak jasaten ditu (gazitasuna, tenperatura, hezetasuna...). Estuarioen sailkapena beraien uren ezaugarriak direla

medio egitea ez da lan erraza. Hala ere, ekologiari eta ingurumenari dagokionez hau izan daiteke estuarioak sailkatzeko modurik egokiena. Estuario gehienak gazitasun ezberdina daukaten tartetan bana daitezke. Modu honetan % 35eko gazitasuna daukaten itsasoko ur gazietatik % 5 baino baxuago duten ur gezak aurki daitezke.

Nerbioiko estuarioak 100m-ko zabalera dauka eta kanalaren sakontasunak 2m-tatik 9m-ra hel daiteke bukaeran. Estuarioko urak Abra ibaian husten dira. Estuarioaren ezker aldeko aldea mendiez osatuta dago meatzaritzako zonaldekoak direnak. Gainera, 15 Km nabigarriak direnez Bilbo Handiaren historioan garrantzi handia dauka. Estuarioaren hidrografiari dagokionez $30 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ -eko fluxua dauka bere 1700 km^2 -tako azaleran batatz beste. Nerbioiko estuarioak 4 leku ezberdinetatik lortzen du ura: Kadagua, Galindo, Asua eta Gobelatik ^[41].

14

Urdaibaiko sistema estuarikoari dagokionez, Urdaibaiko Biosfera Erreserbaren bihotza osatzeaz gain, EAEko estuariorik handiena eta hobekien kontserbaturikoa da. Estuarioaren itsasaldi eremuak 1000 hektarea betetzen ditu Laidako hareatzatik Gernika-Lumo-raino. 12 Km-ko luzera eta kilometro bateko zabalera maximoa aurkezten ditu. Itsasoko urak, ur kontinentalak baino garrantzi handiagoa du estuario honetan, gazitasunari dagokionez estratifikazio baxuak egotea ekartzen du ^[43].

Estuarioetan ematen den iragazketaz gain, orokorrean estuarioetara hel daitezkeen kutsatzaileen banaketa hiru aldagairen arabera da: ingurune baldintzak eta propietate fisiko-kimikoak, ekosistema ezberdinetan bizi diren espezieen konposizio, masa, portaera eta ezaugarri anatomiko eta fisiologikoak eta kutsatzaileen propietate fisiko kimikoak.

3.2 ERREAKTIBOAK ETA MATERIALA

Laborategiko tresneria ur distilatuarekin garbitu da ($<0.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, Millipore, EEBB) xaboirik erabili gabe zeharkako-kutsadura iturriak saihesteko. Materiala azetonan (Q.P., Panreac Química, Espainia) sonifikatu da ordu betez eta ur ultra puruarekin garbitu da ($0.057 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, Milli-Q model, Millipore, EEBB) eta lehortzeko labean hutsi da 400°C -tan 4 orduz. Estandarrei dagokionez, SS TCL PAH Mix EPAko lehenetsuneko 16 PAH dituen nahastea Supelco (Walton-on-Thames, Erresuma Batuak) etxe komertzialetik lortu da. PAHen inguruko informazioa 3. Taulan laburbilduta dago.

$1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ stock disoluzio estandarra prestatuta zegoen metanoletan (Anhidroa, HPLC gradua, LabScan, Dublin, Irlanda) disoluzio hauek hotzean gorde dira

Sodio kloruroa (NaCl; Merck, Darmstadt, Alemania) laginetan eta kalibratuko disoluzioetan gehitu da beharrezkoa zen portzentaian, gazitasun berdina izateko lagin guztietan.

3. Taula- PAHen egitura, disolbagarritasuna, purutasuna, erretentzio denbora eta detekzioan jarraitu diren ioiak.

Konposatua	Egitura kimikoa	Log K _{ow}	Acy	Purutasuna (%)	Erretentzio	SIM (min)	Kuantifikazio
					<u>denborak</u>	<u>/egiaztapena</u>	
Azenaftilenoa		3.94	99.9	11.84	152/153	Ace	
Azenaftanoa		3.92	99.9	12.28	153/154	Flu	
Phe							
Ant							
Flr							
Pyr							
B[a]A							
Chr							
B[b]F							
B[k]F							
B[a]P							

D[ah]A

Dibenzo[a,h]antrazenoa 6.54 99.9 28.70 278/277

B[ghi]P

Benzo[g,h,i]perilenoa 6.70 99.6 28.70 276/277

Kow :Oktanol/Ura banaketa koefizientea, analitoaren kontzentrazioa ur eta oktanol fasearen arteko ratioa bezala ezagutzen da, bi fasetako oktanol/ur sistema batean, hau da, oktanol faseko kontzentrazioa/Ur faseko kontzentrazioa. *SIM*: selected ion monitoring.

16

3.2.1 Hagatxo birakariak

Hagatxo birakariak polidimetilsiloxanozko mintza dute (Twister® deitzen dira, Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Alemania) eta erauzketa kuantitatiboak egiteko erabiltzen dira. Tamaina ezberdineko hagatxoak saltzen dira baina 20 mm luzera eta 0.5 mm film-dunak aukeratu dira lan hau egiteko. Fase lodia dutenez, sentikortasun egokia lortzen da, aurrekontzentrazio ahalmena altuagoa baita.

Hagatxoak egokitu eta garbitu dira hornitzaileak ematen dituen gomendioekin: lehenengo hagatxoak kimikoki garbitu dira azetonitrilo:metanol (1:1) nahastearekin ultrasoinu bainuan 3 orduz, gero termikoki egonkortu dira nitrogeno korrantepean ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan 3 orduz egokitze termikoko unitatean (TC2 tutu egokitzailea, Gerstel).

3.3 KONPOSATU ORGANIKOEN ERAUZKETA

150 mL ur, gatz kantitate zehatzak (18 g gazitasuna %30 duten lagingentzat, 15.5 g %33 dutenentzat eta 17.25 g %35 dutenentzat) erauzketa egiteko hagatxo birakariak erabili dira 800 rpm-tan irabiagailu magnetikoan (Gerstel) 14 orduz orekako baldintzetan lan eginez. Erauzketa ondoren hagatxo birakariak uretatik atera, garbitu eta ondo sikatu dira paper baten laguntzaz. Bukatzeko $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan gorde dira GC-MS bidez analisisia egin arte.

Analitoen kuantifikazioa egiteko, hau da, lagingenetan zegoen PAHen kontzentrazioa determinatzeko, kalibratu prozedurala egin da. Horretarako, 150 mL-tako ontzietan estandar disoluzioaren bolumen ezberdinak gehituz $10\text{-}60 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ bitarteko kalibratua eraiki da eta 22.5 g sodio kloruro gehituz kontzentrazio ezaguneko disoluzioak prestatu dira. Kalibratuko lagingen erauzketa, lagingetan jarraitu den prozedura bera burutu da.

3.4 TD-GC-MS ANALISIA

Hagatxoan analisisia TD-GC-MS bidez egin da. Horrela hagatxoak termikoki desorbatu dira 300°C-tan 10 minutuz desortzio termikoko unitatean (TDU) (Gerstel) CIS-4 injektoreari (Gerstel) lotuta zegoelarik. TDU unitateak TDSA injektore

17

automatikoarekin (Gerstel) hornituta zegoen. Hagatxo birakariak dituzten beirazko tutuak injektore automatikoan jarri ziren. CIS-4 inketorearen programa honakoa izan zen: desortzio fluxua $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, buruguneko presioa 6.6 psi-koa eta kriofokatze tenperatura 0°C. Purga denbora 0.01 minutukoa izan zen, split balbula 1.51 minutuan zabaldu zen eta injektorearen tenperatura programa $12 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 300°C-rarte 3 minutuan tenperatura mantenduz izan zen.

TDU-a Agilent 6890 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EEBO) gas kromatografoari akoplatua zegoen. Kromatografia zutabea HP5-MS (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm , Agilent) erabili zen. Banaketarako erabilitako tenperatura programa hau izan da: $T_0 = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min), $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ -ko maldarekin 175°C (1 min)-rarte; $3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ -ko maldarekin 200 °C-rarte; $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ -ko maldarekin 240°C-rarte eta azkenik 30 °C-ko maldarekin 300 °C-ra igo da eta bertan 5 minutu mantendu da. Helioa (99.9995%, Carbuos Metálicos, Bartzelona, Espainia) erabili da gas garraiatzaile moduan $1.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ fluxu konstantean. Interfasearen tenperatura 310 °C-tan finkatu da. Detekziorako elektroien talkaren bidezko ionizazioa erabili da 70 eV tara kontrolatutako elektroien energiarekin eta 230 °C-ko tenperaturan. Kuadrupoloko tenperatura 150°C-koa izan da. Detekziorako Agilent 5975 ionizazio elektronikoko MS sistema (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EEBO) detektagailua erabili da. Detekzioa SIM (*Selected Ion Monitoring*) moduan egin da sentsibiltate altuagoa duelako eta 3. Taulan agertzen diren zatikiak erabili dira detekzioa egiteko.

3.5 ANALISI ESTATISTIKOA

Analisi estatistikoa egiteko osagai nagusien analisisia (*principal component analysis*, PCA) egin da The Unscrambler® programa (v. 9.7, Camo, Trondheim, Norvegia) erabiliz aldagai ezberdinen arteko erlazioak bilatzeko edota datuen artean dagoen bariantza ulertzeko.

Detekzio mugen azpitik zeuden analitoen emaitzak ez dira kontuan eduki, hau da, lehen 8 PAH ezberdinen kontzentrazioak hartu dira kontuan analisi estatistikorako

(naftalenoa, azenaftilenoa, azenaftenoa, fluorenoa, fenantrenoa, antrazenoa, fluorantrenoa eta pirenoa). Kontzentrazioak normalizatu eta eskalatu egin dira

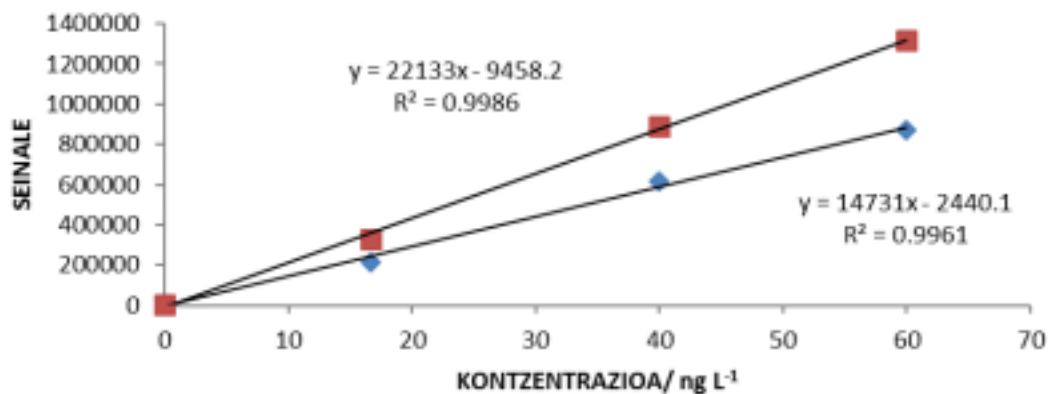
18

bariantza berdina izateko. Analizatzen diren kontzentrazioak laginetan aldagarritasun iturri asko ditu. Bariazio iturri horiek sortzen dituzten gorabeherak apaltzeko kontzentrazioen normalizazioa egin da. Lan honetan bataz besteko balioaren arabera normalizatu da. Datuak eskalatzeko aurretiaz erdiratzen dira, hau da, denentzat balio koordenatu berdina jartzen da, gero eskalatu egiten dira, guztietan maximoa berdina jartzen da. PCA bidez gazitasuna, urtaroa eta jatorriaren arabera erlazioak bilatu egin dira. Nerbiotik 45 lagin eta Urdaibaiko 45 (bestelako laginak 31 izan dira) lagin erabili dira analisi estatistikoa egiteko.

4 EMAITZAK ETA EZTABAIDAK

4.1 METODO ANALITIKOAREN XEHETASUNAK

Konposatuen kontzentrazioa determinatzeko kalibratu prozeduralak eraiki dira 10- 60 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ bitartean PAH bakoitzerako eta kanpaina bakoitzerako. Kalibratuaren linealtasuna egokia izan zen kasu guztietan, kalibratuaren korrelazio faktorea $r^2 > 0.99$ izan baita konposatu guztientzat, kanpaina guztietarako egindako kalibratuetan. Kalibratuaren adibidea 6. Irudian ikus daiteke.



6. Irudia- Kalibratu prozedurala (10-60 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ tartean) : urdinez naftalenoaren eta gorritz azenaftenoaren kalibratu zuzenak.

Metodoaren errepikakortasuna kalkulatzeko, 45 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ kontzentrazioko lagin sintetikoa errepikatu zen 3 aldiz. Zehaztasuna ere kontrolatu egin zen eta analito guztientzat %83-94 bitarteko emaitzak lortu ziren. Egun bereko errepikakortasuna, desbideratze estandar erlatiboarekin (% DEE) kalkulatu zen. Prozeduraren errepikakortasuna oso ona izan da orokorrean; izan ere konposatu guztientzako desbiderazio estandar erlatiboa %4-9 izan da, naftaleno eta azenaftilenorentzat, konposatu lurrunkorrenentzat (naftalenoa eta azenaftilenoa) izan ezik; hauentzat desbiderazio estandar erlatiboa %10-13 artean izanik.

Edozein prozesu analitikoetan zurien erabilpena ezinbestekoa da matrize edota errektibo ezberdinak ebaluatu nahi izanez gero. Zuriak, analitoak izan ezik beste errektibo guztiak dituen disoluzioa da. Detekzio mugak (dm) kalkulatzeko zuri baten determinazioa eta $S(\text{dm}) = S(\text{zuria}) + 3S_{\text{zuria}}$ erabiliz non S_{zuria} errepikapenen neurketatik lor daitekeen (Ikusi 4. Taula).

Analitoak DM ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

Naftalenoa 2.26

Azenaftilenoa 0.13

Azenaftenoa 1.64

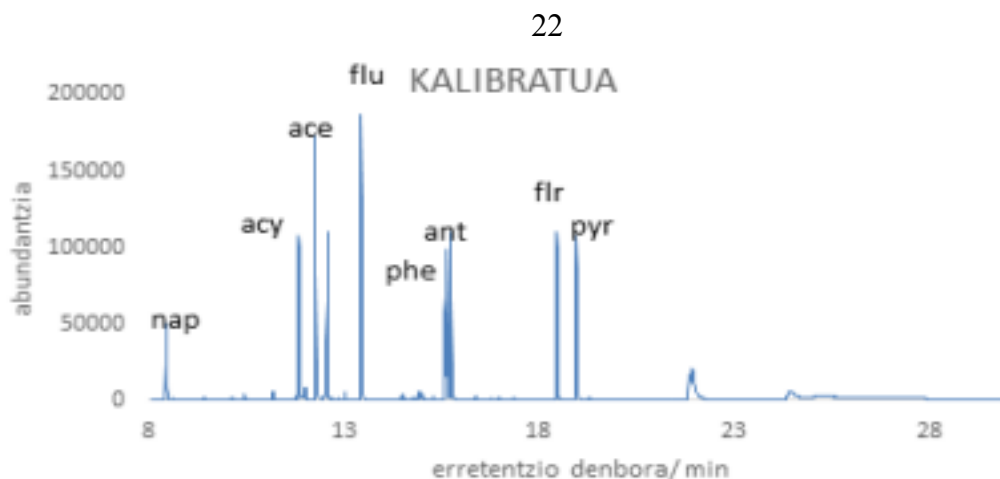
Fluorenoa 0.07
Fenantrenoa 0.49
Antrazenoa 0.20
Fluorantrenoa 0.34
Pirenoa 0.28

4.2 PAHen KONTZENTRAZIOA ESTUARIOKO UR LAGINETAN

Kanpaina guztietan aztertutako uren kontzentrazioak 1. Eranskinean agertzen dira baina txosten honetan 5. Taulan laginketa puntu bakoitzean eta kanpaina bakoitzean aztertutako PAH-en kontzentrazio guztien batukaria zehazten da, %95-eko konfiantza mailan.

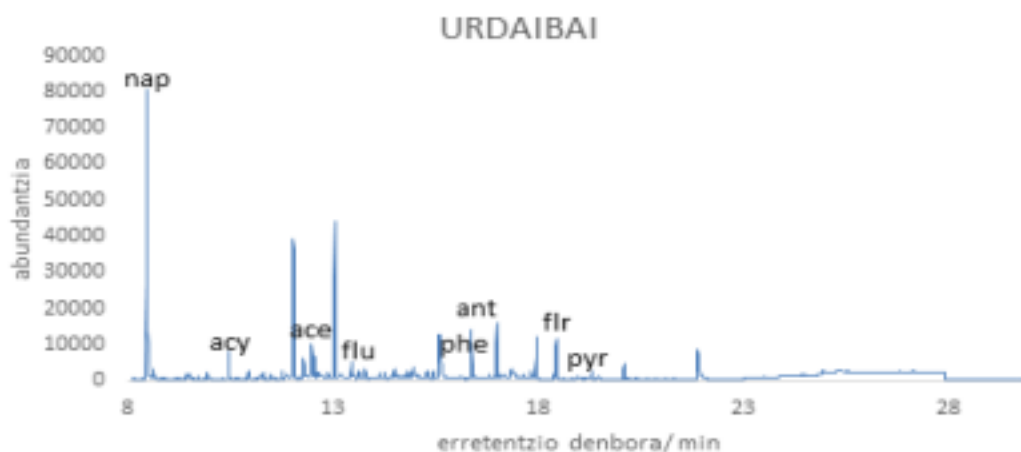
Lagin bakoitzeko bi erreplika egin dira, ondorioz desbideratze estandar erlatiboa kalkulatu da. Laginen %DEE %20 baino baxuagoa ematen baldin bada emaitzak ontzat hartuko dira. Orokorrean analisi guztietan DEE %20 baino baxuagoak lortu direnez, emaitza onak direla esan daiteke.

Adibide giza 7. Irudian kalibratuko disoluzio bat aztertzerakoan lortutako kromatograma ikus daiteke eta 8. Irudian Nerbioi eta Urdaibaiko lagin errealen kromatogramak ikus daitezke.





a)
a)



b)

8 .Irudia- Lagin errealak aztertzerakoan lortutako SIM kromatogramak: (a) Urdaibaiko lagin errealaren kromatograma (%35 gazitasunean) (b) Nerbioiko lagin errealaren kromatograma (%33 gazitasunean).

23

5. Taula- PAHen batukaria ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ -tan) eta ziurgabetasuna (s) laginketa puntu eta urtaro ezberdinetan.

	$\text{ng L}^{-1} \Sigma[\text{PAH}]$ s $\Sigma[\text{PAH}]$ s	
30	azaroa 2013 ^{37 9}	Maiatza 2014 ^{30 9}
NERBIOI URDAIBAI	33 106 32 43 12 35 214 65 65 21 30 65 21 40 12 33 65 21 54 17 35 31 9 55 18	
30	abendua 2013 ^{- 13 4}	Uztaila 2014 ^{13 1}
NERBIOI URDAIBAI	33 15 4 18 3 35 3 0.2 23 5 30 8 2 19 4 33 11 3 9 1 35 11 3 10 3	
30	Abuztua 2014 ^{- -}	
Urtarrila 2014 ^{19 4}		

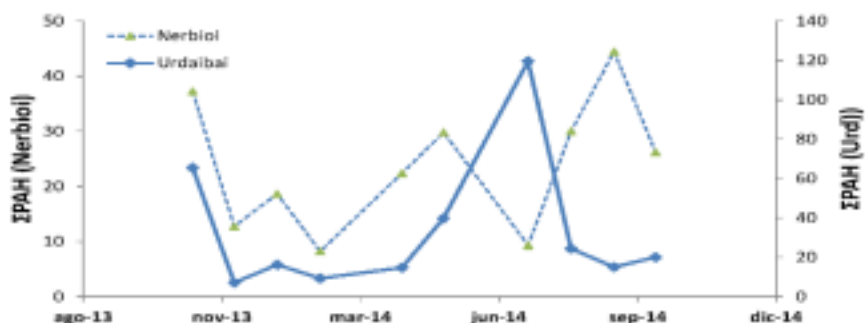
Beti lortzen dira naftaleno kontzentrazio altuagoak, beste PAH-ekin alderatuz, konposatu hau uretan disolbatzen delako. Zenbat eta pisu molekular altuagoa izan kontzentrazio baxuagoak lortuko dira uretan. Ikus daitekeen moduan, legedien barruan sartzen dira lortutako kontzentrazioak.

Hainbat lan egin dira azken urteetan ibaiko edota estuarioetan dagoen kutsadura organikoaren eta metalikoaren kontzentrazioa determinatzeko ^[42,43] eta izakiek pairatzen dituzten efektu kaltegarriak neurtzeko ^[44,45] ahaleginak egin dira. Lan hauetan Urdaibaiko arrainetan prozesu industrialarekin erlazionaturiko kutsadura

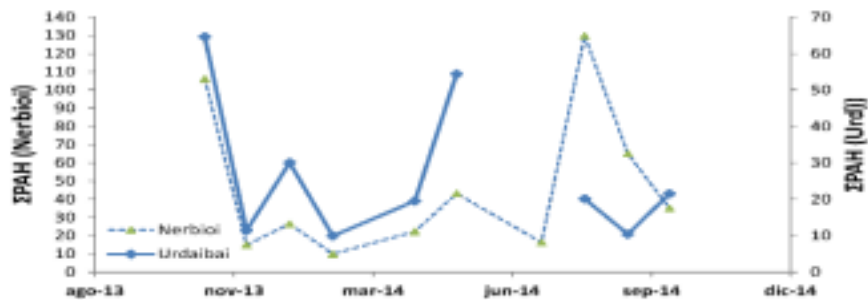
24

neurtu zen. Gainera, estuarioko lagin ezberdinetan neurtu ziren PAHak. Ondorio bezala esan daiteke Urdaibaiko estuarioa kutsadura baxuko edo ertaineko zonaldea dela eta gainera urtaroaren arabera ez direla kontzentrazio-mailen gorabehera esanguratsurik erakusten. Lan gehienetan sedimentuetan edo muskuiluetan neurtzen da PAHen kontzentrazioa. Sanchez-Avila et al.^[45]-en arabera Urdaibiko PAHen kontzentrazio osoa $33 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ -koa da, pareko mailako kontzentrazioak lortzen dira nahiz eta lan honetan lortzen diren datuak aldarekotasun handia erakutsi.

Bestalde, PAHen kontzentrazio osoa, laginketa puntu ezberdinetan, urtaro ezberdinetan eta gazitasun ezberdinetan irudikatu da 9. Irudian, sakabanaketa ezberdinen bat dagoen aztertze.



a)



b)

c)

9. Irudia- Urdaibai eta Nerbioiko PAHen kontzentrazioa (emaitza PAH guztien kontzentrazioaren batukari gisa adierazita, $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ -tan) gazitasun ezberdinetan: a)%30, b)%33 c)%35.

25

9. Irudian ikus daitekeen moduan, ildo orokorretan, PAH-en profila parekoa da laginketa puntu, urtaro eta gazitasun ezberdinak alderatzen badira. Oro har, kontzentrazio maximoak 2014ko Udan eta 2013ko Urrian lortu dira, eta kasu gehienetan gazitasuna maximoa izan denean.

4.3 PAHen JATORRIAREN DETERMINAZIOA

PAHak iturri naturaletatik kantitate esanguratsuetan sortzen diren arren, jatorri antropogenikoa dute nagusiki. Hala, jatorria petrogenikoa eta pirolitikoa izan daiteke.

Jatorri petrogenikoaren barnean, petrolioaren eta beronen deribatuen isurketak ditugu eta jatorri pirogenikoaren barnean, erreketak ez-osoak gertatzen direnean sortzen diren isurketak. Hainbat industria prozeduraren ondorioz atmosferara igorri eta garraio atmosferikoaren bidez itsas ingurumenera iristen dira. Horiek, hidrofobikoak izanik, materia partikulatua erraz adsorbatu eta sedimentuetan zein itsas bizidunetan pilatzen dira gehien bat.

Erlazio isomeriko batzuk daude baso-suteak/ egurraren erreketak erlazionatzen dituztenak ^[17]. Iturri naturaletan petrolioa da gehien bat kutsatzen duena. Erregai fosiletan PAH-ak egoera naturalean agertzen dira (PAH petrogenikoak). Autoek emititutako gasetan ere PAH-ak agertzen dira eta erlazio isomeriko batzuk daude iturri honekin erlazionatzen dituztenak ^[16]. Itsasoetako PAH-ak eragindako kutsaduran, ezberdintzen da jatorri petrogenikoa eta pirolitikoa duten artean. Erlazio isomerikoak kontuan hartzen dira ezberdintasun hau egiteko. PAH ratioak erabili egiten dira konbustioaren jatorria zein den auresateko. Orokorrean, jatorri petrogenikoa duten PAHak pisu molekular baxuko 2-3 eraztuneko konposatuak ugarian izaten diren bitartean, jatorri pirolitikoa duten PAHak pisu molekular handiko 4-6 eraztuneko konposatuak ugariak dira^[17].

Baina PAHen jatorria zehatzago aztertzeke arestian aipatutako erlazio isomerikoak erabiltzen dira ^[16,17]. Irizpide termodinamikoak eta zinetikoak kontuan hartuta, erlazio hauek aurkeztu dituzten balioen arabera iturri ezberdineko PAHak desberdindu daitezke (ikus 6. Taula)

26

6. Taula- PAHen jatorria ondorioztatzeko Yunker eta laguntzaileak proposaturiko erlazio isomerikoak ^[17].

Ant/(Ant+Phe) Flt/(Flt+Pyr) BaA/(BaA+Chy) Ind/(Ind+BghiP)

Petrolioa <0.1 <0.4 <0.2 <0.2
>0.35 >0.5

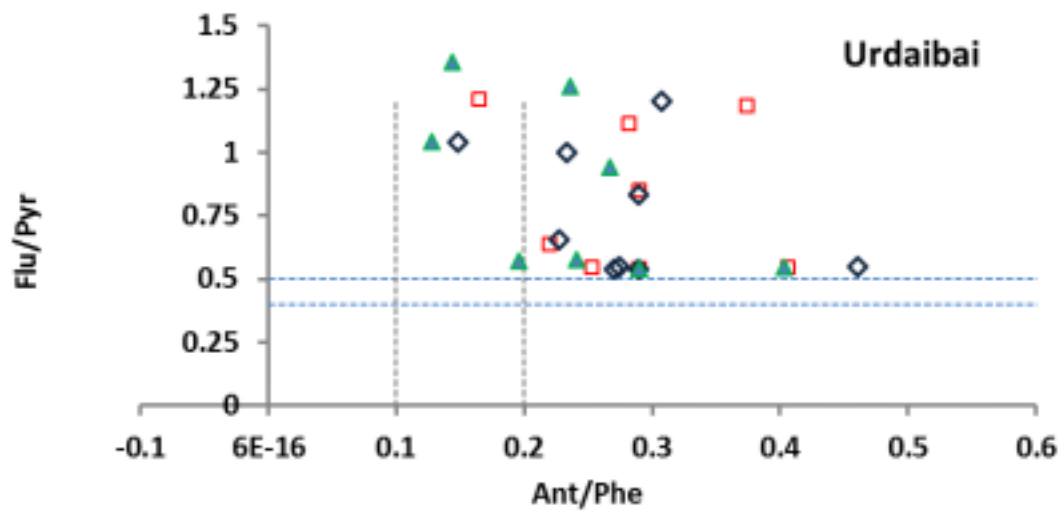
Petrolioaren erreketak

Ikatza edo egur erreketak

>0.1 0.4-0.5 >0.35 0.2-0.5 >0.1 >0.5

Laginetan aurkitzen diren hidrokarburo polizikliko aromatikoaren isomero desberdinen aldaraketak eginda, PAHen jatorria estima daitezke jada aipatu da 10. eta 11. Irudietan Nerbioi eta Urdaibaiko isomeroen erlazioa behatu daitezke jatorria zein den

determinatzeko



10. Irudia– Urdaibaiko PAHen jatorriaren determinazioa Flt/(Flt+Pyr) eta Ant/(Ant+Phe) erlazio isomerikoaren arabera.

27



11. Irudia- Nerbioiko PAHen jatorriaren determinazioa Flt/(Flt+Pyr) eta Ant/(Ant+Phe) erlazio isomerikoaren arabera.

Ikus daitekeen moduan analizatutako PAH guztiak errekontzagatik eratu egin dira, arestian aipatutako erlazioak kontuan hartuz errekontzaren zonaldean agertzen direlako. Isomeroen erlazio hau formazio beroan oinarritzen da banaketa egiteko, zenbat eta energia altuagoa behar izan sortzeko jatorria errekontzatik izan behar da

eta ez petrolioaren sorreragatik.

4.4 OSAGAI NAGUSIEN ANALISIAREN BIDEZKO AZTERKETA

Datu kimiko multzo erraldoiaren interpretazio egokia egiteko, beharrezkoa da emaitzak ulertzen ahalbidetzen diguten analisi estatistikoak erabiltzea. PCA (osagai nagusien analisisa) erabiltzea oso ohikoa bihurtu da inguruneko analisisetan, datuen bolumen handiak joerak eta erlazioak ezberdintzea lan zaila bihurtzen dute.

Osagai nagusien analisiak erabilera bikoitza du: agerian ez dauden aldagaiak aurkitzen laguntzen du eta gainera normalean erlazionatuta dauden aldagaiak aldagai independente berrietan bihurtzen ditu.

Behin kontzentrazioak bildu diren, datu-sorta osoaren tratamendua aldagai askotariko metodoen bidezkoa egin da laginen eta osagaien arteko erlazioak agerian utzi ahal ditugu, laginak edo analitoak multzokatuz edo ezaugarri komunak bereiziz. PCA

28

egin baino arinago datuak tratatu behar dira. Alde batetik, aldagai askotariko analisiak aplikatu ahal izateko, aldagaiak banaketa normala izan behar dute, eta 12. Irudian ikus daitekeen bezala, banaketa normala ziurtatzeko nahitaezkoa da eraldaketa logaritmikoa aplikatzea PAHen kontzentrazioetan.



a)

b)



12. Irudia- Naftalenoaren kontzentrazioen banaketa Nerbioiko itsasadarrean. a) Datu gordinak, b) Eraldatze logaritmikoa egin ondoren

Ikus daitekeenez, PAHen datuak logaritmoen bitartez eraldatu behar dira aurrera segitu ahal izateko. Hori dela eta, PAHen kontzentrazioak modu honetan eraldatu dira: $PAH^* = \text{Log} (PAH + 1)$ horrela banaketa normalak lortzeaz gain datuak beti positiboak dira. Datuak normalizatzeko, *normalization* PAH (*mean normalization*) eragiketa erabili da, kontzentrazio osoen araberrako aldagarritasuna minimizatzeko helburuarekin. Kontzentrazio guztiak normalizatu ondoren, guztien azalera osoa

29

berdina da. PCA egiteko PAHen kontzentrazioak estandarizatu dira, hau da, aldagai guztiei pisu bera eman zaie lortutako ereduak kontzentrazioaren araberrako eragina ez izateko. Bukatzeko, analisisia egin aurretik, datu matrizea autoeskalatu zen (zentratu eta zutabe bakoitzeko desbideratze estandarrekiko normalizatu).

Detekzio mugen azpitik dauden konposatu hauek ez dira kontuan eduki PCA egiteko. Analizatu gabeko laginekin edo detekzio mugatik behera gertatu direnekin, zer egin erabaki behar da, balio ezezagun horien ordezt 0 jartzea ezinezkoa da, horren ordezt “m” bat idatzi da, balio galdua dela adierazteko (*missing*).

PCA-aren kalkuluari dagokionezt bi aukera eskaintzen ditu The Unscrambler® programak, eredu berresteko erabiltzen den prozeduraren arabera. Aukera sinpleena *leverage correction* izenarekin adierazita agertzen da eta bigarrenak berrespen gurutzatuarekin (*cross validation* delakoa). Hasierako saiaketak ereduak berresteko, azkarragoa den *leverage* delako zuzenketarekin egin dira. Bukaerako ereduak, berriz, berrespen gurutzatuaren bitartez (edo *cross-validation* delakoaz) eraiki dira eredu zurrunagoak lortzen baitira.

Nerbioi itsasadarreko emaitzak bakarrik (guztira 45 datu) kontuan hartuta, matrizearen aldakortasuna aztertzezt zortzi osagai nagusi zituen eredu erabili da.

Lortu den ereduaren lehen hiru osagai nagusiek bariantza osoaren %83 azaltzeko gaita (%46, %20 eta %17 hurrenez hurren). 13. Irudian bildu dira PC1-PC2 eta PC2-PC3 laginen proiektzioak (*scores* direlakoak, hain zuzen) koloreen arabera markatuta.

30

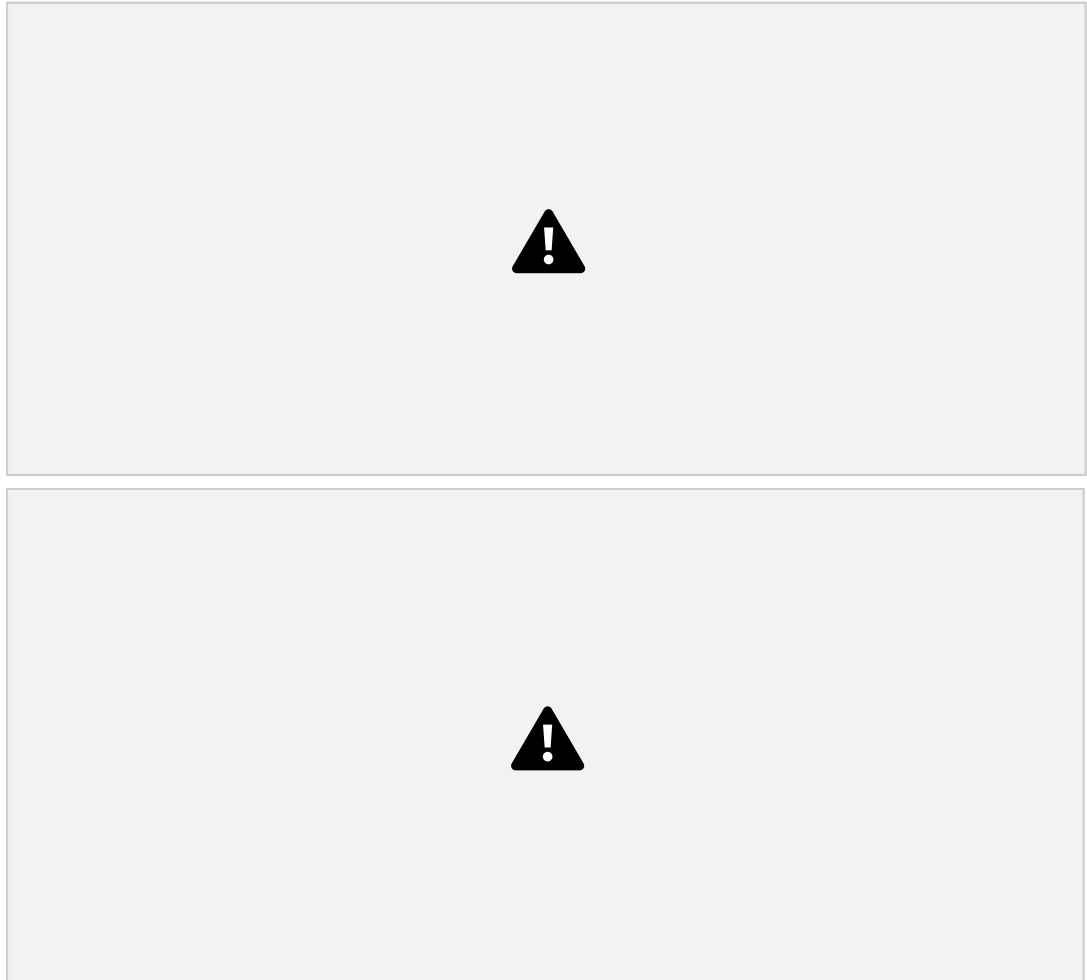


13. Irudia- Nerbioi itsasadarreko laginen proiektzioa PC1-PC2 planoan (goian) eta PC2-PC3 (behean). Koloreak ezarri dira laginak noiz hartu direnen arabera (goian) eta gazitasunaren arabera (behean).

Nahiz eta datuak egitura argia ez erakutsi koloreen arabera irudiak zer adierazi

nahi duten azaldu daiteke. PC1-PC2ko proiektzioan kanpainaren arabera egitura bat dagoela aditzera ematen digu, ezkerretik eskuinera, eta PC2-PC3 proiektzioak, berriz, gazitasunaren arabera, behetik gora. PAHaren banaketaren arabera azalpenak eman ahal izateko, laginen proiektzioak egin beharrean aldagaienak irudikatu dira 14. Irudian.

31



14. Irudia- Nerbioi itsasadarreko aldagaien proiektzioa PC1-PC2 planoan (goian) eta PC2- PC3 (behean).

Urdaibaiko estuarioko datuak (guztira 45 datu) kontuan hartuta, lehen hiru osagai nagusiek %67ko bariantza azaltzen dute (%30, %20 eta %14, hurrenez hurren). Lehenago bezala, 15. Irudian bildu dira laginen proiektzioak PC1-PC2 planoan (*scores*) eta aurreko koloreen irizpidearekin.

Kasu honetan ezin daiteke esan kanpainaren datak eta gazitasunak argi azaltzen dutenik lortutako irudiak baina joera arin bat nabarmentzeko modukoa dela uste dugu.



15. Irudia- Urdaibai itsasadarreko lagingen proiektzioa PC1-PC2 planoan (goian) eta PC2-PC3 (behean).

PAHaren banaketaren arabera azalpenak eman ahal izateko, lagingen proiektzioak egin beharrean aldagaienak irudikatu dira 16. Irudian.



16. Irudia- Nerbioi itsasadarreko aldagaien proiektzioa PC1-PC2 planoan (goian) eta PC2- PC3 (behean).

Nerbioi behe arroko ibaien ibaiadarrak (Asua, Gobela, Kadagua, Galindo) batera tratatu dira datu gutxiago baitaude eta kasu horietan nekez ziurta genezakeen gazitasunaren balioaz. Hala ere, 17. Irudian bildu dira *scores* (laginen proiektzioa osagai nagusien ardatzen arabera) delakoen irudiak.



17. Irudia- Gainontzeko ibaiadarreko laginen proiektzioa PC1-PC2 planoan (goian) eta PC2-PC3 (behean).

5 ONDORIOAK

Lan honen helburu nagusia Nerbioi eta Urdaibaiko estuariotako uretan PAHen kontzentrazioa determinatzea zen. Erabilitako metodo analitikoa aurretiaz garatuta zegoenez emaitza egokiak lortu dira zehaztasun eta doitasunari dagokionez. Ondorio nagusi gisa, laginketa kanpaina guztietan neurtutako PAH-en kontzentrazioa maila

parekoa izan da.

PAHen jatorri zehatza determinatzeko asmoz, erlazio isomerikoak erabili dira. Horrenbestez, erregaien erreketak izan dela konposatu hauen jatorri nagusia ondorioztatu da.

Azkenik, datuen analisi kimimetrikoa egiterakoan, ezin izan da eredu zehatzik eratu, PAH-en distribuzioa gazitasun eta jatorriarekin erlazionatzen dituenik. Aztertutako gazitasun tarte horren zurrana izanik (% 30 – 35) aztertutako markatzaileak ez dira egokiak ezberdintasun nabarmenak ikusteko. Hortaz, nahiz eta ikerketa genetikako ikuspuntu batetatik egindako beste ikerketa batzuetan fitoplankton eta zooplankton espezie berriak bilatzeko gazitasun tarte hori nahikoa izan, itsasadarretan dauden mikropilanktonen biodibertsitatea PAHen banaketarekin erlazionatzea eta korrelazio zuzena aurkitzea ez da posiblea izan. Beste konposatu organiko batzuen edota metalen distribuzioa azter daiteke etorkizuneko lanetan gazitasun ezberdinetan aurkitutako espezie berrien markatzaile gisa.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Walker, C. H.: Organic Pollutants. An ecotoxicological perspective, CRC Press. 2009.
- [2] Landis, W.G.; Ruth M. Sofield,R.; Yu, M.H. Introduction to Environmental Toxicology: Molecular Substructures to Ecological Landscapes, 4. Edizioa, CRC Press, 2010.
- [3] Dunnivant, F. M. eta Anders, E. (2006): A basic introduction to pollutant fate and transport. An Integrated Approach With Chemistry, Modeling, Risk Assessment, and

Environmental Legislation, Wiley Interscience. Harrad, S. (ed.) (2010): Persistent Organic Pollutants, Wiley.

[4] Borja A., Solaun O., Galparsoro I., Tello E.M., Muxika I., Valencia V., Bald J., Franco J., Manzanos A. (2004). Caracterización de las presiones e impactos en los estuarios y costa del País Vasco. Informe de la Fundacion AZTI para la Dirección de Aguas del Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, Gobierno Vasco, 322 orr.

[5] Dirección de Aguas (2007). Red de vigilancia del estado de la contaminación por sustancias prioritarias en rios de la C.A.P.V. Informe de resultados. Campaña 2006: Diagnóstico por Unidades Hidrológicas. Oiartzun. Ingurumena. Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, Gobierno Vasco. 266 orr.

[6] European Commission. Scientific Committee on food. Opinion of the Scientific Committee of Food on Tahitian Noni Juice. December 2002.

[7] Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE 21.02.2003, num. 45, 7228-7245.

[8] Decisión 2455/2001/CE de 20 noviembre. Lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. O.J. 15.12.2001, LC 331, 1-5.

[9] European Commission, 2013, Commission Decision 2013/480/EU, of 20 September 2013, Establishing, Pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, the Values of the Member State Monitoring System

39

Classifications as a Result of the Intercalibration Exercise and Repealing Decision 2008/915/EC, European Commission (2013), orr. 47.

[10] Orecchio, S.; Papuzza, V.; Hazard, J. Mater. International Journal of Chemical and Analytical Science 2009, 164, 876–883.

[11] Brown, J.N.; Peake, B.M. Analytica Chimica Acta, 2003, 486, 159–169.

[12] Stellman J. M Hidrocarburos poliaromáticos. Enciclopedia de Salud y seguridad en el Trabajo – 3. Edizioa. Organización Internacional del Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales-Subdirección General de Publicaciones. España. 1998.

[13] Atanassova, I.; Brummer, G.W. Geoderma, 2004, 129, 27–34.

[14] Martinez, E.; Gros, M.; Lacorte, S.; Barcelo, D. Journal of Chromatography A, 2004, 1047, 181–188.

- [15] K. Srogi. *Environmental Chemistry Letters*. 2007, 5, 169-195.
- [16] Barata, C.; Calbet, A.; Saiz, E.; Ortiz, L.; Bayona, J.M. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24, 2992-2999.
- [17] Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre. *Geochemistry of Organic Substances*. 2002 33, 489–515.
- [18] Van Oostdama, J.; Donaldsona, S.G.; Feeleyc, M.; Arnoldc, D.; Ayotted, P.; Bondyc, G.; Chane, L.; Dewailyd, E.; Furgalf, C.M.; Kuhnleine, H.; Loringg, E.; Muckleh, G.; Mylesi, E.; Receveurj, O.; Tracyk, B.; Gilll, U.; Kalhokm, S. *Science of The Total Environment*. 2005, 351-352, 165-246.
- [19] Tobiszewski, M.; Mechlinska, A.; Zygmunt, B.; Namiesnik, Trends in *Environmental Analytical Chemistry*. 2009, 28, 943-956.
- [20] Kamalakkannan, R.; Zettel, V.; Goubatchev, A.; Stead-Dexter K.; Ward N.I. *Journal of Enviromental Monitoring*. 2004, 6, 175-181.
- [21] Librando, V.; Hutzinger, O.; Tringali, G.; Aresta, M. *Chemosphere*, 2004, 54, 1189-1197.
- [22] Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J.L. *Environmental Pollution*, 2004 132, 1-11.

40

- [23] Bartolome, L.; Cortazar, E.; Raposo, J.C.; Usobiaga, A.; Zuloaga, O.; Etxeberria, N.; Fernandez, L.A. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1068, 229-236.
- [24] Prieto, A.; Zuloaga, O.; Usobiaga, A.; Bartolome, L.; Fernandez, L.A.; Etxebarria, N.; Ciprain, E.; Alonso, A. *Marine Pollution Bulletin* 2008, 56, 2094-2099.
- [25] Ke, L.; Yu, K.S.H.; Wong, Y.S.; Tam, S.F.Y. *Science of Total Environment*, 2004, 340, 177–187.
- [26] Shi, Z.; Tao S.; Pan, B.; Fan, W.; He, X.C.; Zuo, Q.; Wu, SP.; Li, B.G.; Cao, J.; Liu, W.X.; Xu, F.L.; Wang, X.J.; Shen, W.R.; Wong, P.K. *Environmental Pollution*, 2005 134, 97-111.
- [27] Roy, G.; Vuillemin, R.; Guyomarch, J. *Talanta* ,2005, 66, 540–546.
- [28] King, A.J.; Readman, J.W.; Zhou, J.L. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 523, 259-267.
- [29] Leon, V.M.; Alvarez, B.; Cobollo, M.A.; Munoz, S.; Valor, I. *Journal of Chromatography A*, 2003, 999, 91–101.

- [30] David, F.; Tienpont, B.; Sandra, P. *Pharmaceutical and Biomedical Analysis. Eur.*, 2003, 16, 410-427.
- [31] Kawaguchi, M.; Ito, R.; Saito, K.; Nakazawa, H. J. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2006, 40, 488-503.
- [32] David, F.; Sandra, P. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1152, 45-61.
- [33] Baltussen, E.; Cramers, C.A.; Sandra, P. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2003, 73, 3-9.
- [34] Baltussen, E.; Cramers, C.A.; Sandra, P.; David, F. J. *Microcolumn Separations* , 1999, 11 ,737-749.
- [35] Niehus, B.; Popp, P.; Bauer, C.; Peklo, G.; Zwanziger, H.W.; *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2002, 82, 669-676.
- [36] Bicchi, C.; Cordero, C.; Iori, C.; P. Rubiolo, P.; Sandra, P. *Journal of High Resolution Chromatography* 2000, 23, 539-546.
- 41
- [37] Prieto, A.; Basauri, O.; Rodil, R.; Usobiaga, A.; Fernández, L.A.; Etxebarria, N.; Zuloaga, O. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217, 2642–2666.
- [38] Hyötyläinen, T.; Riekkola, M.L. *Analytica Chimica Acta*. 2008. 614, 27–37.
- [39] Richardson, A. J. In *hot water: zooplankton and climate change*. – *ICES Journal of Marine Science*, 2008, 65: 279–295.
- [40] Uriarte, I.; Villate, F. *Journal of Plankton research*, 2005, 27 863-874.
- [41] Cearreta, A.; Irabien, M.J.; Leorri, E.; Yusta, I.; Croudace, I.W.; Cundy A.B. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2000, 50, 571-592.
- [42] Puy-Azurmendi, E.; Navarro, A.; Olivares, A.; Fernandes, D. ; Lopez de Alda, M.; Porte, C.; Cajaraville, M.P.; Barcelo, D.; Piña, B. *Marine Environmental Research*. 2010 70, 142-149 .
- [43] Cortazar, E.; Bartolome, L.; Arrasate, S.; Usobiaga, A.; Raposo, J.C.; Zuloaga, O.; Etxebarria, N. *Chemosphere*. 2008. 72, 1467-1474.
- [44] Puy-Azurmendi, M.; Ortiz-Zarragoitia, M.; Villagrasa, M.; Kuster, M.; Aragón, P.; Atienza, J.; Puchades, R.; Maquieira, A.; Domínguez, C.; López de Alda, M.; Fernandes, D.; Porte, C.; Bayona, J.M.; Barceló, D.; Cajaraville, M.P. *Science of The Total Environment* 2013. 443, 233-244.
- [45] Sánchez-Avila, J.; Vicente, J.; Echavarri-Erasun, B.; Porte, C.; Tauler, R.; S.

42

1. Eranskina- PAH-en kontzentrazioa laginketa puntu desberdinetan eta laginketa kanpainia ezberdinetan. Kontzentrazioak $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ -tan adierazita daude %95-eko konfiantza mailan ($n=3$).

($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) Nap Acy Ace Flu Phe Ant Flr Pyr

a z a r o a 2 0 1 3	NE R	30 33 35	28 ± 5 0.9 ± 0.3 4.1 ± 0.1 2 ± 1 2 ± 1 <0.2 <0.3 0.5 ± 0.2 92 ± 20 0.9 ± 0.5 6.2 ± 0.1 <0.3 0.5 ± 0.2 188 ± 90 0.3 ± 0.2 5.1 ± 0.1 12 ± 2 2.1 ± 0.7 1.1 ± 0.3 4.9 ± 0.9 <0.3
	U R D	30 33 35	60 ± 1 0.5 ± 0.2 1.3 ± 0.2 1.1 ± 0.3 0.9 ± 0.1 0.6 ± 0.1 <0.3 <0.3 22 ± 3 0.3 ± 0.2 0.2 0.6 ± 0.1 <0.3 <0.3 26 ± 1 0.3 ± 0.2 0.9 ± 0.3 1.3 ± 0.3 0.7 ± 0.2 0.5 ± 0.1 <0.3 <0.3
a b e n d u a 2	NE R	30 33 35	10 ± 7 0.3 ± 0.3 1.1 ± 0.5 0.5 ± 0.1 0.6 ± 0.4 <0.2 <0.3 <0.3 12 ± 5 0.2 ± 0.2 0.9 ± 0.2 <0.3 <0.3 1 ± 1 0.5 ± 0.3 0.6 ± 0.3 <0.3
	U R D	30 33 35	4.6 ± 0.9 0.2 ± 0.1 0.5 ± 0.1 0.5 ± 0.1 0.6 ± 0.3 <0.2 <0.3 <0.3 9 ± 3 0.2 ± 0.1 0.7 ± 0.2 <0.2 <0.3 <0.3 9 ± 3 0.1 ± 0.2 0.6 ± 0.1 0.3 ± 0.1 0.6 ± 0.1 <0.2 0.4 ± 0.3 <0.3

0 1 3			
U r t a r ri l a 2 0 1 4	NE R	30 33 35	13 ± 3 0.7 ± 0.3 2.2 ± 0.5 0.4 ± 0.3 1.2 ± 0.2 <0.2 0.7 ± 0.3 <0.3 22.7 ± 0.2 0.4 ± 0.1 0.4 ± 0.2 <0.3 - - - - -
	U R D	30 33 35	13.1 ± 0.1 <0.1 <2 0.1 ± 0.6 <0.5 <0.2 <0.3 <0.3 26 ± 1 1 ± 1 <2 0.1 ± 0.1 0.5 ± 0.1 < ± 0.4 <2 0.7 ± 0.1 <0.5 <0.2 <0.3 <0.3
o ts a il a 2 0 1 4	NE R	30 33 35	5.0 ± 0.6 0.2 ± 0.1 <2 0.1 ± 0.1 <0.5 <0.2 <0.3 <0.3 6.4 ± 0.1 0.4 ± 0.1 <2 0.2 ± 0.1 < - - - - -
	U R D	30 33 35	5.8 ± 0.3 0.3 ± 0.1 <2 0.2 ± 0.1 <0.5 <0.2 <0.3 <0.3 6.7 ± 0.1 0.2 ± 0.1 <2 0.1 ± 0.1 < 1 0.5 ± 0.1 <2 0.2 ±

I

NER³⁰15 ± 52.0 ± 0.3 2.0 ± 0.3 0.2 ± 0.1 0.9 ± 0.1 <0.21.2 ± 0.2 0.8 ± 0.2 la 2014

33 17 ± 55.5 ± 0.1 1.7 ± 0.3 0.2 ± 0.1 0.6± 0.2 <0.21.1 ± 0.2 0.8 ± 0.1 35 18 ± 6 <0.1<2 0.2 ±
0.1 0.8± 0.2 <0.2 0.9 ± 0.2 0.5 ± 0.1

a p ri	U R D	30 33 35	10 ± 1 0.7 ± 0.1<2 0.2 ± 0.1 <0.5 <0.2 1.7 ± 0.2 0.3 ± 0.1 15 ± 10.4 ± 0.1<2 0.2 ± 0 13 ± 3 0.3 ± 0.1<2 0.2 ± 0.1 0.6 ± 0.2 <0.24.6 ± 0.2 <0.3
--------------	-------------	----------------	---

r ⁱ			
M a i a t z a 2 0 1 4	NE R	30 33 35	25±3 <0.12.2 ± 0.1 <0.11.1 ± 0.4 0.2 ± 0.1 0.6 ± 0.3 0.7 ± 0.3 33.9 ± 0.7 <0.16.1 ± 0.1 0.1 0.6 ± 0.1 61 ± 3 <0.1<2 0.7± 0.1 0.6 ± 0.1 <0.2 0.6 ± 0.1 <0.1
	U R D	30 33 35	36 ± 2 0.8 ± 0.1<2 <0.1 0.7 ± 0.2 <0.2 0.5 ± 0.1 <0.3 50 ± 101.0 ± 0.5<2 <0.1 0.7 ± 0.1 51 ± 3 <0.1<2 <0.1 0.8 ± 0.1
U z t a il a 2 0 1 4	NE R	30 33 35	5.9 ± 0.3 0.7 ± 0.1 2.8 ± 0.1 0.9 ± 0.11.2 ± 0.1 0.5± 0.1 <0.3 <0.3 9.0 ± 0.4 0.9 ± 0.2 0.3± 0.1 0.7 ± 0.1 0.5 ± 0.1 18 ± 1 0.6 ± 0.11.4 ± 0.11.1 ± 0.1 0.6 ± 0.1 0.2 ± 0.1
	U R D	30 33 35	12 ± 1 0.8 ± 0.65 ± 4 0.9 ± 0.9 0.5 ± 0.10.2 ± 0.1 <0.3 <0.3 3.4 ± 0.1 0.8 ± 0.1 2.0 ± 0.1 <0.2 <0.3 0.4± 0.1 6.1 ± 0.1 0.6 ± 0.12.2 ± 0.6 0.9 ± 0.1 0.9 ± 0.1 <0.3
A b u z t u a 2 0 1	NE R	30 33 35	----- 39 ± 73.1 ±0.9 14±74.1 ±0.83 ±0.1 0.3± 0.1 <0.3 <0.3 72 ± 7 0.9 ± 0.12.0 ± 0.1 0.1 0.9 ± 0.1 0.8 ± 0.1
	U R D	30 33 35	3.5 ± 11.45 ± 0.1 1.8 ± 0.1 1.5 ± 0.42.2 ± 0.7 0.3±0.1 1.7± 0.81.1 ± 0.7 3.4 ± 0.41.2 ± 0.1 ±0.1 <0.2 <0.3 0.3 ± 0.1 83 ± 11 0.8± 0.1 1.8 ± 0.43.1 ± 0.52.1 ± 0.1 0.2± 0.1 <0.3 <0.3

4			
Iraila 2014	NER	30 33 35	11 ± 4 1.2 ± 0.3 5.8 ± 0.5 1.9 ± 0.3 1.3 ± 0.1 0.4 ± 0.1 <0.3 <0.3 18 ± 3 3.3 ± 0.2 6.9 ± 0.1 <0.3 <0.3 42 ± 2 0.8 ± 0.1 1.7 ± 0.1 13.2 ± 0.1 1.6 ± 0.1 0.3 ± 0.1 <0.3 <0.3

II

URD 30 3.3 ± 0.9 0.9 ± 0.1 2.1 ± 0.2 0.6 ± 0.3 1.33 ± 0.1 0.7 ± 0.1 0.4 ± 0.1 <0.3

33 4.2 ± 0.5 1.3 ± 0.3 1.9 ± 0.3 1.6 ± 0.3 2.1 ± 0.1 0.3 ± 0.1 <0.3 <0.3 **35** 32 ± 3 0.8 ± 0.1 2.1 ± 0.1 1.6 ± 0.1 2.1 ± 0.1 0.2 ± 0.1 <0.3 <0.3

Urria 2014	NER	30 33 35	- - - - - 11 ± 1 1.4 ± 0.2 5.4 ± 0.3 1.2 ± 0.1 0.5 ± 0.1 0.5 ± 0.1 0.6 ± 0.1 <0.3 18 ± 0.1 0.7 ± 0.1 0.2 ± 0.1 <0.3 4 <0.3
	URD	30 33 35	4.4 ± 0.1 0.8 ± 0.1 1.7 ± 0.3 1.3 ± 0.1 0.8 ± 0.2 <0.2 <0.3 0.4 ± 0.1 5.6 ± 0.1 0.6 ± 0.1 17.4 ± 0.7 0.3 ± 0.1 1.6 ± 0.3 0.7 ± 0.1 0.5 ± 0.1 <0.2 <0.3 <0.3

NER: Nerbioi estuarioa, URD: Urdaibai estuarioa, Nap: Naftalenoa, Acy: Azenaftilenoa, Ace: Azenaftenoa, Flu: Fluorenoa, Phe: Fenantrenoa, Ant: Antrazenoa, Flr: Fluorantenoa, Pyr: Pireno

III

GLOSATEGIA

Ace: Azenaftanoa

Acy: Azenaftilenoa

Ant: Antrazeno

ASE: Disolbatzaileen bidezkoa erauzketa azeleratua

B[a]A: Benzo[a]antrazenoa

B[a]P: Benzo[a]pirenoa

B[b]F: Benzo[b]fluorantenoa

B[ghi]P: Benzo[g,h,i]perilenoa

B[k]F: Benzo[k]fluorantenoa

Chr: Krisenoa

D[ah]A: Dibenzo[a,h]antrazenoa

DEE: Desbideratze estandar erlatiboa

DEHP: bis2-etilohexilo ftalatoak

DM: Detekzio mugak

EEA: Europako Ingurumen Agentzia

EQS: Ingurumeneko baldintza estandarrak

FID: Garraren bidezko ionizazio detektorea

Flr: Fluoranteno

Flu: Fluorenoa

GC-MS: Gas kromatografia masa

espektroskopia HCB: Hexaklorobentzenoa

HSSE: Buruguneko hagatxo birakariaren bidezko

erauzketa Kow :Oktanol/Ura banaketa koefizientea

LC: Likido-kromatografia

LLE: Likido-likido erauzketa

IV

LRTA: Mugaz Haraindiko Irizpide-Luzeko Kutsadura Atmosferikoan

MAE: Mikrouhinen bidezko erauzketa

Nap: Naftalenoa

PAH: hidrokarburo polizikliko aromatikoak

PBB: Bifenilo polibromatuak

PCA: Osagai nagusien analisia

PCB: Bifenilo kloratuak

PCDD: Dibentzo-p-dioxina polikloratuak

PCDF: Dibentzofurano polikloratuak

PDMS: Polidimetilsiloxanoa

Phe: Fenantreno

POP: Kutsatzaile Organiko Iraunkorrak

Pyr: Pirenoa

SBSE: Hagatxo birakariaren bidezko erauzketa

SFE: Jario superkritikoen bidezko erauzketa

SIM: Selected ion monitoring

SPE: Fase solidoko erauzketa

SPME: Fase solidoko mikroerauzketa

TD: Desortzio termikoa

TDU: Desortzio termikoko unitatea

UNEP: Nazio Batuen Ingurumen Programa

US: Ultrasoinua

WFD: Ur Esparru Zuzentaraua

