


**PESTICIDAS ORGANOCORADOS Y PCB's EN SEDIMENTOS MARINOS Y DELTAS DEL MEDITERRANEO.**

Memoria presentada para obter a la Licenciatura en grado en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Barcelona, por José Antonio GARCIA REGUEIRO.

INVESTIGACIONES  
DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA ORGÁNICA  
C. S. I. C.  
BIBLIOTECA  
BARCELONA

Vº Bº

El Director de la Tesina



Dr. Antonio BALLESTER NOLLA  
Profesor de Investigación  
Insituto de Investigaciones Pesqueras  
C. S. I. C.

Vº Bº

El Profesor Tutor



Dr. Marcial MORENO MAÑAS  
Profesor Agregado de Química Orgánica  
Universidad Autónoma de Barcelona

Barcelona, de Septiembre de 1979

## AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo se ha llevado a cabo en los Laboratorios del Instituto de Investigaciones Pesqueras de Barcelona. De-seo manifestar mi agradecimiento a todas las personas que han colaborado en este trabajo en cualquier forma. Al Dr. Antonio Ballester al aceptar la dirección de la tesina, así como su ayuda y orientaciones durante la realización de la misma. Agradezco al Dr. Buenaventura Andréu, director del mencionado Instituto, su acogimiento en este centro. Al Dr. Marcial Moreno aceptar ser profesor tutor de este trabajo. Al Dr. Albaigés su ayuda en la bibliografía y su comentario, sus indicaciones sobre algunos cromatogramas y sus comentarios de los resultados.

Agradezco al Sr. Jorge Badia su inestimable ayuda en el manejo del cromatógrafo, estudio de columnas, fabricación de patrones y esquemas de análisis; gracias a lo cual ha sido posible este trabajo. Al Laboratorio de Vigo del Instituto de Investigaciones Pesqueras por los datos sobre columnas, patrones y algunos métodos de separación, y de modo especial sobre la técnica experimental usada. Al Sr. Jose M<sup>a</sup> Balcells, técnico de la firma Dani, por sus comentarios referentes a detectores y columnas capilares. A la Sta. M<sup>a</sup> Rosa Vitrià que ha realizado el dibujo del esquema 5. Por último agradezco a mi esposa su incondicional ayuda moral durante todo el tiempo que ha sido necesario para realizar este trabajo.

## INDICE

AGRADECIMIENTOS	I
1. INTRODUCCION	1
2. ANALISIS Y EXTRACCION	8
a) Extracción	8
b) Clean-up	10
c) Resumen	21
3. INTERPRETACION DE LOS CROMATOGRAMAS	23
a) Parámetros cromatográficos y patrones	23
b) Análisis de los cromatogramas	26
4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	70
a) Resultados y dinámica de <u>pesticidas</u> en sistemas acuáticos	70
b) Conclusiones	79
5. BIBLIOGRAFIA	84

## 1. INTRODUCCION.

De todos los insecticidas usados extensamente los que han causado un mayor impacto, hasta el momento, en el medio ambiente han sido los pesticidas organoclorados. Estos pesticidas son moléculas orgánicas cíclicas saturadas o insaturadas que poseen varios átomos de Cl en su estructura, precisamente son estos los que les confieren a esta clase de compuestos sus propiedades de insecticidas, a la vez que los dotan de propiedades físico-químicas que los convierten en elementos peligrosos para el medio ambiente y los seres vivos que lo pueblan.

Entre todos los pesticidas organoclorados los más usados hasta hace unos años han sido los DDT's (familia de compuestos emparentados compuesta por: pp'DDT, op'DDT, y los metabolitos aparecidos por su uso: pp'DDE, pp'DDD y pp'DDMU principalmente)(ver pag. 5 fórmulas estructurales). A causa de su intensivo uso son abundantes tanto en las partes que componen los ecosistemas como en los seres vivos que los habitan. El DDT ha causado graves perjuicios a diferentes lugares del planeta en que se usó de modo intensivo y a gran escala, si bien en su descargo en los primeros años en que fue usado, sobre todo en la II Guerra Mundial, sirvió para eliminar parásitos peligrosos para el hombre. Pero la confianza ilimitada en el producto sin un estudio previo sobre sus efectos secundarios en el medio condujo a una aplicación carente de las previsiones sobre las posibles alteraciones que provocaría en la Naturaleza, dando como resultado final que las primeras investigaciones de este tipo se hicieron cuando aparecieron problemas ambientales graves debido al uso de DDT.

La toxicidad de los DDT's es elevada, y si la comparamos con otros pesticidas como fosforados, carbamatos, herbicidas, etc... sigue siendo muy alta e incluso mayor que la de muchos ellos. Su persistencia en el medio donde son aplicados es muy alta, baste como ejemplo que una cama impregnada con DDT posee inmunidad contra los chinches durante 300 días en la mayor parte de los casos.

Esta larga duración en el medio hace al DDT particularmente peligroso, pues la transmisión del mismo por las cadenas tróficas está favorecida por esta causa, así como la deposición y permanencia en diversos materiales terrestres y marinos. Como indicativos de su distribución veamos los siguientes datos: se ha encontrado DDT en el pájaro bobo de Adelia (*Pygoscelis Adeliae*) que vive en la Antártida, en todas las aguas marinas, en prácticamente todas las especies marinas, plancton y en la leche humana y el tejido adiposo del hombre, este hecho era predecible dado que el hombre forma parte de gran cantidad de cadenas tróficas en las que ocupa la posición más elevada que equivale a máximo concentrador de substancias de diverso tipo y origen.

Como consecuencia de estos hechos es de interés conocer la distribución del DDT en diversos ecosistemas así como en cada una de sus partes. En este trabajo se ha realizado el estudio de la presencia de DDT en sedimentos marinos, a la vez que se analizaba la existencia de PCB's, substancias que comentaremos más adelante. Los sedimentos pertenecen al litoral catalán y valenciano, y son de dos tipos: unos pertenecientes a la plataforma continental y otros que corresponden a los deltas de los ríos catalanes.

Los sedimentos son una parte del habitat marino que puede suministrar datos interesantes sobre la concentración en una zona, de contaminantes de distinto tipo. Fundamentalmente los sedimentos están en la última parte del proceso de contaminación de los medios marinos, ya que a ellos llega el aporte de materia de las cuencas fluviales, que se concentra en primer lugar en la desembocadura de los ríos y luego pasa a distribuirse en la plataforma continental. Reciben los detritus provenientes de los organismos vivos, la precipitación de substancias arrastradas por las corrientes, y en último lugar la acción de organismos vivos que viven en el fondo marino y que metabolizan las substancias que llegan a éste y dan unas condiciones particulares al sedimento.

Los PCB's son compuestos similares estructuralmente a los DDT's (Ver pag.5, estructuras). Se les denomina de esta forma (Bifenilospoliclorados=PCB's) por ser una gran cantidad de isómeros, formados porque los Cl pueden ocupar cualquier posición en los

dos anillos bencénicos además de estar presentes en número variable. Estos compuestos se usan como plastificantes, en recubrimientos de cables eléctricos y como lubricantes; todo ello hace de los PCB's sustancias de gran importancia industrial y que ha motivado una gran producción de las mismas. Por sus características químicas, su elevada estabilidad y principalmente su solubilidad en fases lipoides están presentes en muchos ecosistemas y de manera muy notoria en los ambientes marinos.

Como consecuencia de que el comportamiento de PCB's y DDT's es muy similar en el medio se presentan simultáneamente en muchas de las muestras, analizándose conjuntamente en aquellas que los presenten a la vez. Esto es causa de problemas analíticos ya que al ser los PCB's un gran número de isómeros ocupan la casi totalidad del cromatograma solapándose con algunos picos de los DDT's, lo que obliga a ensayar métodos de separación y eliminación.

Debido a todos los aspectos que hemos visto implicados en la distribución de estas sustancias en el medio, es interesante conocer a que niveles se hayan presentes en el mismo; en nuestro caso lo hacemos en los sedimentos marinos, parte importante de los ecosistemas marinos. De esta forma tendremos datos sobre la calidad de los aportes fluviales, de algunos aspectos de la dinámica de los pesticidas y PCB's en el mar, de las diferencias existentes en la contaminación de los deltas y la de la plataforma continental, la deposición en la costa de materiales de origen industrial (PCB's) en comparación con los de origen fundamentalmente agrícola (DDT's) y por último tendremos datos sobre la actividad biológica en los sedimentos, así como de los metabolitos que aparecen a consecuencia de esta. En la tabla de la página siguiente se muestran aspectos de la incidencia de DDT's (Pesticidas Organoclorados), pesticidas organofosforados, carbamatos y herbicidas en sistemas acuáticos, lo que nos indica además la relación entre ellos.

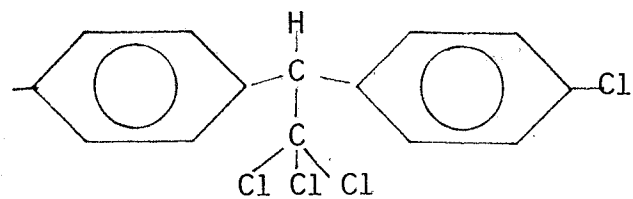
En esta tabla se puede observar que los organoclorados, en donde se hayan incluidos los DDT's, son los más peligrosos para los sistemas acuáticos. Otros insecticidas detectados y cuyas fórmulas se detallan en las páginas siguientes son: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Heptachlor epóxido, Endosulfan I y II, DCPA, etc... Todos ellos son organoclorados.

COMPARACION ENTRE DIVERSOS PESTICIDAS POR SU PELIGROSIDAD PARA SISTEMAS ACUATICOS. (C. A. EDWARDS, 1977) (22)

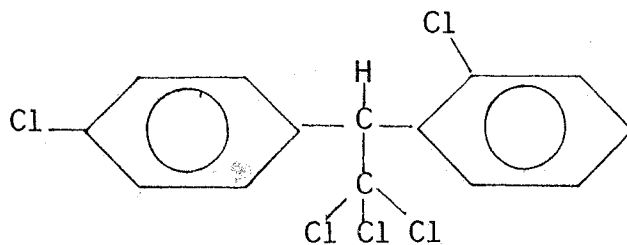
	1.	2.	3.	4.
Toxicidad	***	**	**	*
Bioacumulación	***	*	*	**
Persistencia	***	*	*	**
Aguas Cerradas	***	***	**	***

1. Organoclorados
2. Organofosforados
3. Carbamatos
4. Herbicidas

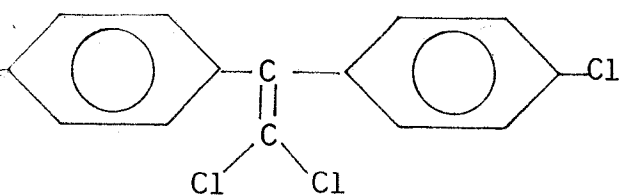
TABLA 1



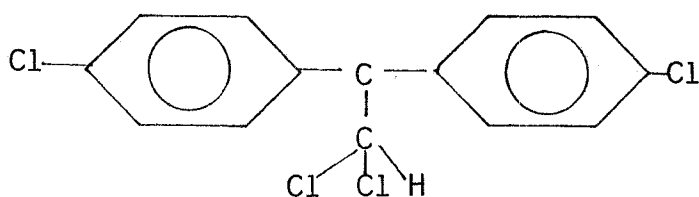
pp'DDT



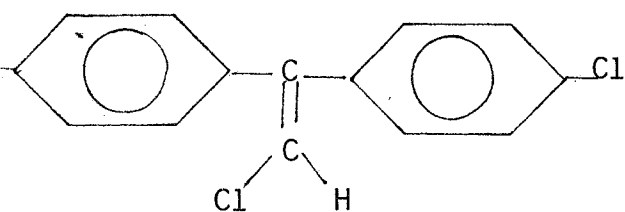
op'DDT



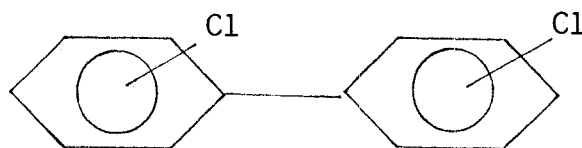
pp'DDE



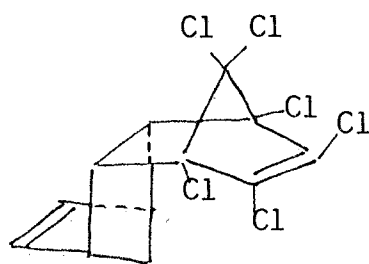
pp'DDD



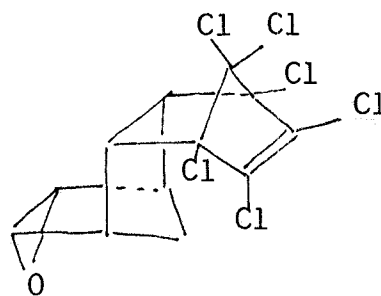
pp'DDMU



PCB's

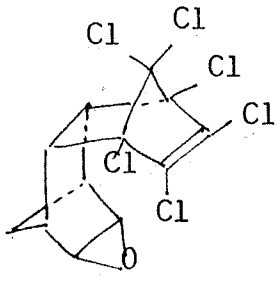


ALDRIN

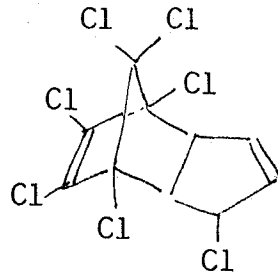


DIELDRIN

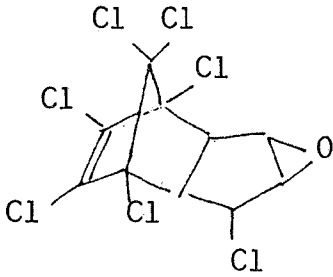




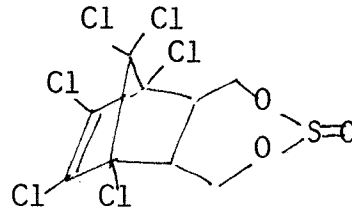
ENDRIN



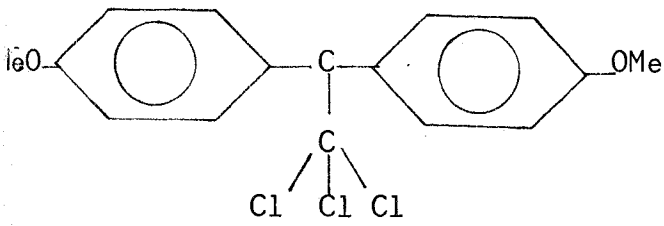
HEPTACHLOR



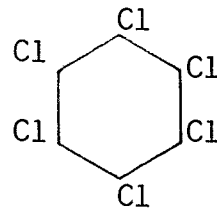
HEPTACHLOR EPOXIDO



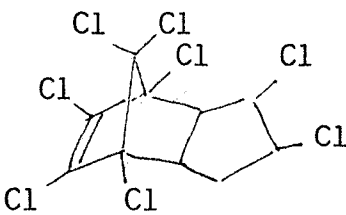
ENDOSULFAN



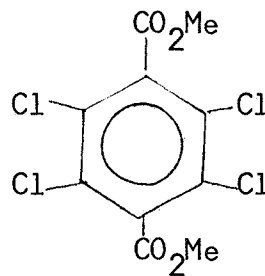
METOXYCHLOR



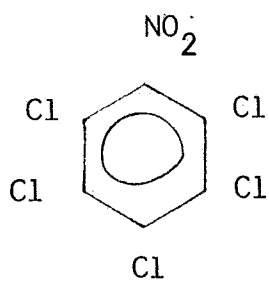
LINDANE ( $\gamma$ -HCH)



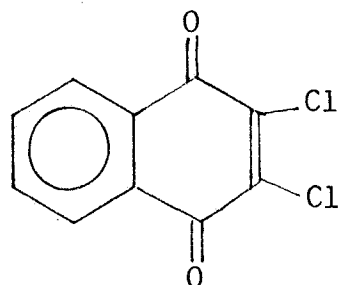
CHLORDANE



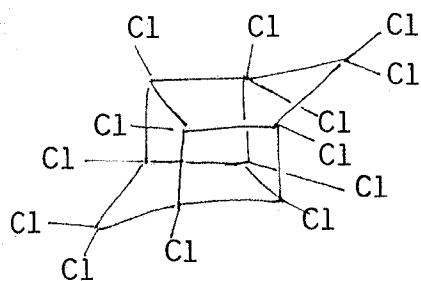
DCPA



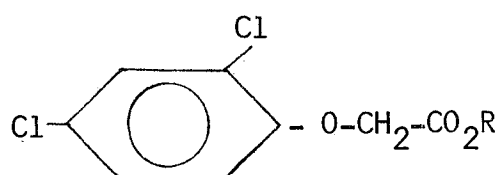
PCNB



DICHLONE



MIREX



2,4-D Esteres

## 2. ANALISIS Y EXTRACCION.

### a) Extracción:

En el análisis de pesticidas organoclorados y PCB's el primer paso consiste en la extracción de estas sustancias de la muestra a analizar. Para realizar esto se pueden usar diversos disolventes, así como mezclas de ellos. El tipo de compuestos que se analizan en este trabajo son solubles en solventes orgánicos apolares o de constante dieléctrica muy baja. El más usado es el n-hexano, también se suelen usar: benceno, éter de petróleo y mezclas de estos tres. Si se desean extracciones de pesticidas más polares, o más selectivas dentro de un mismo grupo, se puede recurrir a las mezclas siguientes:

n-hexano/éter

n-hexano/acetonitrilo

acetil acetona/n-hexano

En todos los casos el n-hexano se puede sustituir por: benceno o éter de petróleo.

En la extracción de DDT's y PCB's el solvente que ofrece más ventaja es el n-hexano, y su uso está muy extendido (5), todo ello es debido a que permite extracciones de una gran variedad de compuestos dentro de los pesticidas organoclorados fundamentalmente.

Las muestras sometidas a análisis fueron tomadas mediante draga y en estaciones de coordenadas conocidas, dato este importante para la discusión de los resultados, pues la localización del sedimento condiciona por los aspectos geológicos inherentes a él la concentración de contaminantes que pueda contener.

Una vez tomado el sedimento se guarda a  $-5^{\circ}\text{C}$  en un frigorífico, en previsión a su posterior análisis. El primer paso para llevar a cabo la extracción consiste en tomar una parte representativa del sedimento, descongelarla al ambiente y a continuación efectuar una pesada de la misma para determinar el % de agua que contiene. Esto se hace pesando la muestra húmeda y secándola a  $60^{\circ}\text{C}$  en una estufa para una vez logrado esto pesarla de nuevo, y por diferencia averiguar la cantidad de agua que poseía.

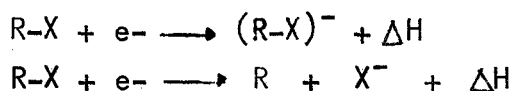
El siguiente paso es el de la homogeneización de la muestra, esta se hace en un mortero con sulfato sódico anhidro hasta conseguir un polvo fino y homogéneo; el sulfato sódico actúa como desecante que favorecerá además la extracción al eliminar la posible presencia de agua que se pudiera acumular en el proceso.

Hay dos métodos de realizar la extracción: mediante Soxhlet o por agitación. Los dos sistemas fueron ensayados y se obtuvieron rendimientos similares, por lo que se pueden usar ambos con seguridad. En ambos casos se utilizaron 200 ml de n-hexano, volumen apropiado al rendimiento de la extracción (26); la temperatura en caso de usar Soxhlet no rebasó nunca los 80°C. La agitación se llevó a cabo manualmente durante un día dejando reposar el extracto durante una noche; las agitaciones eran periódicas y por término medio cada 15 minutos. Cuando se utilizaba Soxhlet se mantenía este durante 8 horas en una manta eléctrica, lo que equivalía a 10 extracciones cíclicas.

Si se realiza la operación por agitación se debe filtrar, esto se realiza al vacío con filtro Milipore y papel Whatman de 5,5 cm, recogiendo el filtrado en un kitasato. De los 200 ml que se recogen se hacen dos partes iguales de 100 ml, se guarda una de ellas y la otra se coloca en un erlenmeyer de 150 ml de boca esmerilada de 14/23 añadiendo en caso necesario una pequeña cantidad de sulfato sódico anhidro para eliminar el agua que se hubiera acumulado. Se concentra en un rotavapor Büchi, el concentrado se pasa a un tubo de boca esmerilada 14/23 añadiendo el n-hexano necesario hasta completar 20 ml de volumen. En este estado podemos realizar el clean-up o eliminación de interferencias y enmascaramientos necesario para dejar la muestra en condiciones de ser inyectada en el CGL. Dado que este paso es muy importante y fundamental en el tratamiento de la muestra analizaremos en primer lugar los métodos más usados, para luego pasar a los que se han llevado a cabo en nuestro caso, que fundamentalmente han sido: clean-up con ácido sulfúrico en la mayoría de muestras excepto en las 8A(FLUVIA) y 9A(TER) en que se usó además uno con columnas de florisil, en la muestra 13B(LLOBREGAT) se aplicaron todos estos y además un clean-up a base de dos columnas; de sílica-gel y de óxido de aluminio.

b) clean-up:

Para analizar la presencia de pesticidas organoclorados y PCB's se usa la cromatografía de gases generalmente. Dada la presencia de Cl en estas moléculas el detector de captura de e<sup>-</sup> (ECD) es el más útil por su gran sensibilidad hacia los halógenos y átomos de elevada electronegatividad. Este detector funciona mediante la producción de e<sup>-</sup> que son adsorbidos por estos átomos según reacciones de los siguientes tipos:



Sin embargo el ECD es sensible a ciertas formas de materia orgánica como los lípidos y sustancias lipoides que producen interferencias muy molestas en los cromatogramas, también las moléculas que contengan S o el S elemental son detectadas por este detector, y como es lógico compuestos con átomos de halógeno en su estructura que no pertenezcan a las clases de los buscados y que de este modo se constituyen en nuevos elementos de complicaciones analíticas. Para evitar estos problemas se debe recurrir a diferentes métodos de eliminar o separar estos compuestos que es a lo que se denomina en forma general clean-up. A parte de la interferencia de los lípidos, muy pequeña en los sedimentos, que pueda contener la muestra tenemos la simultánea presencia de PCB's y DDT's como el problema más serio, lo que obliga a separarlos por varios métodos escogiendo de ellos el más seguro y rápido si esto es posible dadas las condiciones particulares de cada muestra.

En las muestras que se han analizado estas condiciones fueron más problemáticas en la muestra 13B(LLOBREGAT), y de modo general en la de los deltas, en estos casos la presencia de PCB's en cantidades relativamente altas hacia más difícil y preciso el análisis, mientras que en las muestras de la plataforma continental al no tener PCB's las dificultades eran mínimas. En los deltas se dió además la circunstancia de la presencia de S proveniente del sulfuro de azufre abundante en estas zonas. En general no fué necesario el uso de columnas para separar los PCB's, excepto en la muestra 13B(LLOBREGAT) que como ya indicamos obligó a una separación en columna de PCB's de DDT's.

Entre los métodos de clean-up más usados destacan de modo general los siguientes: PHILIP G. MURPHY (1) 1972, realizó el clean-up con ácido sulfúrico, este método tiene la ventaja de ser muy selectivo, pues elimina además de la materia orgánica otras muchas sustancias que podrían interferir (compuestos halogenados no deseados, etc...), dando de este modo una identificación muy segura de los DDT's y los posibles PCB's que no separa de los primeros, lo que constituye una desventaja de este clean-up. Además los pesticidas organoclorados siguientes no resisten la acción del ácido: Dieldrin, Endrin, Endosulfan I y II, Heptachlor epóxido y ácidos fenoxialcanoicos (Herbicidas). El S presente en la muestra tampoco es eliminado por este método, exceptuando aquel que forme parte de sustancias que si son atacadas por el ácido como por ejemplo: Parathion, Malathion, Endosulfan I y II, etc... Aunque en estos casos por ser sustancias de interés resulta un inconveniente.

D. RONALD ERNEY (2) 1973, expone un método a base de florisil con el que se consigue eliminar la interacción de los lípidos provenientes de la materia orgánica presente en la muestra. Con este método se logra no destruir pesticidas que pueden estar presentes y que sean sensibles al ácido, no separa PCB's de DDT's ni elimina el S elemental o combinado. Para llevar a cabo este método de clean-up se debe construir una columna cuyas dimensiones y peso se calculan a partir del valor del ácido laurico, hallándolo mediante una elución del mismo de un peso conocido de este. Se pueden hacer distintos grupos de eluidos según la polaridad de los pesticidas, el eluyente es una mezcla de éter-hexano en diferentes proporciones para variar así la polaridad del eluyente.

ROBERT M. STIMAC (3) 1979, aplica el método anterior con una modificación que se basa en un prelavado diferente de la columna, esto permite un análisis más rápido en este caso. Consiste en una mezcla de solventes formada por: n-hexano o éter de petróleo y éter, esta mezcla se pasa por la columna y a continuación se pasa éter de petróleo sólo, quedando lista para el análisis. Los grupos de eluidos que de modo general se obtienen con florisil son los siguientes:

94 + 6 % Hexano-Eter:

PCB's  
DDT's  
ALDRIN  
HEPTACHLOR  
HEPTACHLOR EPOXIDO  
BHC  
LINDANE ( $\gamma$ -HCH)  
PCNB  
METOXYCHLOR  
MIREX  
STROBANE  
TOXAPHENE

85 + 15 % Hexano-Eter:

ENDOSULFAN I  
ENDRIN  
DIELDRIN  
DICHLORAN  
ESTERES AFTALICOS

50 + 50 % Hexano-Eter:

ENDOSULFAN II  
CAPTAN

E. MATTSON y SOREN NYGREN (4) 1976, exponen métodos con tratamientos alcalinos para separar PCB's de DDT's, usando hidróxidos alcalinos se dechloran DDD y DDT a DDMU y DDE respectivamente (ver pag. 18), desapareciendo por ello el solapamiento de estos con los isómeros de PCB's correspondientes. Para hacer el tratamiento se disuelve el hidróxido previamente en alcohol etílico y esta solución se añade al extracto seco de la muestra. Este método se suele utilizar después de haber realizado otro clean-up previamente y encaminado fundamentalmente a la separación de PCB's de DDT's. El S no resulta eliminado por el hidróxido generalmente pero si se usa el  $Ba(OH)_2$  se puede conseguir hacer desaparecer el S elemental o com-

binado que se encuentre en la muestra.

En todos los métodos vistos hasta ahora el mayor inconveniente es la no separación de PCB's de DDT's, y aunque en el último que hemos visto se podía conseguir, cuando la cantidad de PCB's es muy elevada no da resultados óptimos ya que la cuantificación de los DDT's y PCB's se hace por la diferencia de áreas de picos, y al sufrir los PCB's variaciones muy pequeñas no permiten un cálculo exacto de la cantidad de DDT's. En aquellos casos en que no se dea la presencia de PCB's o estén en niveles muy bajos estos métodos son buenos permitiendo una identificación muy segura de DDT's.

Para conseguir una separación de PCB's de DDT's sin usar reacciones químicas hay varias posibilidades, generalmente a base de columnas de silica-gel o ácido silícico con diferentes clean-up previos. DAVID E. WELLS y SAMUEL J. JOHNSTONE (5) 1977, proponen un método en el que combinan el paso inicial por una columna de alumina ( $Al_2O_3$ ) como clean-up y uno de los eluidos obtenido con ella se pasa por una columna de silica-gel, eluyendo con n-hexano, en la que se hacen dos grupos: uno que contiene DDT's y otro con PCB's.

G. B. COLLINS, D. C. HOLMES y F. J. JACKSON (6) 1972, usan también una columna de silica-gel para realizar esta separación y una vez conseguida como la fracción de PCB's puede contener DDE, oxidan a este con trióxido de cromo para eliminar así todo posible error en la cuantificación de PCB's. JANIS TEICHMAN, ARTHUR BEVENUE y J. W. HYLIN (7) 1978, con un clean-up a base de alumina como en (5) pero usando en vez de silica-gel una columna de alquitrán obtienen una separación muy eficiente de las dos clases de sustancias. M. PICER y M. AHEL (9) 1978, hacen un estudio de los distintos eluidos de una columna de silica-gel mediante ensayos en blanco para determinar las cantidades de volumen necesarias de n-hexano para separar óptimamente PCB's de DDT's. La mezcla de solvente que usan es: n-hexano-éter en proporciones diferentes. La columna esta desactivada con 5% en peso de agua.

V. LEONI (10) 1971, con columnas de silica-gel y con las siguientes mezclas de solventes: benceno-hexano (60+40) %, hexano 100 %, benceno 100% y benceno-acetato de etilo 50 %, obtiene una separación de PCB's y DDT's más pobre en los eluidos de hexano, en los restantes casos eluye gran variedad de pesticidas en forma selectiva.



JUDITH A. ARMOUR y JERRY A. BURKE (8) 1970, utilizan una columna de ácido silícico, y como clean-up previo una columna de florisil. De esta forma obtienen los tres grupos de eluidos reseñados en la pag.12, y el que corresponde a la mezcla en 6% de éter se pasa por la columna de ácido silícico en donde se separan los PCB's de DDT's. Por último JOHN F. THOMPSON, JOHN B. MANN, ALFRED D. APODACA y EDWARD J. KANTOR (11) 1975, relacionan los tiempos de retención de noventa y nueve pesticidas y sus metabolitos en nueve columnas a diferentes temperaturas, desde 170°C a 204°C, sirviendo como indicativo para comparar las condiciones de trabajo y la reproductibilidad de los resultados obtenidos. Los tiempos de retención que aquí se dan se pueden usar para intentar identificar algunos compuestos que aparecen en los cromatogramas y de los que no hay patrón para reconocerlos de forma inequívoca y segura.

En nuestro caso se ha usado un clean-up basado en el método del ácido sulfúrico (1) en todas las muestras excepto en 8A(FLUVIA) 9A(TER) y 13B(LLOBREGAT) en las que se usó una columna de florisil, aunque se hizo un tratamiento ácido para comparar y estudiar el cromatograma más complejo obtenido de los eluidos de la columna de florisil. La muestra 13B además de estos métodos se sometió a un clean-up con columna de óxido de aluminio y separación en silica-gel de PCB's y DDT's (5). El proceso seguido para llevar a cabo el clean-up de las muestras después de realizada la extracción es el siguiente:

Los 20 ml de extracto situados en tubo son tratados con 5 ml de ácido sulfúrico (tratamiento ácido) concentrado, se agita la mezcla enérgicamente durante dos minutos, dejándose reposar durante un día para que se separen las capas perfectamente. De la fase etérea se toman dos partes: 1) de 10 ml y 2) de 5 ml. La 1) se concentra a 2 ml o menos, si fuera necesario, en un rotavapor previniendo que la evaporización no se efectúe de forma rápida. Si la muestra contiene S o se le supone por su origen se le aplica el tratamiento con limaduras de Cu, estas se decapan con ácido nítrico mediante agitación de las mismas en una solución de este ácido durante cinco minutos, si la muestra contiene S las limaduras se tornan de color negro, si esto ocurre se deja en reposo un día, el extracto con las limaduras y se decanta o centrifuga si es necesario éste. La muestra se haya lista para el CGL. La parte 2) del extracto inicial se reserva para el tratamiento

alcalino que se realiza del siguiente modo: se concentra a sequedad llevando la operación de evaporización al ambiente para evitar pérdidas. Al extracto seco se le añaden 5 ml de solución 0,1 N de KOH/EtOH, y se agita durante 5 minutos el tubo donde se lleva a cabo esta operación. Estos 5 ml de solución etanólica se pasan a un embudo de decantación y con dos porciones de agua destilada se lava el tubo de ensayo y se añaden al embudo, así mismo se pasan por el tubo 5 ml de n-hexano que se añaden también al embudo. Se realizan dos extracciones con 20 ml de agua destilada, desechándose las fracciones acuosas; la fracción etérea se concentra a 1 ml o menos y si contiene S se hace el clean-up descrito para la parte 1). Si el contenido de S es muy alto el clean-up descrito se lleva a cabo en el extracto más diluido. Ver ESQUEMA 1. Pag.17 y 18.

En las muestras 8A(FLUVIA) , 9A(TER) y 13B(LLOBREGAT) se hizo además un clean-up con florisil. Este se basa en una separación en una columna de esta substancia de cierto número de compuestos en eluidos (3) y (4). También nos permite eliminar interferencias producidas a causa de los lípidos presentes en la muestra. La columna se preparó con 10 g de florisil Merck No. 12518, mesh 60-100, 0,150-0,250 mm; empacados en una columna de D.I. 10 mm y alcanzando una altura de 6,2 cm. Para llevar a cabo esta operación se usó una suspensión de florisil en n-hexano, como tope de la columna se aplicó algodón hidrófobo y tapiz molecular o sulfato sódico anhidro como desecantes ( Merck No. 5704, 2mm y Merck No. 6649 respectivamente ). Se lavó la columna con 25 ml de éter de petróleo por tres veces, quedando lista para el uso de esta forma.

El proceso analítico previo es el mismo que en el tratamiento con ácido ( ver Esquema 1 ), o sea hasta llegar a un extracto de la muestra concentrado en 20 ml, a partir del cual iniciamos este clean-up. Si contuviera S se le aplica al extracto anterior el método de eliminación que ya hemos visto, posteriormente concentramos a 1-2 ml y pasamos por la columna de florisil este concentrado, seguidamente se añaden las mezclas de solventes: 1) 94+6 % hexano-éter , 2) 85+15 % hexano-éter y 3) 50+50 hexano-éter , en todos los casos eluimos con 20 ml de mezcla. Se recogen los distintos grupos de eluidos en sendos tubos de ensayos, se concentran y quedan listos para el CGL. Ver ESQUEMA 2. Pag.19.

En el caso de la muestra 13B(LLOBREGAT) se hizo también una separación de PCB's de DDT's en columna dada la elevada cantidad de PCB's presentes en la muestra y que impedían un uso óptimo del método alcalino (4). En las restantes muestras que contenían PCB's no fue necesario aplicar este método.

Este se basa en (5), (6) y (7). Se fabrican una columna de óxido de aluminio (Merck No. 1061, 70-230 mesh, 0,063-0,200 mm) y otra de sílica-gel (Merck No. 9379, 230-400 mesh, 0,040-0,063 mm). Antes de proceder al empacado se activan estas sustancias, el óxido de aluminio a 600°C durante un día y la sílica-gel a 130°C durante una semana. Las dimensiones de las columnas fueron en cada caso las siguientes: D.I. 8 mm para las dos y los pesos de 3 g de óxido de aluminio desactivados con 5% en agua y 2,5 g de sílica-gel desactivados con 5% en agua; las alturas fueron de 20 cm y 18 cm respectivamente. Como en la columna de florisil se usó tamiz molecular y algodón hidrófobo como tope. Las dos columnas se lavaron antes de introducir los materiales con mezcla crómica para eliminar la posible materia orgánica que pudieran contener.

El tratamiento de extracción es el mismo que para los anteriores casos, pudiéndose aprovechar los 100 ml que se guardan en el tratamiento ácido para hacer este ensayo. Se concentra este extracto a 10 ml, se elimina el S si lo presenta con limaduras de Cu (Ver Esquema 1), y se concentra luego a 1-2 ml pasándose este volumen por la columna de óxido de aluminio como clean-up previo, en este se hacen tres grupos de eluidos: 1) 1-4 ml de n-hexano, 2) 6-15 ml de n-hexano y 3) 15-40 ml de n-hexano. En el eluido 1) es donde se recogen los DDT's y PCB's y que se pasa por la columna de sílica-gel para realizar en ella la separación de ambas sustancias mediante dos eluidos: 1) 1-6 ml de n-hexano, fracción de PCB's y 2) 6-13 ml de n-hexano fracción de DDT's. Todos los eluidos se concentran a 1-2 ml quedando preparados para el CGL. Ver ESQUEMA 3.

MUESTRA  
(Congelada)

Descongelación  
al ambiente

PESADA húmeda  
seca (% H<sub>2</sub>O)

Homogeneizada  
con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro

Extracción (agitación o Soxhlet)  
200 ml de n-hexano

Concentración  
de una parte de 100 ml  
a 5 ml (los 100 ml restantes se guardan)

Se añade n-hexano  
hasta 20 ml volumen final extracto

Se añaden 5 ml de ácido sulfúrico  
Se hacen dos partes:

PARTE A

Tomando 10 ml  
de fase etérea

Se concentra a  
2 ml o menos

CGL si no contiene  
S.

PARTE B

Tomando 5 ml  
de fase etérea

Se lleva a sequedad

Se añade KOH/EtOH 0,1 N

Se extrae con 5 ml  
de n-hexano

Se concentra a 1 ml  
o menos

CGL si no contiene  
S.

ESQUEMA 1 ( cont. pag. siguiente)

Si en el extracto hubiera S:

PARTE A antes de cocentrar y PARTE B antes de cocentrar y hacer el tratamiento alcalino:

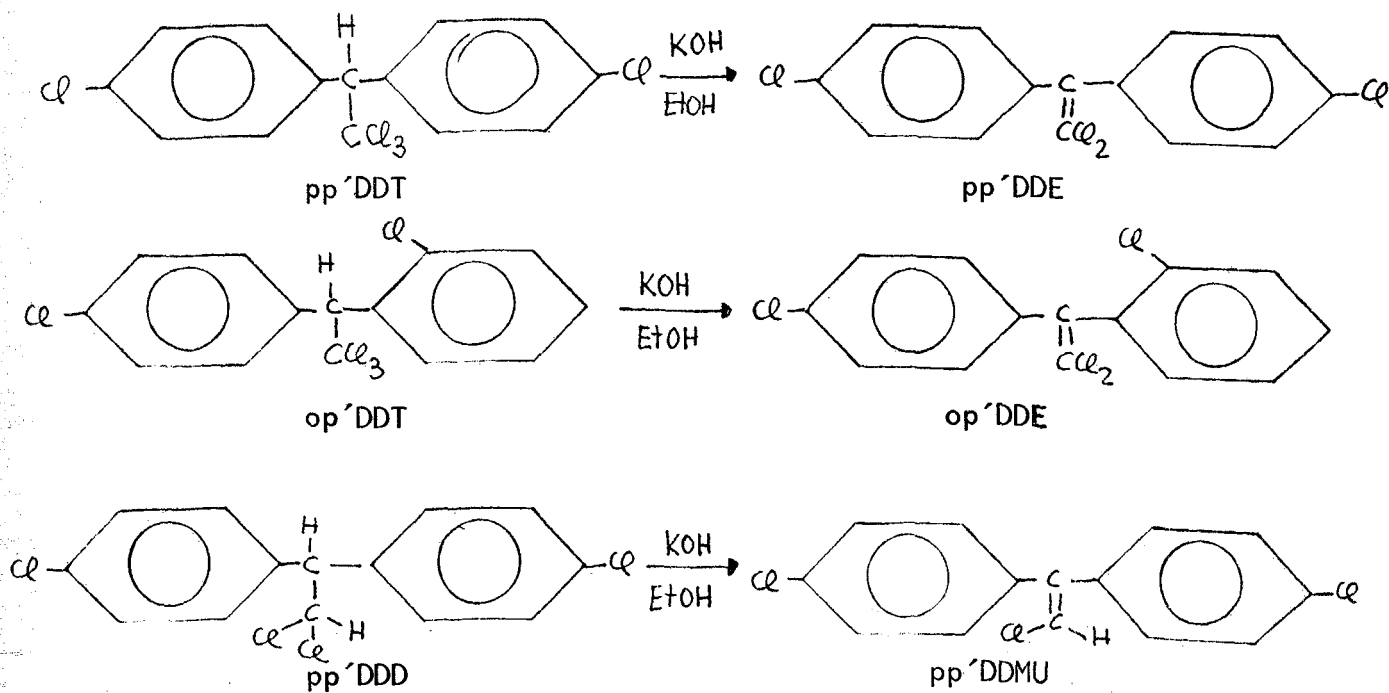
Se añaden limaduras de Cu

Se agita fuertemente

Se deja reposar

Se decanta, si es necesario se centrifuga.

Las reacciones que tienen lugar en el tratamiento alcalino son:



ESQUEMA 1

100 ml de extracto

Se concentran a 20 ml  
(Tratamiento con Cu si fuera  
necesario para eliminar el S)

Se concentra a 1-2 ml

Se añade a la columna  
de florisil

1)

96+ 4 %  
Hexano-Eter  
20 ml

2)

85+15 %  
Hexano-Eter  
20 ml

3)

50+50 %  
Hexano-Eter  
20 ml

Se concentra a:

1-2 ml

1-2 ml

1-2 ml

CGL

CGL

CGL

ESQUEMA 2

100 ml de extracto

Concentrado a 20ml  
(Tratamiento con Cu para  
eliminar el S si es necesario)

Concentrar a 1 ml

COLUMNA DE OXIDO DE ALUMINIO

Eluyente: n-hexano

1) 1-4 ml

\*

2) 5-12 ml

pp'DDD

ELUIDO 3

3) 13-40 ml

DIELDRIN

ELUIDO 4

\*

COLUMNA DE SILICA-GEL

Eluyente: n-hexano

1) 1-6 ml

PCB's  
pp'DDE

ELUIDO 1

2) 7-13 ml

op'DDT  
pp'DDT

ELUIDO 2

Todos los eluidos se concentran  
a 1-2 ml

CGL

ESQUEMA 3

c) resumen:

Todos los métodos usados en este trabajo han estado pensados en función de las necesidades del análisis. El método de clean-up mediante ácido sulfúrico es útil en el caso de que no haya PCB's, pues permite una rápida identificación de DDT's y elimina el riesgo de la presencia de muchas sustancias interferentes que pueden hallarse en la muestra, entre estas se encuentran preferentemente los lípidos a los que son muy afines los pesticidas organoclorados y que de este modo son eliminados fácilmente. El tratamiento alcalino permite en combinación con el tratamiento ácido la separación de PCB's y de DDT's, se debe realizar posteriormente a este, y suele dar resultados buenos cuando la cantidad de PCB's no es muy elevada o en casos en que la proporción de PCB's y DDT's en la muestra es la misma o parecida.

El método de florisil se usó en las muestras 8A(FLUVIA), 9A (TER) y 13B(LLOBREGAT), en esta última el fin más importante del uso de esta columna fue el compararsus resultados con la de óxido de aluminio. Las muestras 8A y 9A pertenecen a dos rios cercanos geográficamente y que no contenían PCB's lo que ofrecía ventajas en el uso del florisil para ensayar cualitativamente otras sustancias que pudiera contener la muestra, como son: Dieldrin, Heptachlor epóxido, Endrin, DCPA, Lindane, Endosulfan I, etc... El rendimiento de la columna es elevado, recogiendo el 90 % de la mayor parte de las sustancias analizadas; la presencia de lípidos disminuye la eficiencia de la columna.

Las columnas de silica-gel y óxido de aluminio permiten hacer un estudio más exhaustivo de la muestra, es un metodo muy usado (5), (6), (7) y (8). Se aplicó a la muestra 13B que presentaba gran cantidad de PCB's en relación a los DDT's y en donde era difícil la identificación de estos, lo que hizo necesario una separación de ambas clases de compuestos. Es un método más elaborado que los anteriores y requiere más tiempo; la construcción de las columnas es lo que ofrece mayores dificultades ya que obtenerlas exactamente iguales, en orden a reproducir los resultados, es casi imposible. Las condiciones del prelavado de la columna pueden provocar cambios en la composición de los eluidos, según sean más



polares o menos los solventes usados en este proceso. La columna de silica-gel separa bien los DDT's de los PCB's, pero debemos asegurarnos que no haya parte de DDT's en la fracción de PCB's y viceversa. Para ello tomamos el pico en que se solapan ambas sustancias y se calcula el área del mismo, por ejemplo el pico de pp' DDT y el isómero de PCB correspondiente, esta será el área antes de la separación; realizamos la separación en columna y en el eluido de 1-6 ml calculamos, despues de inyectarle en el CGL, el área que debe corresponder a PCB sólo, hacemos lo mismo con el eluido de 6-13 que corresponde a DDT sólo y si la suma de ambas áreas correspondientes es igual a la del pico sin efectuar la separación es que la separación se ha realizado correctamente. En todos estos procesos hay que tener en cuenta las posibles pérdidas habidas en las diferentes operaciones analíticas y la eficiencia de la columna que se evalúa en un proceso en blanco.

Los volúmenes usados en todos los procesos han sido escogidos para obtener en todos los pasos volúmenes manejables fácilmente y que fueran representativos para ser comparados con otros métodos. El volumen de inyección de muestra en el CGL fue siempre de 2  $\mu$ l.

### 3. INTERPRETACION DE LOS CROMATOGRAMAS.

#### a) parámetros cromatográficos y patrones:

Para llevar a cabo la cromatografía de gas-líquido se uso un cromatógrafo Varian series 2700. Todos los datos referentes a la columna, tipo de detector, gas portador, etc..., se especifican a continuación:

COLUMNA: 1,5 m Pyrex (2mm D.I.)  
1,5 % OV-17 / 1,95 % OV-210  
en Varaport 20.

GAS PORTADOR: Nitrógeno

DETECTOR: Captura de e<sup>-</sup> (ECD). <sup>63</sup>Ni. 8 mCi.

REGISTRADOR: Varian A-25

Así mismo las condiciones óptimas de trabajo fueron:

TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 200°C

TEMPERATURA DEL DETECTOR: 250°C

TEMPERATURA DEL INYECTOR: 275°C

FLUJO DEL GAS PORTADOR: 50 ml/min.

VELOCIDAD PAPEL REGISTRADOR: 0,5 cm/min.

Estas condiciones se establecieron después de diversas pruebas y tomando como referencia (11) y (12). Se realizaron en primer lugar ensayos con patrones para obtener distintos cromatogramas con varias columnas y haciendo variar las condiciones del cromatógrafo hasta obtener resultados lo más óptimos posibles. Las columnas ensayadas fueron: 5% QF-1 en Varaport 30, 5 % DC-200/300 en Varaport 30, y 2,5% QF-1 + 2,5% DC-200/300 en Varaport 30; todas las columnas de 100/120 mesh. De todas estas columnas la que dió mejores resultados fue: OV-17/OV-210, con los datos cromatográficos reseñados anteriormente. Para la obtención de estos datos y los inherentes a las sustancias a analizar se debieron de preparar varios patrones; estos fueron: 1) pp'DDE, 2) ALDRIN, 3) op'DDT, 4) pp'DDD, 5) pp'DDT y 6) una mezcla de estos cinco, además de un patrón de PCB's formado

por una mezcla de AROCLOR 1254 y 1260. Todas estas sustancias fueron suministradas por el Laboratorio de Mónaco y están fabricadas por Applied Science Labs. La preparación de estos patrones se hace de la siguiente forma:

Se prepara en primer lugar una solución madre, de tal modo que a partir de ella y con posteriores diluciones se obtenga una solución en la que la cantidad de pesticidas o PCB's presentes sea la necesaria para conseguir picos de suficiente altura y evitar saturar la columna. Se debe de usar este método ya que preparar directamente una solución inyectable no resulta práctico por el gran volumen de disolvente que exigiría. Las soluciones madres fueron:

1. pp'DDE 2,21 mg disueltos en 10 ml
2. op'DDT 3,17 mg " en 10 ml
3. pp'DDD 3,31 mg " en 10 ml
4. pp'DDT 3,62 mg " en 10 ml
5. Aldrin 2,55 mg " en 25 ml
6. 1254 27  $\mu$ l " en 5 ml
7. 1260 5,203 mg " en 100 ml

A partir de las cinco primeras se hizo una solución mezcla de las mismas. Para ello se toman los siguientes volúmenes de cada una: 1) 15  $\mu$ l, 2) 25  $\mu$ l, 3) 15  $\mu$ l, 4) 25  $\mu$ l, 5) 15  $\mu$ l, que se depositan en un matraz aforado de 10 ml que se enrasa con el volumen necesario de disolvente. De esta solución mezcla se toma 1 ml que se coloca en otro matraz de 10 ml aforado al que se añade disolvente hasta enrasar, quedando de esta forma listo el patrón de DDT's. Con las soluciones 6 y 7 se sigue un proceso análogo, tomamos un mililitro de cada una los colocamos en un matraz aforado de 10 ml y añadimos disolvente hasta enrasar, de este modo queda preparado el patrón de PCB's.

En los esquemas siguientes vemos estos procesos:

ALDRIN	pp'DDE	op'DDT	pp'DDD	pp'DDT	
2,55	2,21	3,17	3,31	3,62	mg
25	10	10	10	10	ml

Se toman

15	15	25	15	25	$\mu$ l
----	----	----	----	----	---------

Se reunen

Se disuelven en un matraz  
aforado de 10 ml

|  
Se toma 1 ml de la anterior  
mezcla

|  
Se disuelve en 10 ml.

PATRON DE DDT's

AROCLOR	1254	1260
	27 $\mu$ l	5,3 mg
	5 ml	100 ml

Se toma

|  
1 ml      1 ml

|  
Se reunen y disuelven  
en 10 ml.

PATRON DE PCB's.

## b) análisis de los cromatogramas:

Los cromatogramas C1, C2, C3, C4, C5 y C6 corresponden a los patrones anteriormente descritos. En C1 y C2 vemos el patrón de DDT's cromatografiado a dos temperaturas distintas: 210°C y 200°C respectivamente; se puede observar como a 200°C los picos 3 y 4 se separan mejor que a 210°C, estos picos corresponden al op'DDT el 3 y al pp'DDD el 4. Como consecuencia de esto trabajaremos preferentemente a 200°C, aunque esta temperatura presenta el problema del mayor tiempo empleado en la conclusión del cromatograma.

C3 y C4 son cromatogramas de PCB's (Aroclor 1254 y 1260) obtenidos a 210°C y 200°C respectivamente. Del mismo modo que en el caso anterior a 200°C se tiene la separación de picos más óptima, además de darse la menor solapación de picos de PCB con DDT, principalmente en el caso del pp'DDE. Los picos centrales se resuelven mejor y el pico 10 es más triangular. La diferencia que se observa en la altura de los picos en C4 (200°C) es debida a que se aplicó una atenuación mayor que la de C3.

El cromatograma C5 nos muestra dos picos que pertenecen a las sustancias: Aldrin y Dieldrin, dado su tiempo de retención muy distinto se resuelven bien pero en presencia de otras sustancias el Dieldrin podría ofrecer problemas de solapamiento con el pp'DDE, aunque a la temperatura de 2000°C estos no aparecen. El Dieldrin es un compuesto que resulta atacado por el ácido sulfúrico y que no se puede observar en las muestras que han sido sometidas a este clean-up. Sin embargo en el caso de usar columnas de florisil o óxido de aluminio si es posible su detección.

El cromatograma C6 pertenece al Heptachlor, también esta realizado a 200°C y su tiempo de retención es menor que el del Aldrin, aunque no hay problemas de solapación pese a su cercanía a este. La columna en todos los cromatogramas fue la misma: OV-17/OV-210. y las condiciones las indicadas en la pag.23. Por comparación de las áreas de estos cromatogramas con las que nos dan los cromatogramas de las muestras realizamos el cálculo de la cantidad de pesticidas y PCB's presentes en ellas. Esto se hace del siguiente modo: se inyectaba en primer lugar el patrón, normalmente 2 µl en to-

dos los casos; a continuación inyectamos las muestras, 2  $\mu$ l también para evitar la falta de linealidad en la respuesta. Para calcular la concentración de pesticidas y PCB's en la muestra se aplica el siguiente método: se comparan las áreas que dan los picos de los patrones, de concentración conocida, con las áreas de los mismos picos, si los hay, de la muestra. De este modo conocemos la cantidad de pesticidas y PCB's presentes en un extracto de la muestra y dividiendo los gramos de estos por los gramos de muestra existentes en el extracto o a que equivale este tenemos los ppb's (partes por billón americano  $10^{-9}$ ). Las áreas de los picos se determinan por cálculo algebraico, midiendo la altura y base del triángulo que forma el pico. Para mejorar la precisión y obtener resultados más correctos en el caso de picos poco simétricos se usan además del área de un triángulo ( $hxb/2$ ) las siguientes fórmulas:

$$S = h \times b_{0,5} \quad b_{0,5} \text{ es la base medida a una altura } 0,5 \text{ veces la del pico.}$$

$$S = h \frac{b_{0,5} + b_{0,1} + b_{0,9}}{3}$$

$b_{0,5}$  es la base medida a una altura 0,5 veces la del pico

$b_{0,1}$  es la base medida a una altura 0,1 veces la del pico

$b_{0,9}$  es la base medida a una altura 0,9 veces la del pico

Los tiempos de retención se hallan midiendo la distancia de los picos al pico del disolvente. ( $d \times \text{velocidad papel} = t_R$ ). Los tiempos de retención obtenidos referidos al Aldrin son los siguientes:

HEPTACHLOR	0,82	pp'DDD	3,47
ALDRIN	1,00	pp'DDT	4,15
pp'DDE	2,23	Dieldrin	2,42
op'DDT	3,17	Endrin	2,85

Cuando se efectua la separación de PCB's y DDT's por el tratamiento alcalino debemos averiguar la cantidad de cada una de esta clase de substancias por diferencia de áreas en los picos en que se solapan. Es decir: antes de realizar el metodo alcalino tenemos un pico de un isómero de PCB solapado con un DDT, el área sera en este caso la suma de las cantidades presentes de las dos substancias. Una vez aplicado el método alcalino, el área corresponderá sólo a PCB lo que equivale a decir que la diferencia es el área que le correspondía a el DDT.

Si A es el área antes del tratamiento alcalino  
Y B es el área después del tratamiento alcalino  
A-B es el área que le corresponde a DDT's.  
B es el área que le corresponde a PCB's.

Además debemos calcular las posibles pérdidas habidas en las operaciones realizadas en el proceso. Esto se hace con un pico que no sea atacado por la base, si las pérdidas son nulas el área no debe variar antes y después del tratamiento alcalino. Por el contrario si esta varia por su diferencia calculamos el % de pérdidas que deberemos sumar al área A-B y B indicadas más arriba.

En el caso de usar columnas podemos hacer del mismo modo un cálculo de las pérdidas que luego corregiremos al hacer el estudio de las áreas de los picos que aparecen en el cromatograma.

11/7/78

- 1. ALDRIN
- 2. pp'DDE
- 3. op'DDT
- 4. pp'DDD
- 5. pp'DDT

HS (A) 10.

2/DE

1:28

C (11/7/78)

1

2

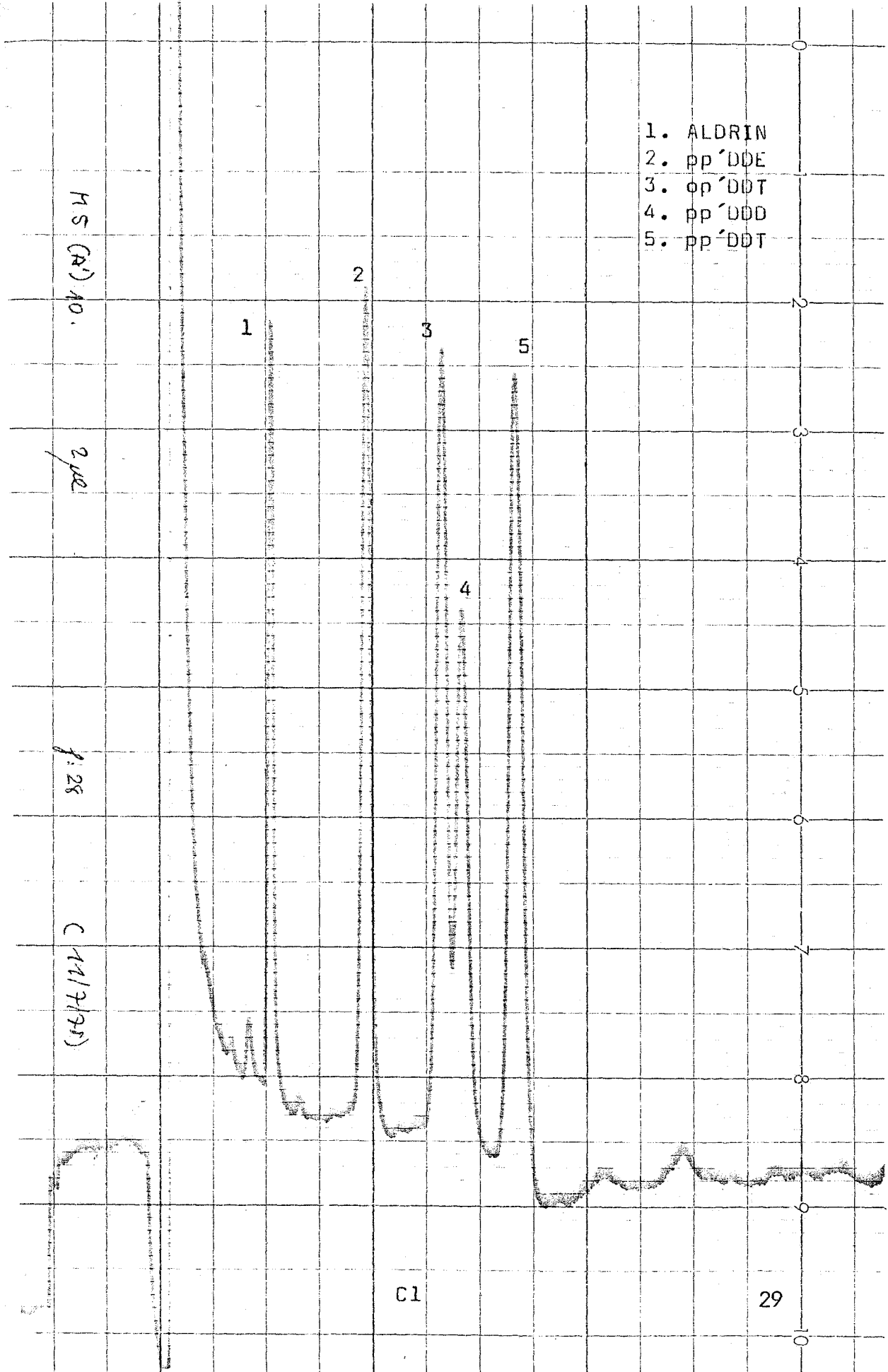
3

5

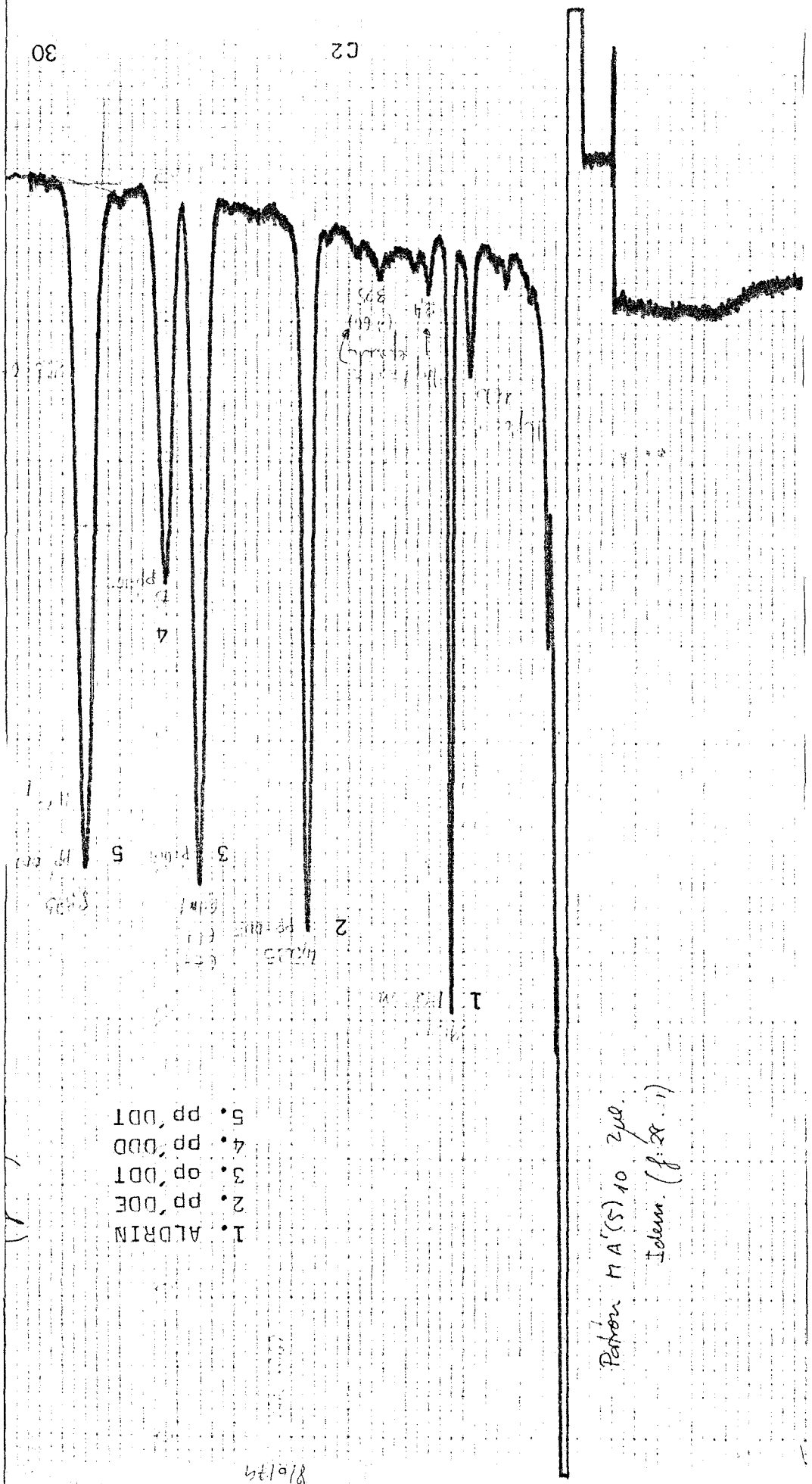
4

C1

29

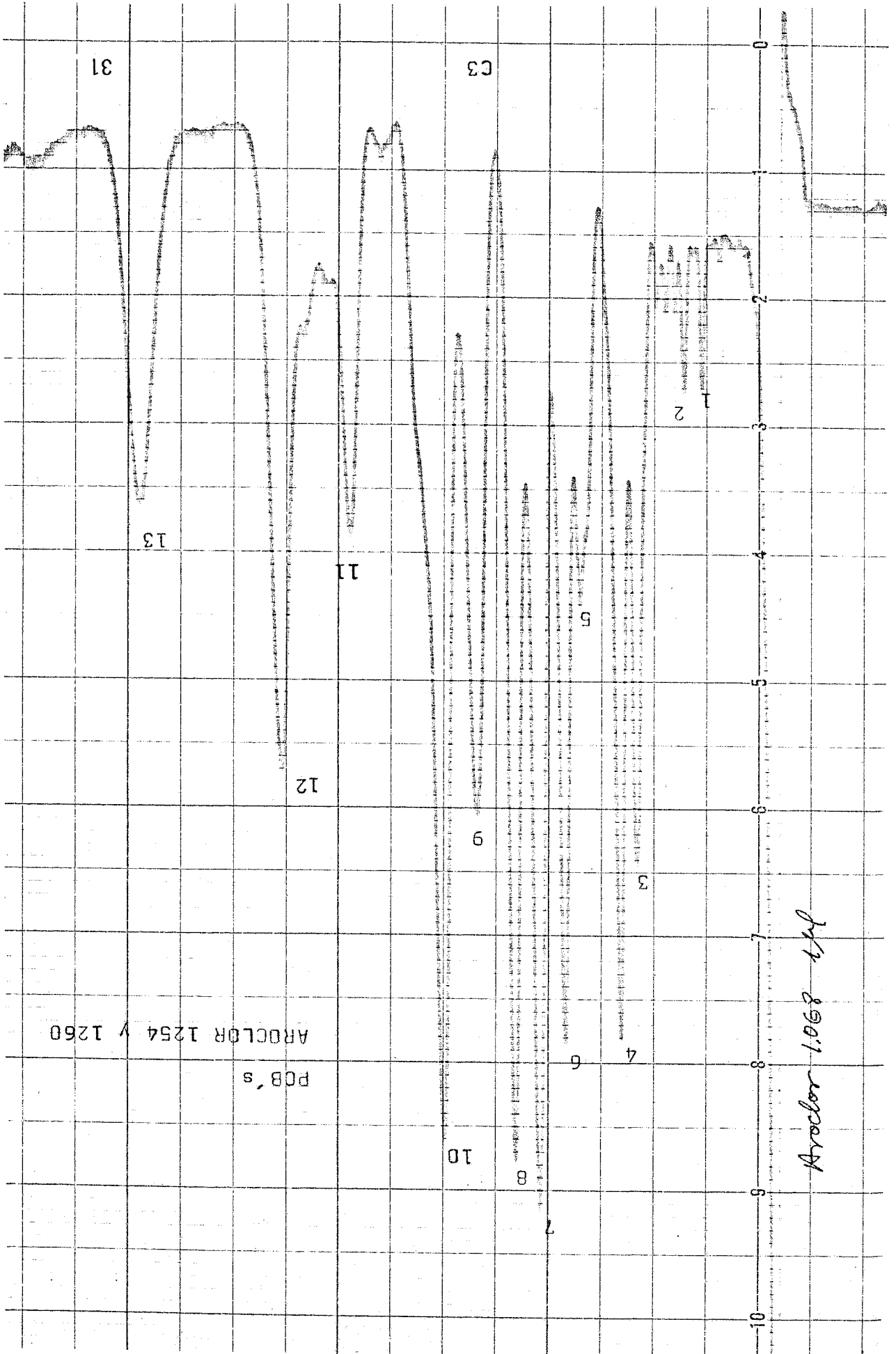






- 1. ALDRIN
- 2. pp'DDE
- 3. op'DDT
- 4. pp'DDD
- 5. pp'DDT

Peterson MA(S) 10 2/68  
 Toluen. (f. 28. i)



AROCLOL 1254 V 1260

PGB's

*Aracolor 1.061 4/4*

*11/2/78*

*14*

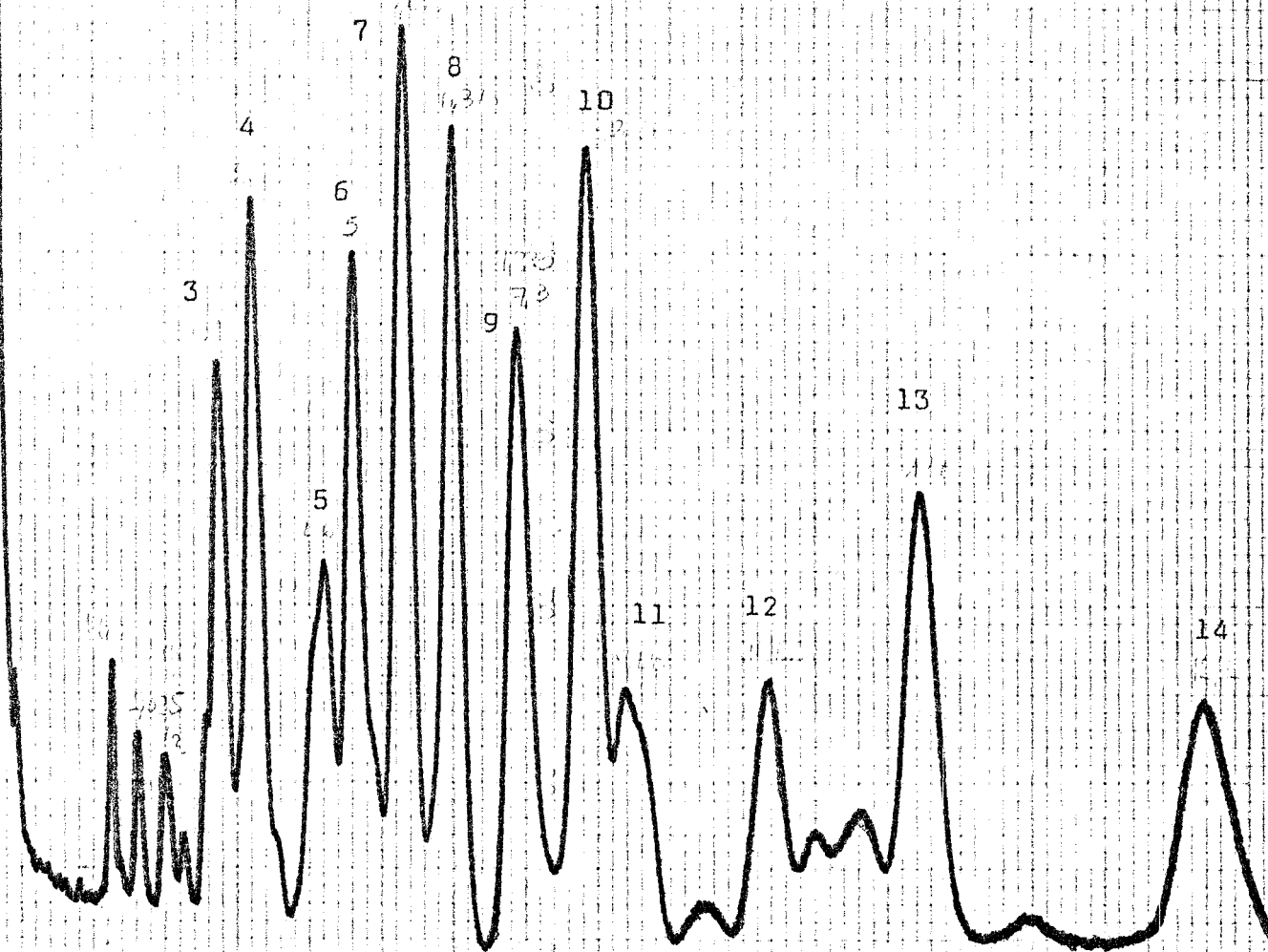
8/6/79

No. 1022

Arador 1,008 1/2 Af. 4

PCB's

AROCLOR 1254 y 126C



C4

32

1. ALDRIN
2. DIELDRIN

1000

ALDRIN

(1)  
(3)

1

DIELDRIN

2

9A1 2µe 8 m2  
T: 206°C. f: 28.

(24/V/79)

f: 28.  
T: 206°C.

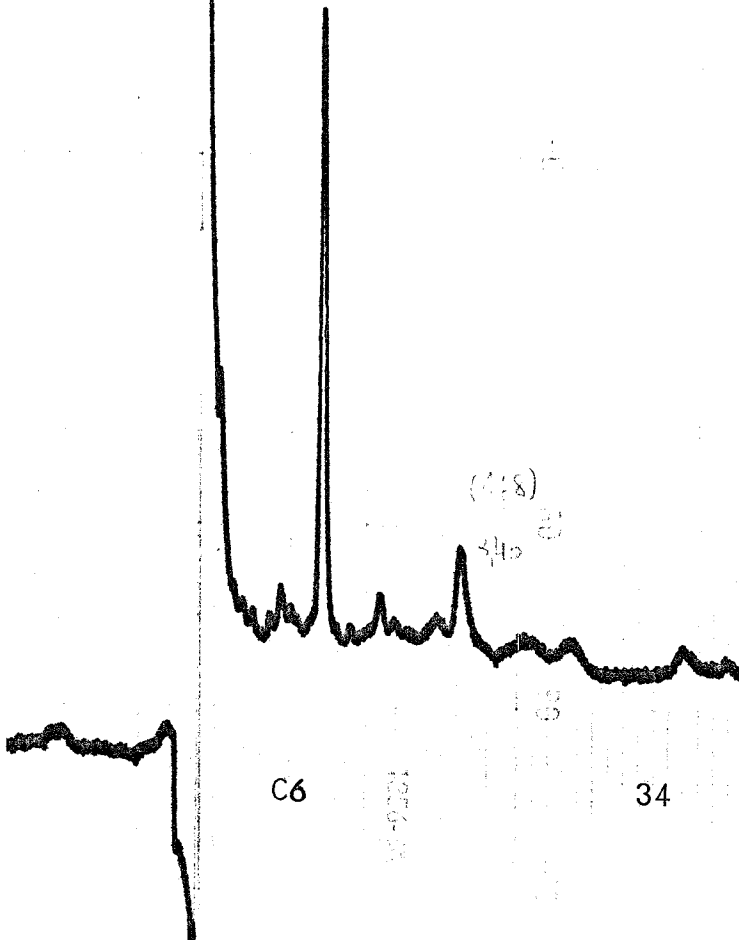
Dieldrin

9A1 2µe  
8 m2

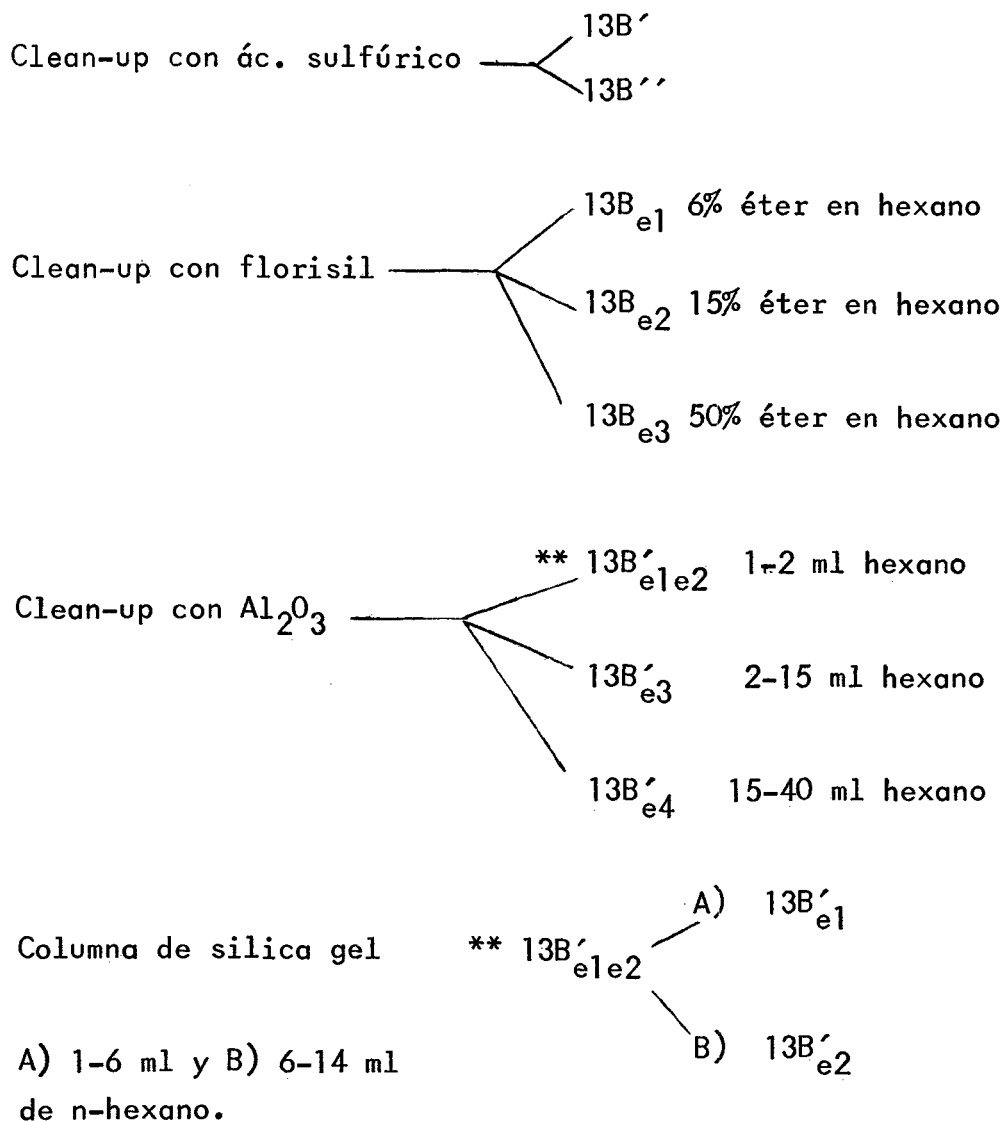
CB

HEPTACHLOR

1  $\mu$ l, Heptachlor. P: 28. T = 209- $\phi$  (3)  $^{\circ}$ C.  
(28/1/79).



La muestra 13B necesito, como ya hemos indicado, una separación de PCB's y DDT's en una columna de silica-gel. Antes se debe hacer el clean-up, en este caso usamos para ello una columna de óxido de aluminio, en la que además se obtienen tres eluidos, uno con los PCB's y DDT's y los dos restantes con otros pesticidas organoclorados. Además se aplico en esta muestra el clean-up del ácido sulfúrico para comparar resultados y el de florisil con idéntico fin. El método del ácido se usa en todas las muestras inicialmente para estudiar sus características y definir la estrategia analítica a seguir. En la muestra que estudiamos 13B(LLOBREGAT) se siguió el siguiente proceso analítico:



En el tratamiento ácido se vió la existencia de una gran cantidad de PCB's, cromatograma C7, se aplicó el tratamiento alcalino para ver la separación que se podía conseguir y ésta no fue óptima, cromatograma C8, en éste vemos las variaciones de picos de PCB's que se producen, estas son mínimas. La diferencia de altura que se observa en todos los picos del cromatograma se debe a la mayor dilución de la muestra en este extracto. A pesar de todo, el pico de DDE crece y así podemos deducir que en la muestra hay DDT; otro dato es que el gran pico que aparece al final del cromatograma es eliminado.

El cromatograma C9 muestra el eluido  $13B'_{e1e2}$ , obtenido con la columna de óxido de aluminio. Se observa la presencia elevada de PCB's y que los picos 7, 11 y 18 no son como sus homólogos de los cromatogramas C3 y C4 correspondientes a patrones de PCB's, ya que la relación de sus alturas respecto de los demás picos de PCB no es la misma que en los patrones. Este hecho puede ser debido a causa de que estos picos sean mezcla de un isómero de PCB y otra substancia, y más difícilmente a una presencia mayor de ese isómero en el extracto.

El cromatograma C10 es el del eluido  $13B'_{e2}$  que corresponde al eluido de la columna de sílica-gel que debería contener los DDT's, vemos sin embargo que esto no es así, la causa estriba en que al usar 1-2 ml en vez de 1-4 ml (Ver Esquema 3) para eluir  $13B'_{e1e2}$  en la columna de óxido de aluminio, los DDT's y parte de los PCB's no se eluyen, pasando al eluido de 2-15 ml,  $13B'_{e3}$ . Para comprobar este hecho observemos el cromatograma C11 que pertenece a ese eluido, se puede apreciar en él la presencia de PCB's y otros picos, esto confirma la suposición anterior. De todo ello concluimos que los PCB's están repartidos entre  $13B'_{e1e2}$  y  $13B'_{e3}$  y que los DDT's se hallan en  $13B'_{e3}$ . La ventaja de eluir de esta forma es que se reparten los PCB's en dos eluidos y la separación de estos y los DDT's se puede realizar de manera más sencilla.

Analícemos ahora el eluido  $13B'_{e3}$ , posee PCB's, pero vemos que las alturas de los picos de estos son del mismo tipo, excepto la del 12, que las de los PCB's patrones (C3 y C4). Para separar los PCB's pasamos  $13B'_{e3}$  por la columna de sílica-gel y nos da dos eluidos:

$13B'_{e3e1}$

1-6 ml

$13B'_{e3e2}$

6-14 ml

En los cromatogramas C12 y C13 vemos estos eluidos. La separación de PCB's y DDT's se puede ver con claridad, así como la del pico 12 de  $13B'_{e3}$  (11), formado por una sustancia desconocida y un isómero de PCB, en los picos 10 de C12 y 11 de C13. Para asegurar la existencia real de DDT's hacemos un tratamiento alcalino de  $13B'_{e3e2}$  y obtenemos  $13B''_{e3e2}$  y su cromatograma es el C14, donde vemos el crecimiento del pico de pp'DDE ( nº 11 en C14 y nº 10 en C13) que es muy acusado y la desaparición del pico 16 de C13 que corresponde a pp'DDT. El pico de pp'DDD ( nº 15 en C13) sufre una variación en su altura.

Una vez identificados los DDT's y calculados sus niveles en la muestra, se sometió  $13B''_{e3e2}$  a tratamiento con ác. sulfúrico para tratar de averiguar algún dato que ofreciera más información; el resultado es el cromatograma C15, en este se aprecia que el pico 12 de C14 disminuye, así mismo pequeños picos que se deben a sustancias presentes en niveles muy bajos y que entorpecían la definición de algunos picos desaparecen. Por último tenemos el cromatograma C16 del eluido  $13B'_{e4}$  en el que hay poca información, con Dieldrin en una cantidad muy pequeña, y algo de Heptachlor.

Los cromatogramas C17 y C18 muestran los eluidos de la columna de florisil:  $13B_{e1}$  y  $13B_{e2}$ , pertenecientes al 6% y 15% en éter respectivamente. En C17 tenemos los PCB's y en C18 los DDT's y otras sustancias, esto ocurre de esta forma ya que la cantidad de PCB's tan elevada nos da una elución diferente a la esperada (Ver Esquema 2). El prelavado se hizo con éter de petróleo (50 ml), y los eluidos se obtuvieron con 20 ml de mezcla de eluyente(hexano-éter). Los resultados son similares cuantitativamente a los de la columna de silica-gel.

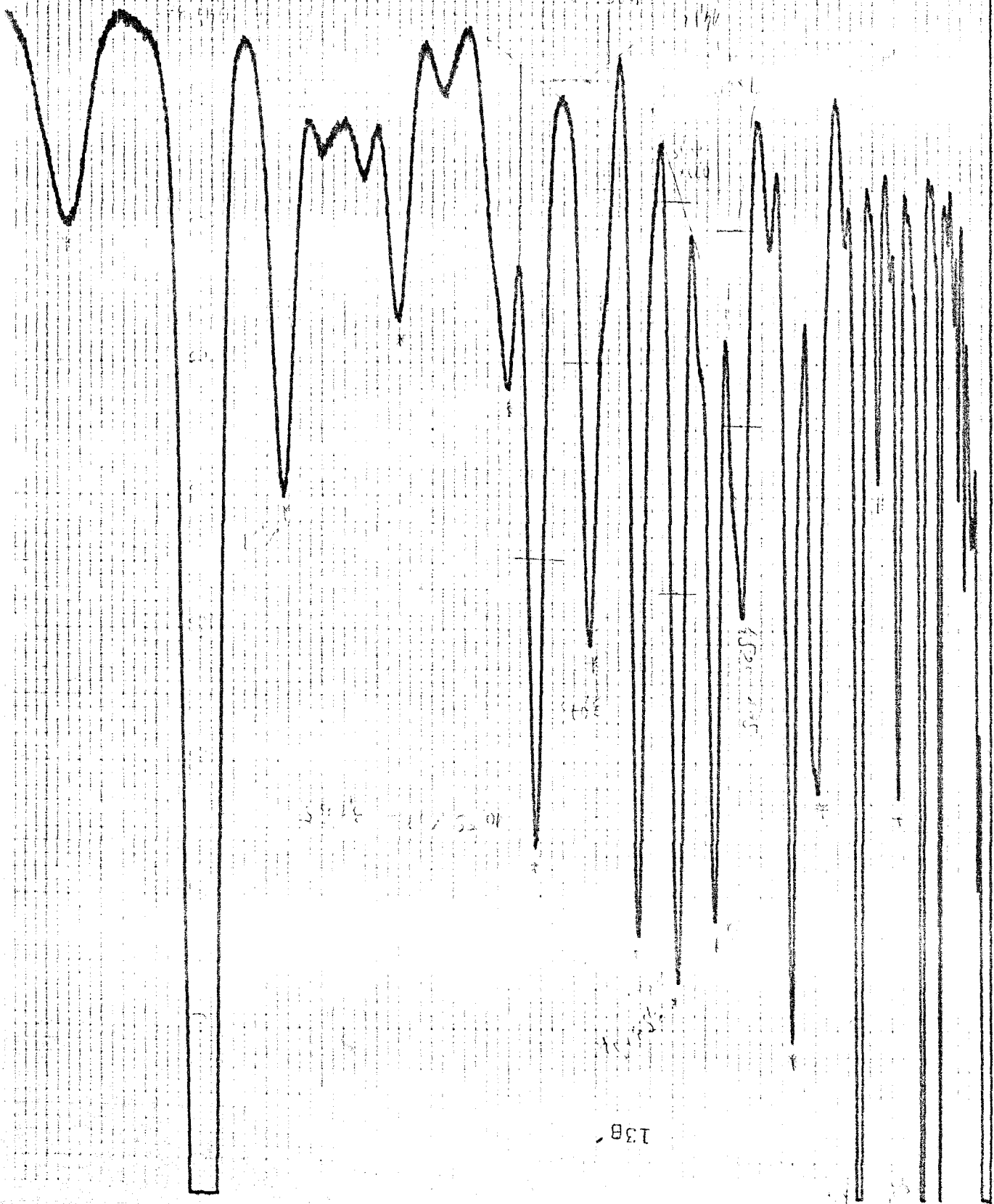


83

27

CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (C=O) (C-O) (C-C) (C-H)



138. 2ul. 2.5 ml  
T: 20°C. (-) f: 28 Af: 2

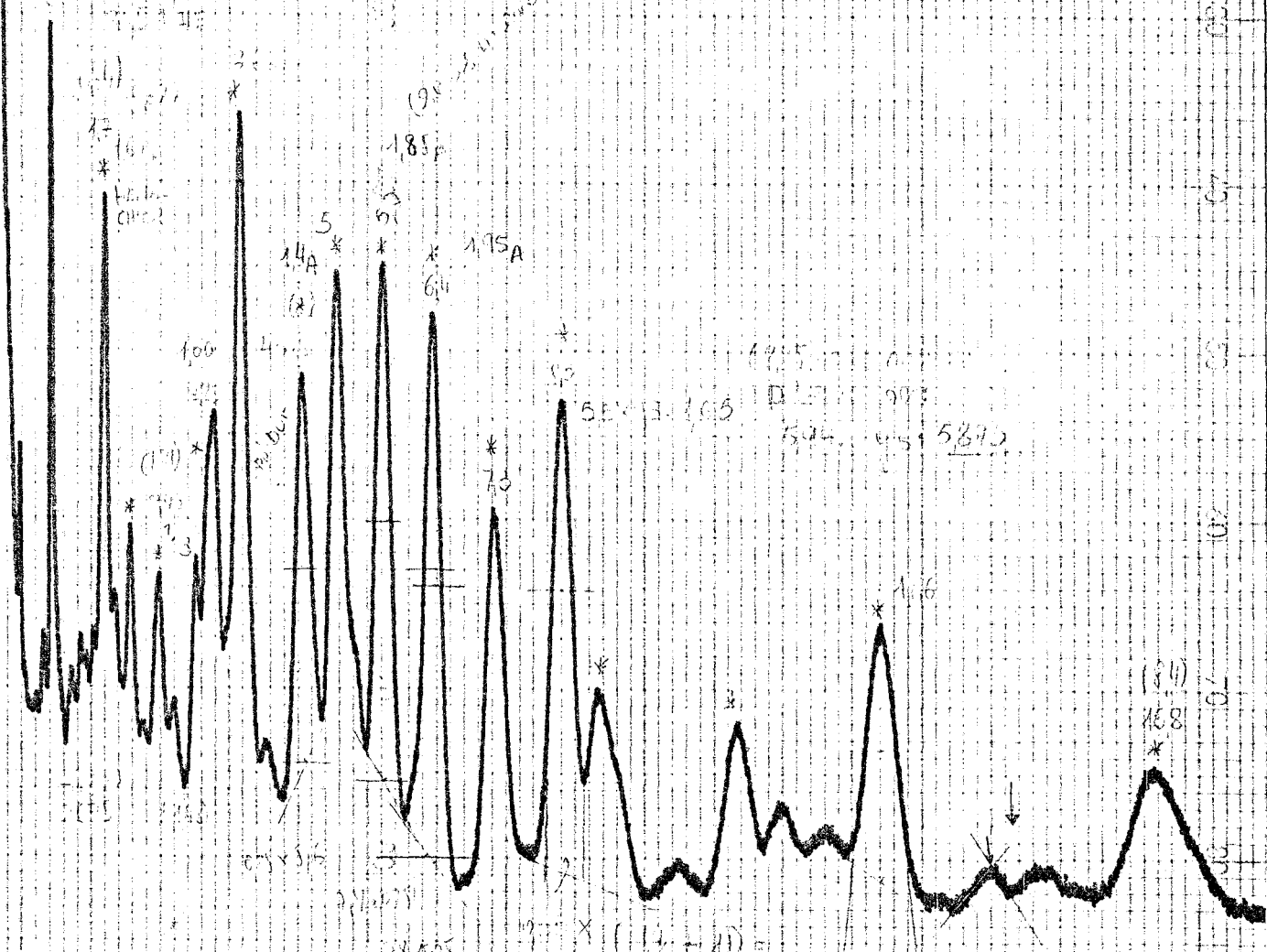
8/10/79

138'' dilución: 2,25 veces menos la de 138''

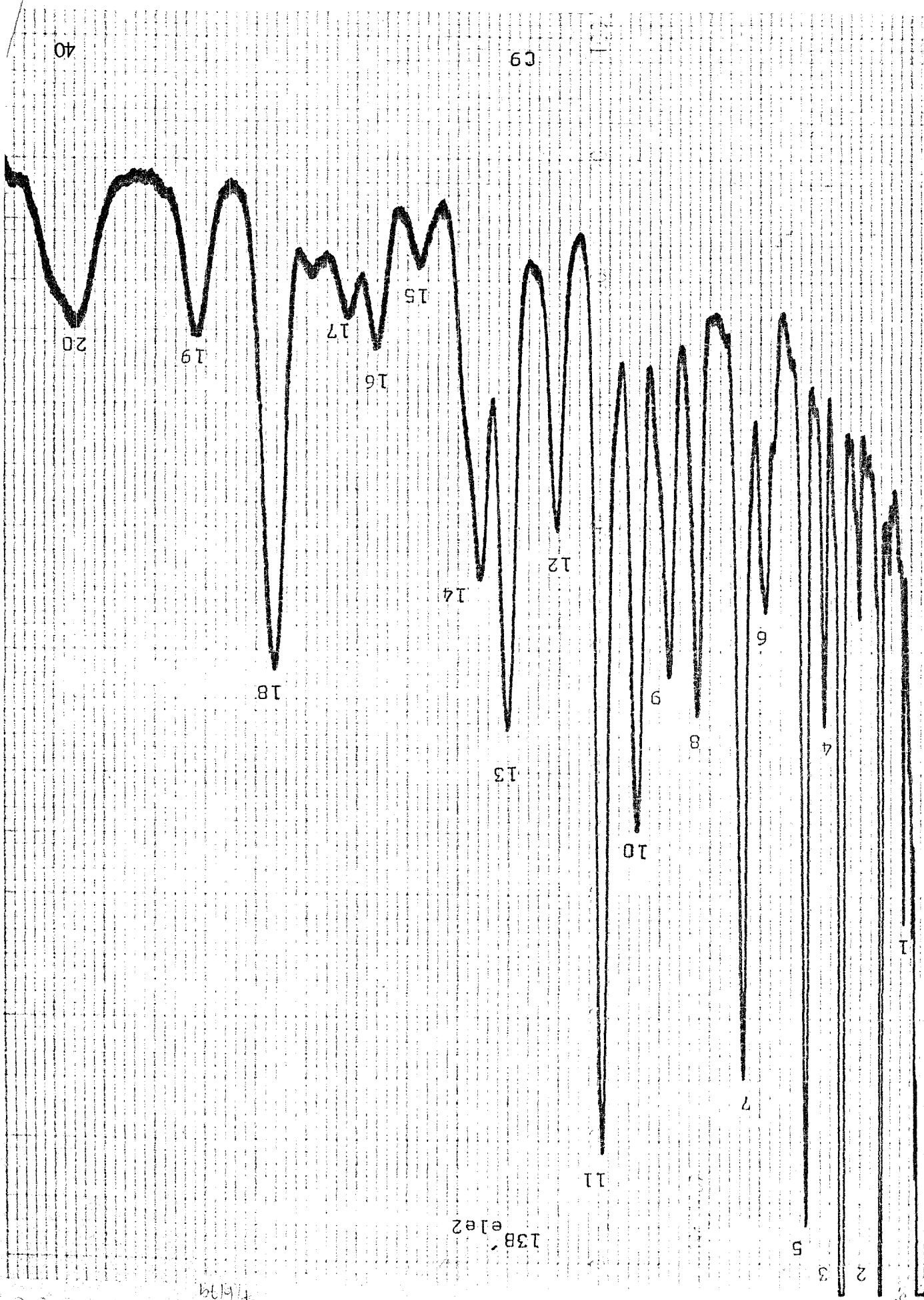
138'' 3.0 4.2 m.e. (3.0)

(044)

2.3



CB

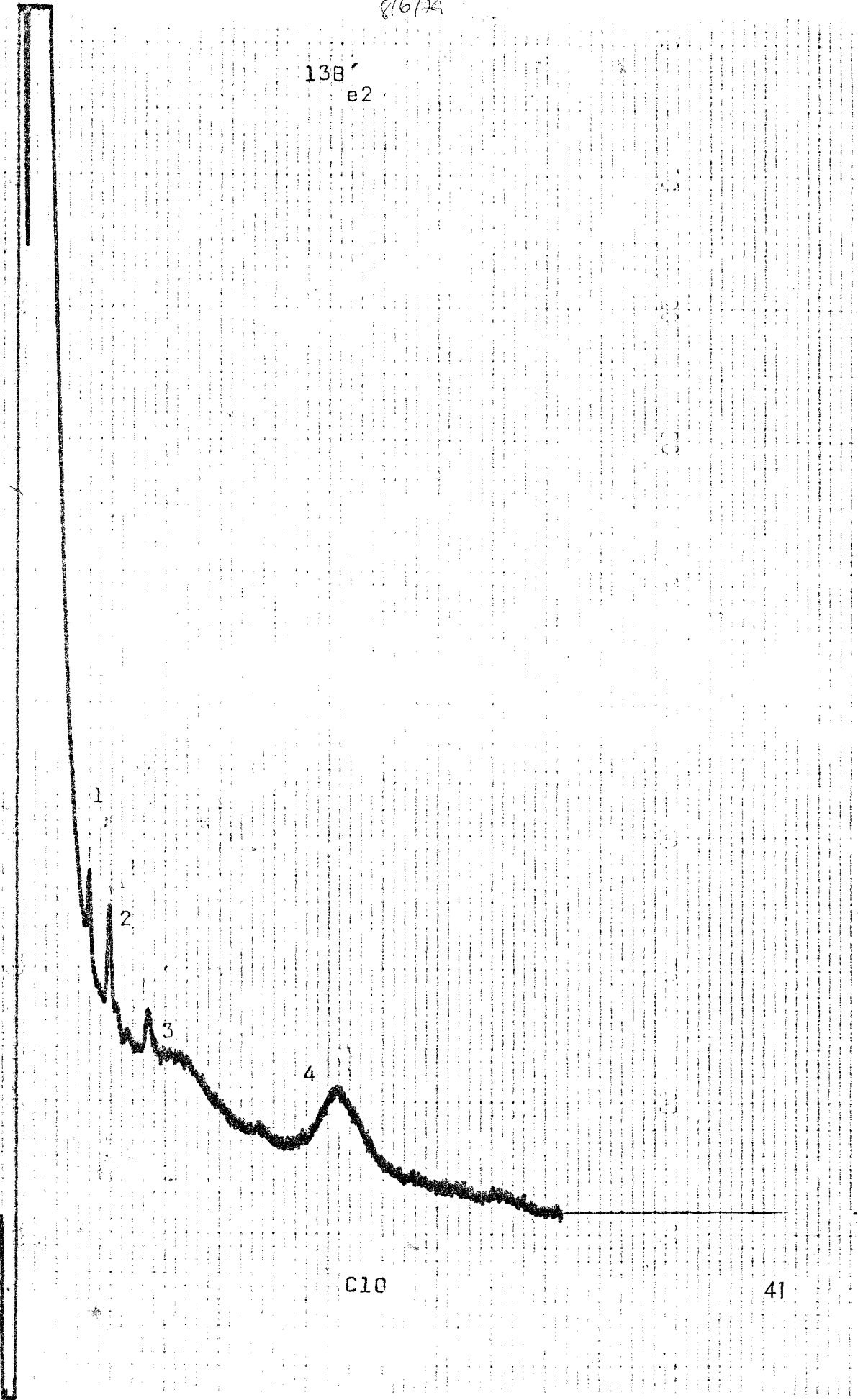


7679  
 138' ele2  
 762 79 ml 138' ele2 7 dem

8/6/76

13B' e2

13B'e2. 2u0. 2u4ma. At=2  
Idum. 1.28 (1.28)



C10

No. 1067

42

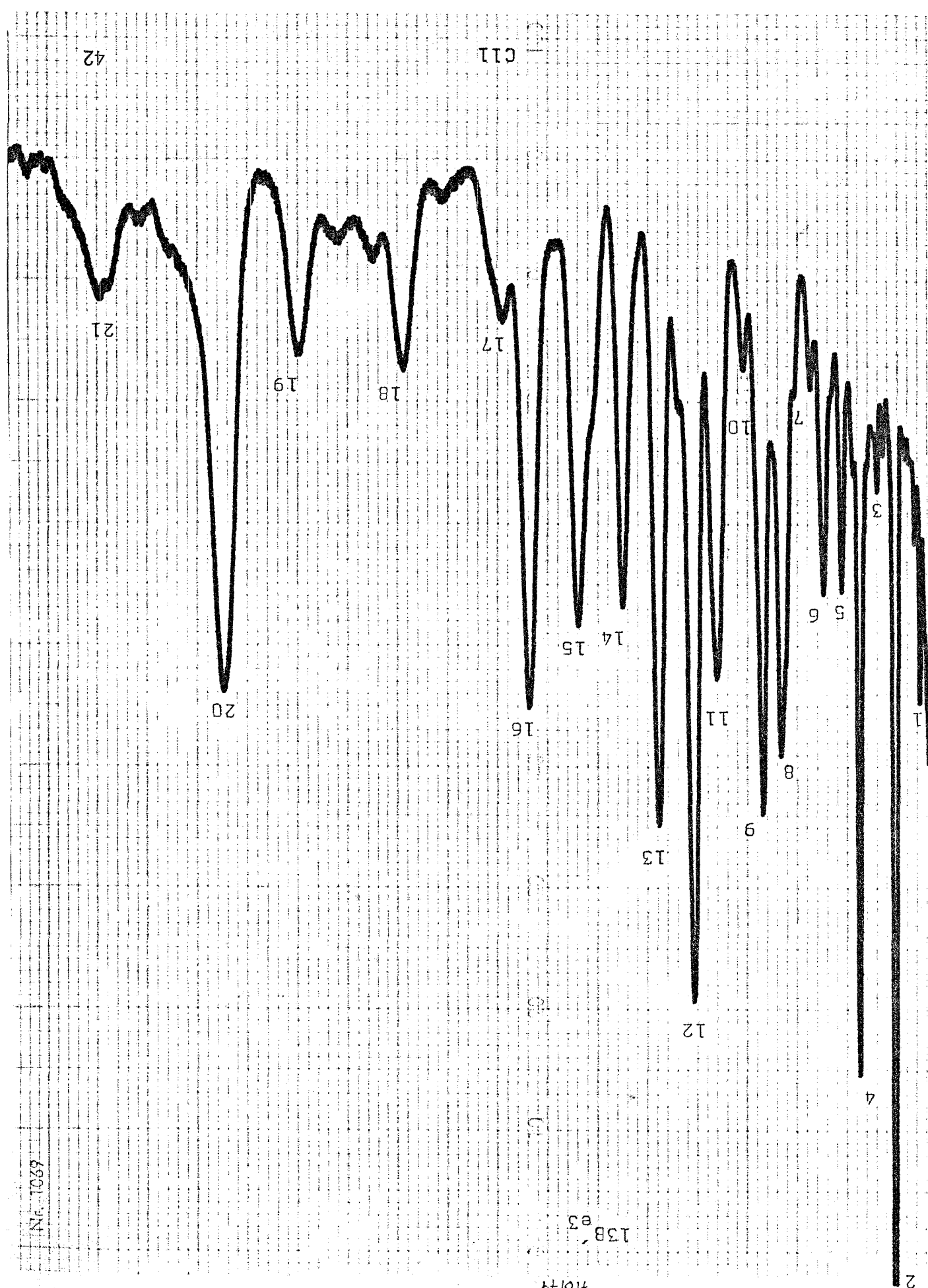
C11

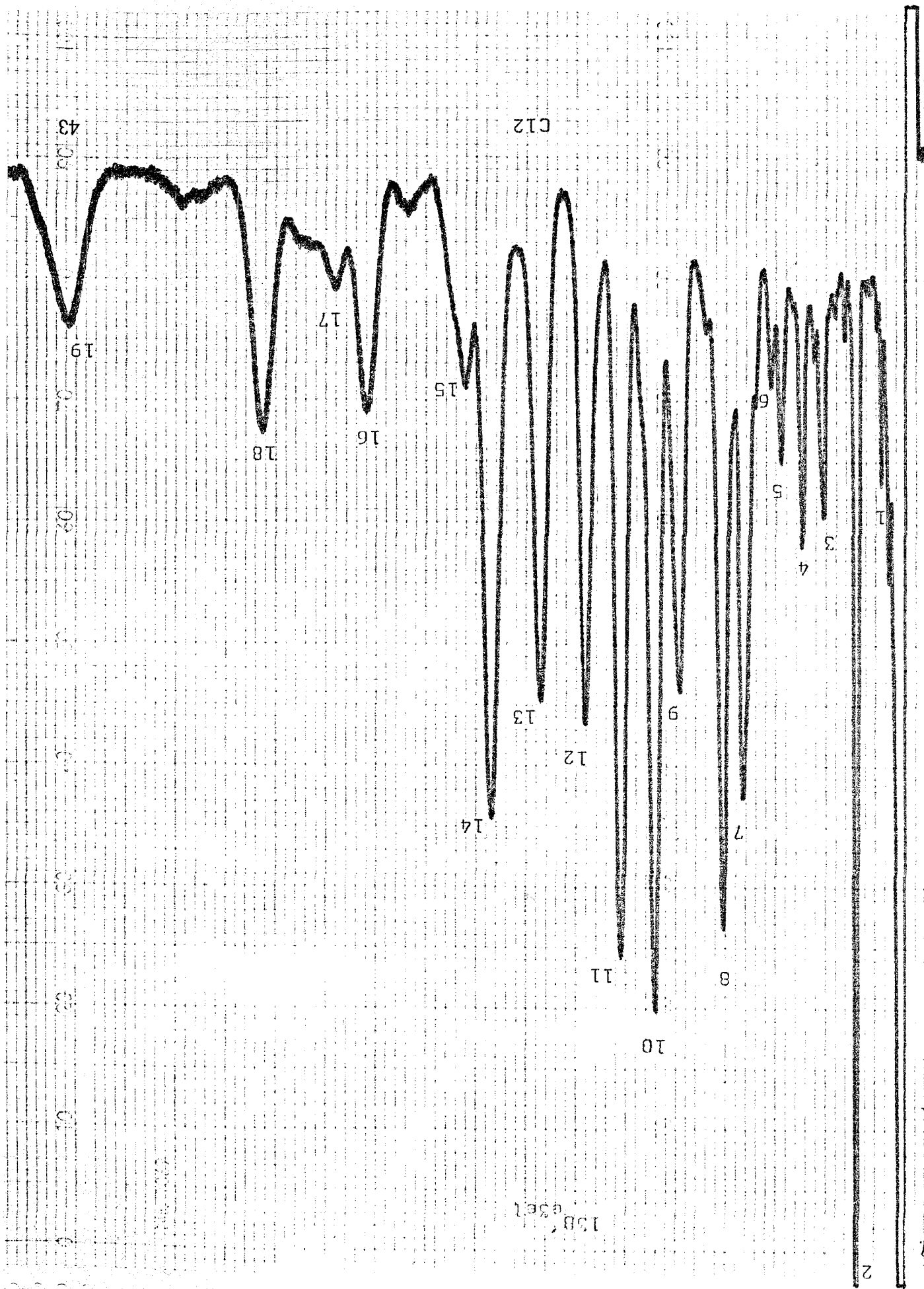
13B  
e3

716179

2

13B e3. 2nd. 2nd. Idem.





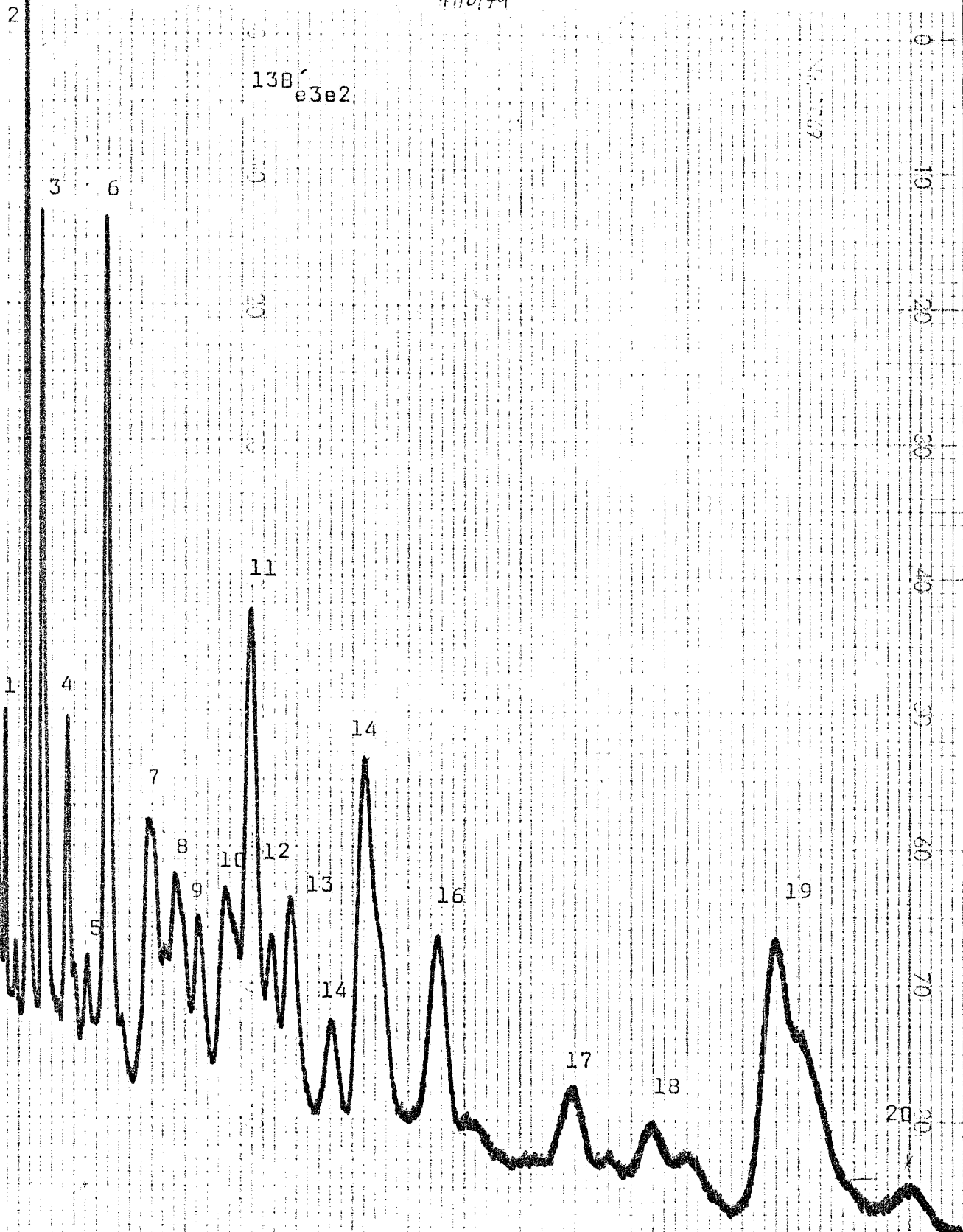
1383e1 2pe 2ml. Idem. f(28.)

2/6/79

11/6/74

13B' e3e2  
2 µl. 2 ml. Idem.

13B' e3e2

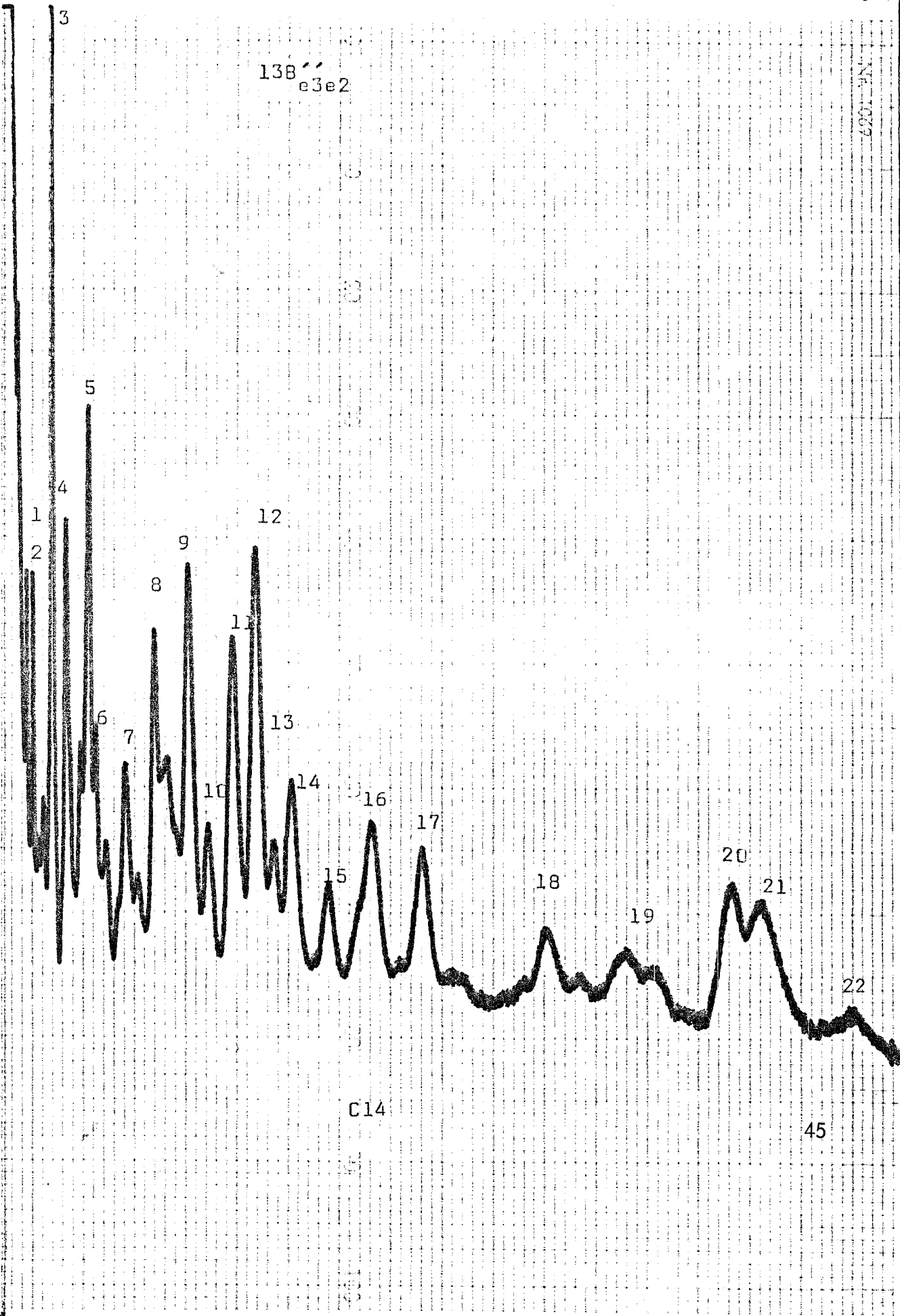


C13

44

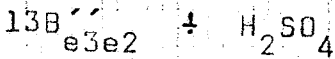
$^{13}B_{e3e2}$  2  $\mu$ . 2ml.  
p. (28-1) A = 2 T = 205°C

$^{13}B_{e3e2}$

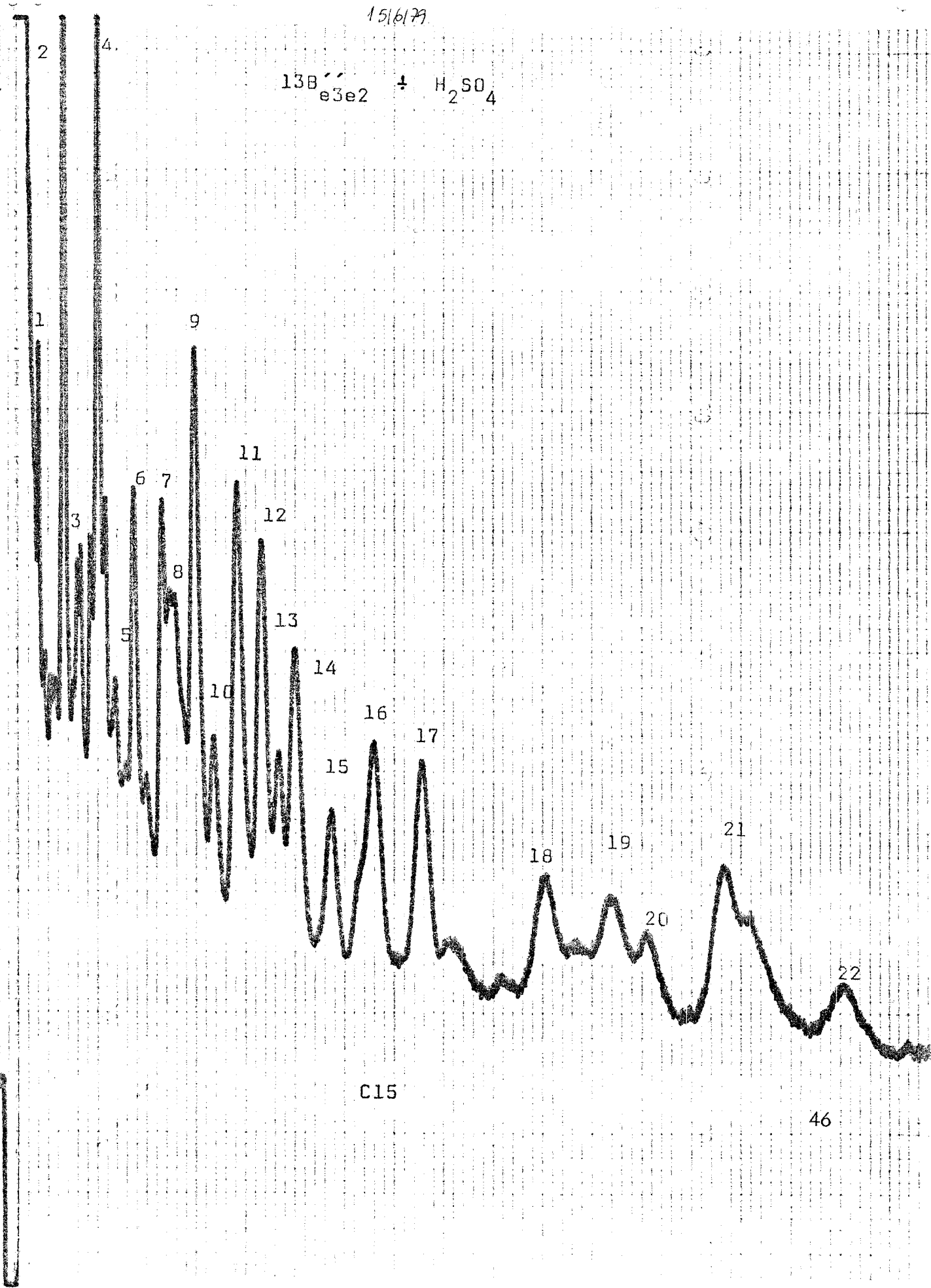




15/6/79



2.8  
138" e3e2  
25µe  
KNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

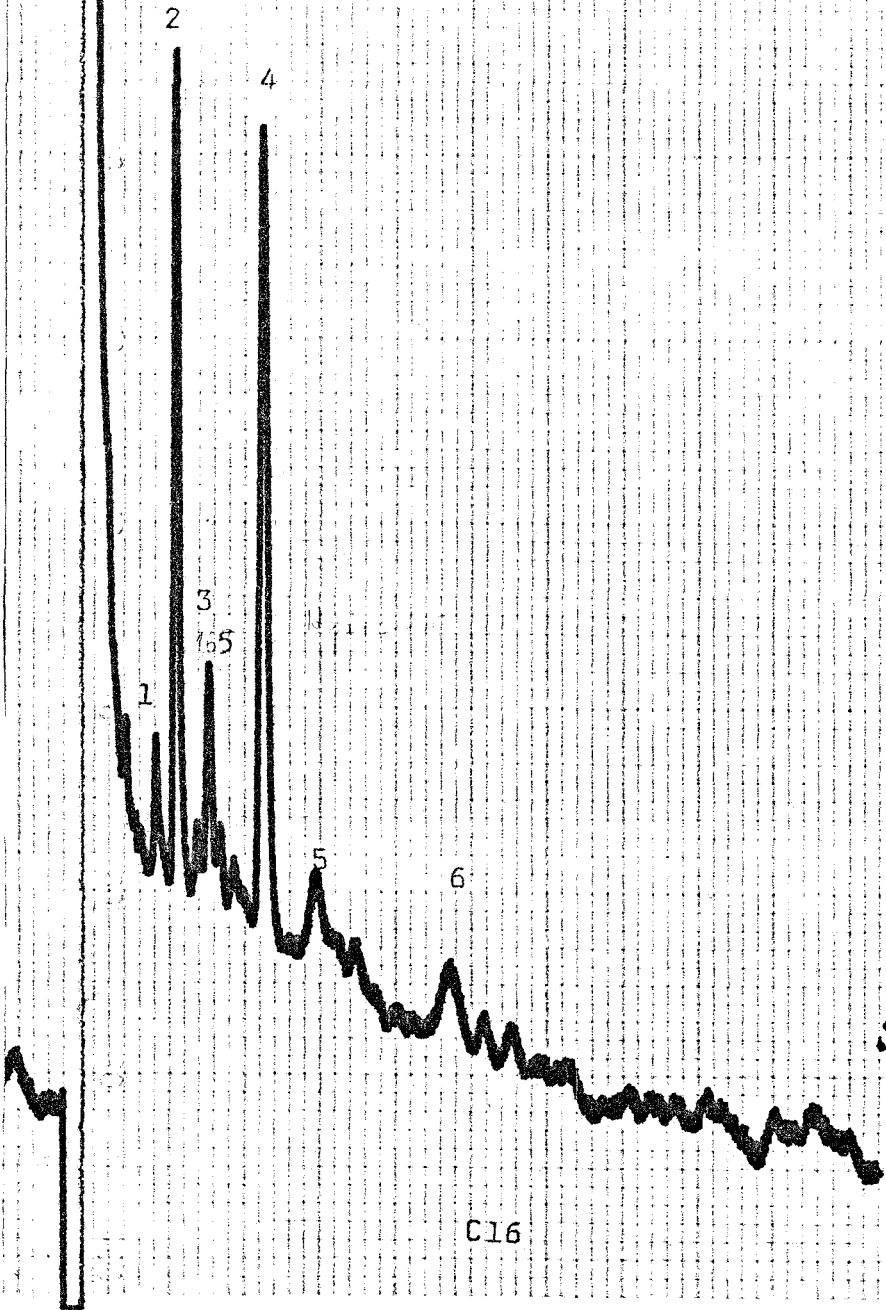


C15

716179

13Beq. 4ul. 6ml. Toluen. p-28

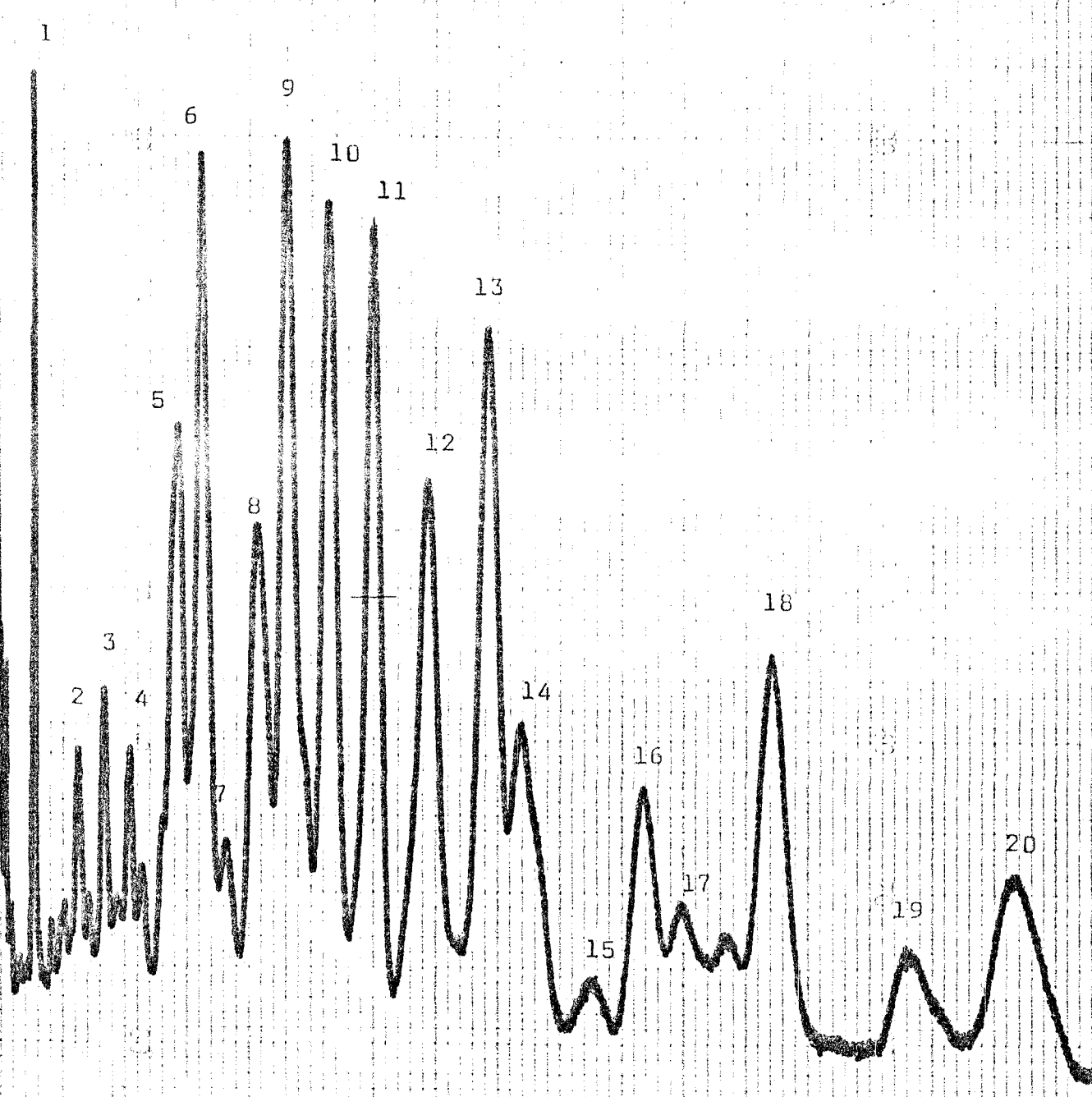
13B<sub>e4</sub>



C16

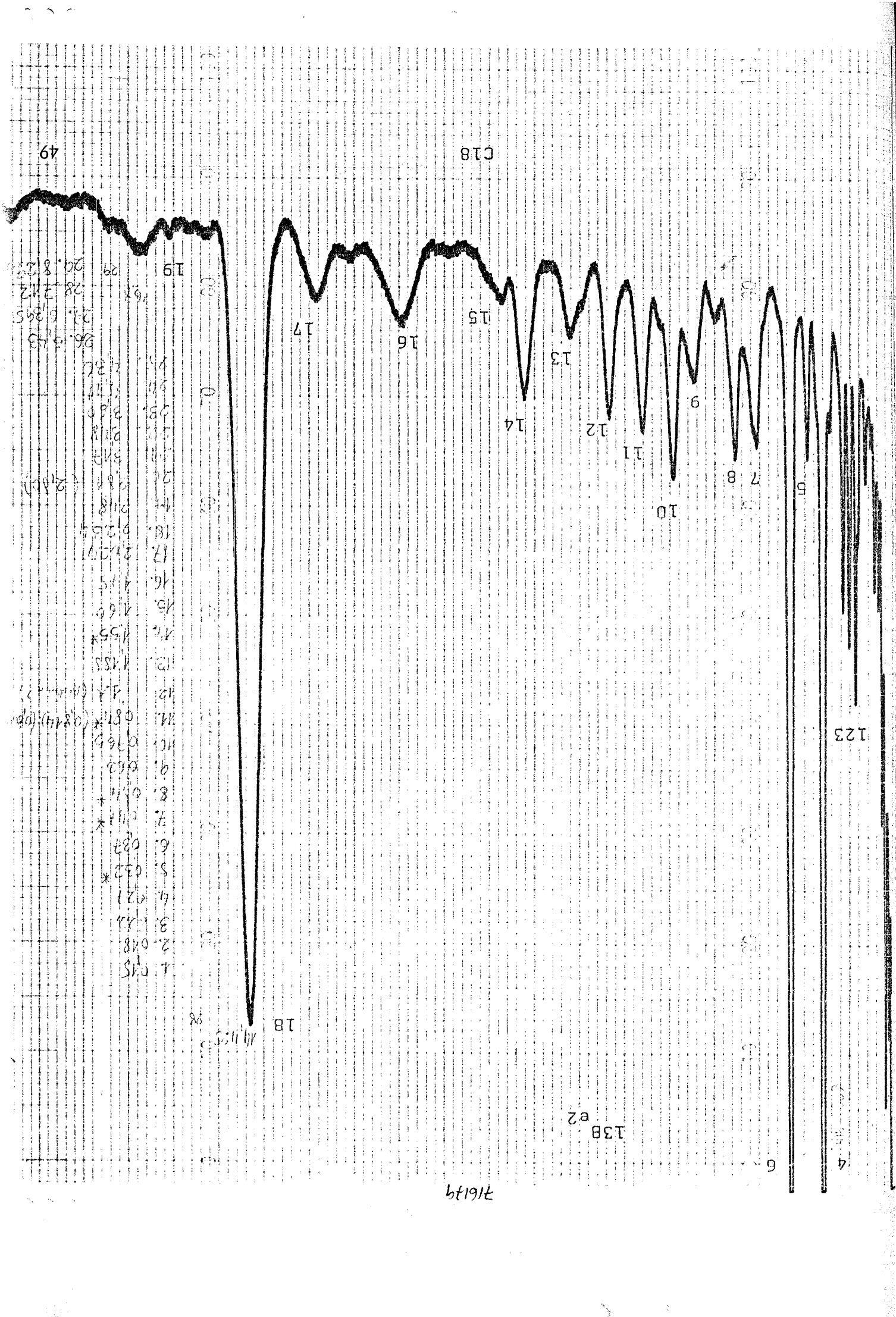
13Berec. 2.0. 25ml.

13B<sub>el</sub>



C17

48



Los cromatogramas C19, C20, C21, C22 y C23 corresponden a las muestras 8A, el primero, y a la 9A los restantes, (9A(TER) y 8A(FLUVIA)). En C19 tenemos el cromatograma de 8A correspondiente al eluido en florisil del 6% en éter, se puede apreciar que no hay PCB's, para asegurar este hecho se hizo un tratamiento con ácido en el que tampoco se identificaron PCB's. Los picos 14, 16, 18 y 19 pertenecen a pp'DDE, op'DDT, pp'DDD y pp'DDT respectivamente, el pico nº 15 es Dieldrin. Este cromatograma presenta los picos característicos cercanos al pico del disolvente que suelen aparecer en esta fracción de la columna de florisil, estos pueden corresponder a herbicidas fenoxi alcanoicos ( 2,4-D ) y a  $\alpha$ -BHC, pero la respuesta es muy pobre y la falta de patrones de esas sustancias hace imposible su determinación con seguridad, siendo sospechada su presencia por los  $t_r$  similares que se dan en (11) con una columna cromatográfica idéntica.

Los cromatogramas siguientes presentan los resultados de la muestra 9A, C20 es el que corresponde al tratamiento ácido de la misma, en donde vemos una respuesta muy pobre, la no existencia de PCB's y el bajo nivel de otras sustancias que aparecen en los picos 1, 2, 3, 4, 5 y 6. El eluido del 6% en éter se muestra en C21, aquí tenemos una mayor riqueza de información, lo que nos indica que el tratamiento de la muestra con ácido destruye muchas sustancias, o las convierten en no detectables por el ECD, (decoloración); C21 nos confirma la presencia de DDT's, Dieldrin, Heptachlor y de modo cualitativo Endosulfan I, aunque en este último debemos tener reservas ya que sólo está identificado por comparación con los  $t_r$  de (11). La comprobación de la existencia de Dieldrin se hizo añadiendo una cantidad conocida de esta sustancia como patrón interno, el cromatograma C22 nos muestra el aumento del pico 12 lo que nos asegura la presencia de Dieldrin en la muestra, además esto nos evita el posible error en la asignación del pico 11 al Dieldrin por su proximidad y relativo solapamiento con el pico 12, el pico 11 pertenece al pp'DDE. Se añadió Aldrin en C22 como patrón interno para calcular algunos  $t_r$  de picos dudosos.

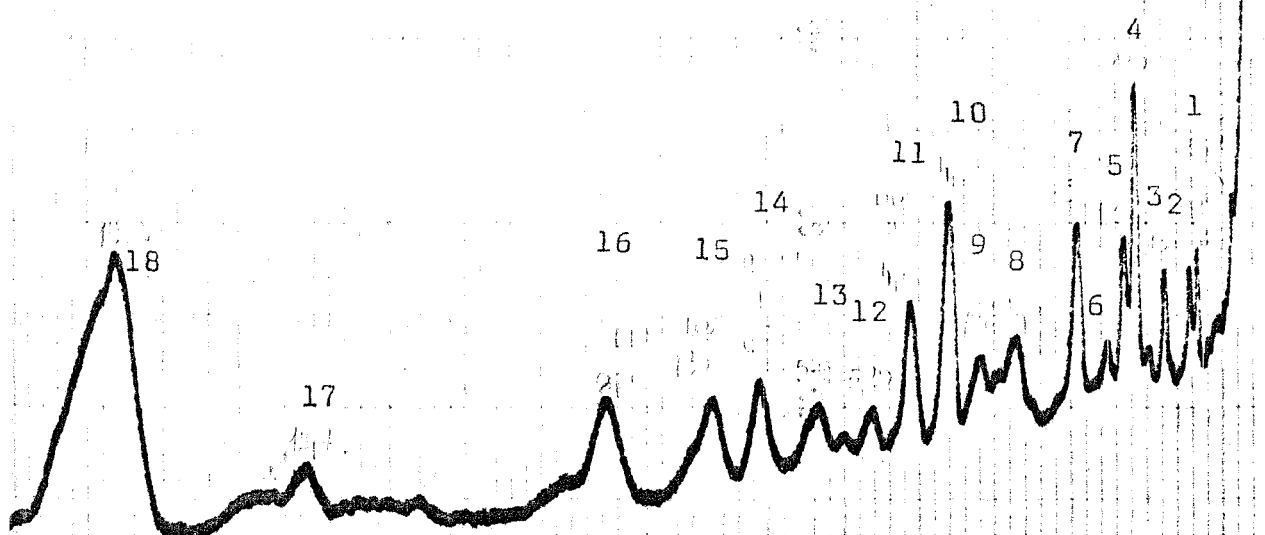
El cromatograma C23 es el del eluido del grupo del 15% en éter. En este caso la información es muy escasa, y nos muestra que la información está compendiada en C21 y C22 totalmente. El la-

vado de la columna de florisil se hizo con una mezcla de éter y éter de petróleo, esto nos da una elución en el grupo de 6% en éter diferente a la esperada en el caso de un lavado de la columna con un disolvente apolar como benceno, éter de petróleo u otros. Dada la no existencia de PCB's esto supone una ventaja al disminuir el tiempo de análisis. El pico que aparece al final de los cromatogramas de gran tamaño no ha sido identificado, habiéndose pensado en la posible asignación al mismo de las sustancias: Metoxychlor, Dylan II y Esteres Aftalicos, todas ellas fueron descartadas, las dos primeras por no corresponder los  $t_r$  de esas sustancias con el del pico, y los ésteres áftalicos por dar una respuesta muy distinta en el cromatograma. Otra posible sustancia fue el pesticida Mirex pero su  $t_r$  aunque cercano es distinto de manera suficiente para descartar la suposición.



9A'

4pe 9A' oc. + Cu. (21/177A)  
f. 26



Nr. 1000

C20

53



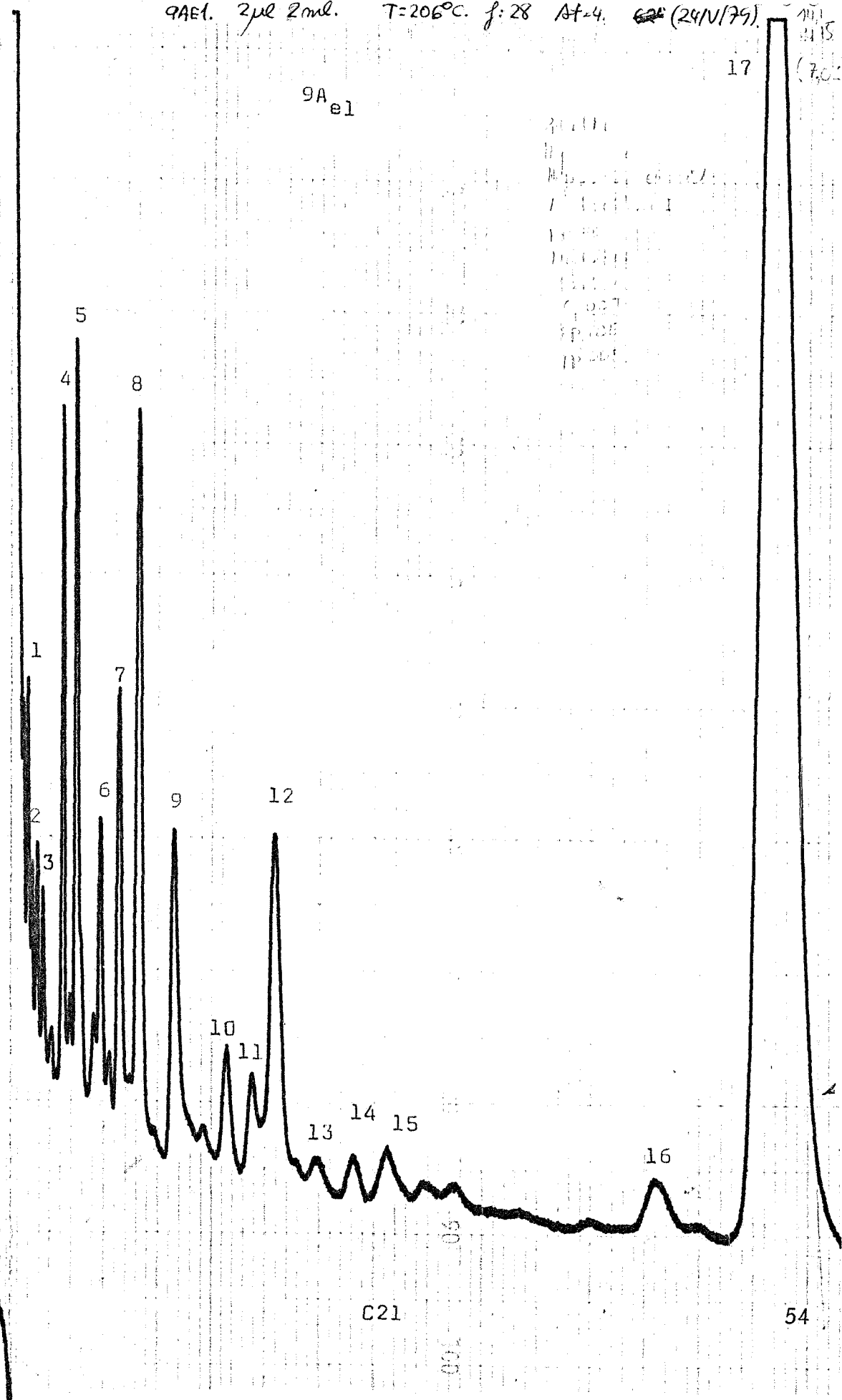
9AEl. 2µl 2ml. T=206°C. f: 28 At=4. ~~62~~ (24/1/79)

17

111  
215  
(70)

9A<sub>el</sub>

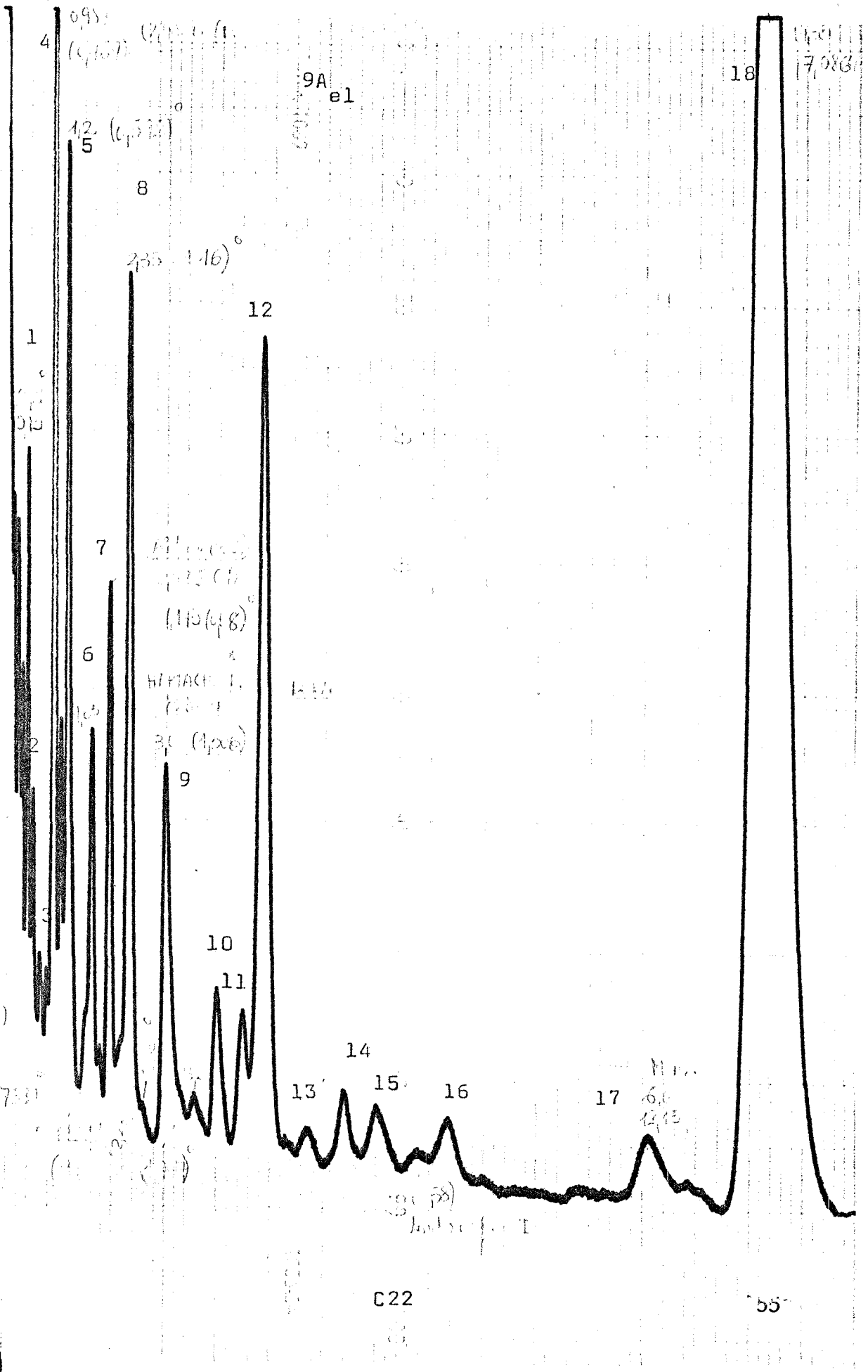
30.11  
11.11.11  
11.11.11  
11.11.11  
11.11.11  
11.11.11  
11.11.11  
11.11.11  
11.11.11  
11.11.11



C21

54

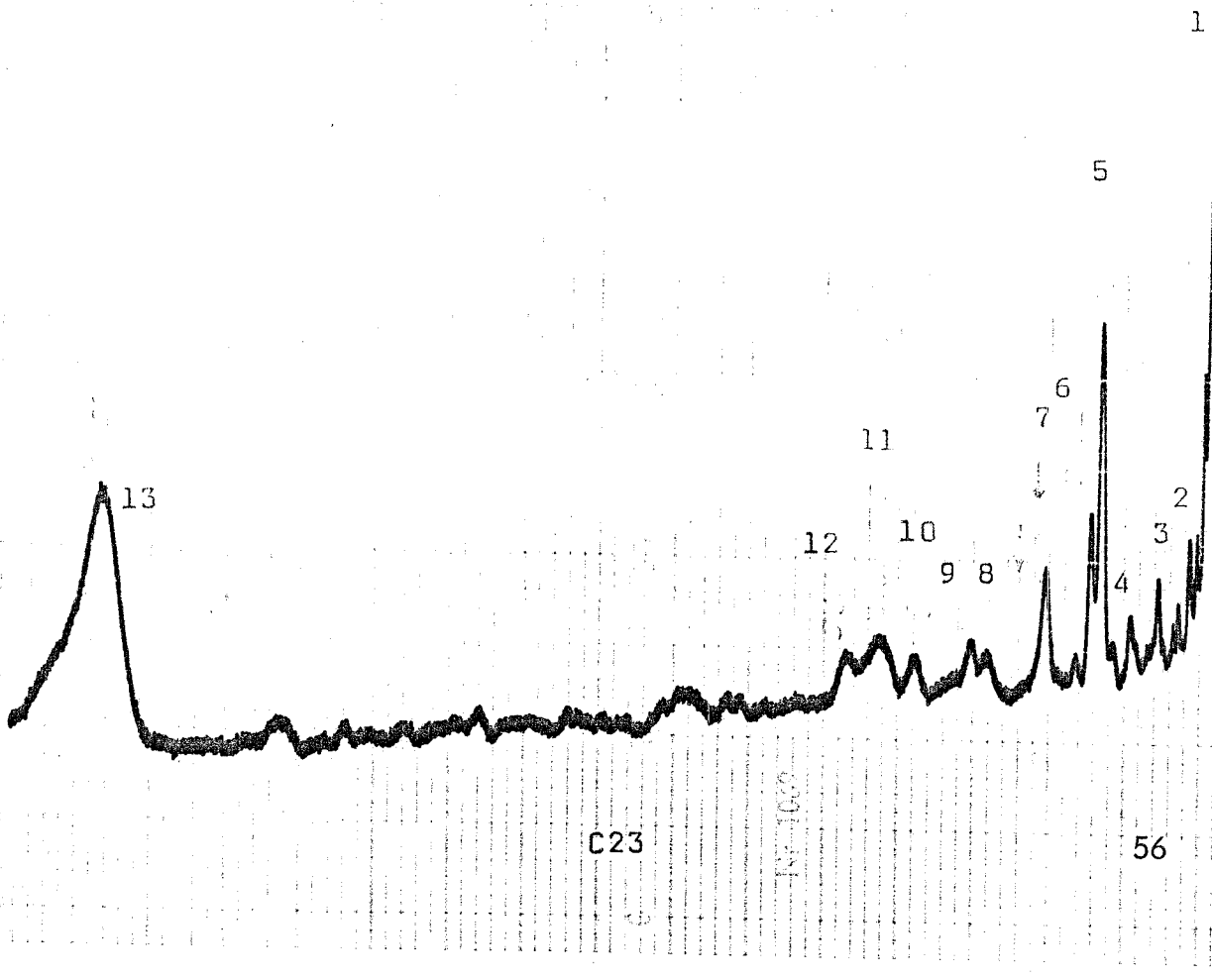
248. 4ml 9A-1. Acl. + Hepatolol + Dielsbin. Hluu.



21/VI/79.

9A  
e2

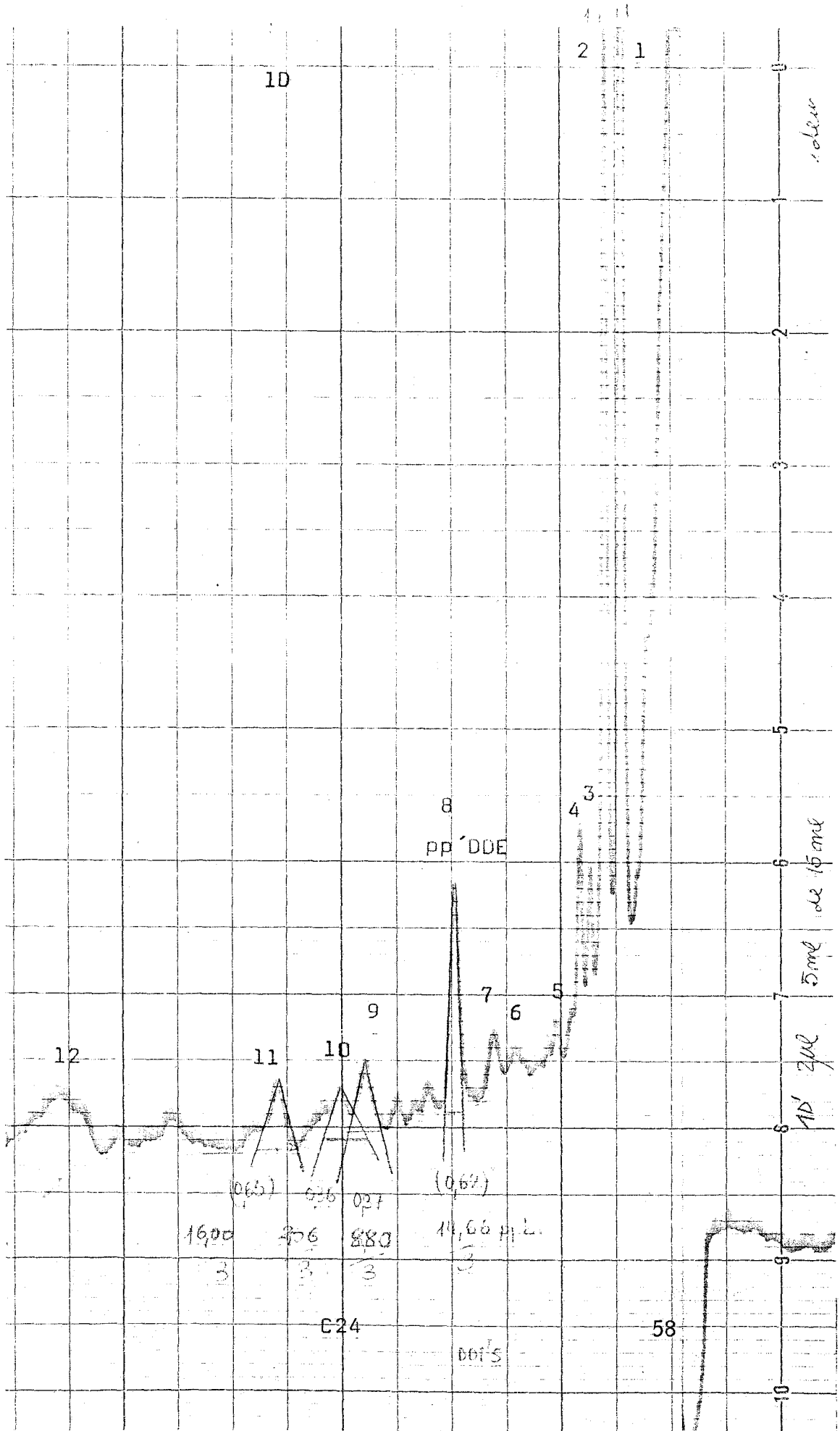
9Ae2. Sp. 2ml. Idem.



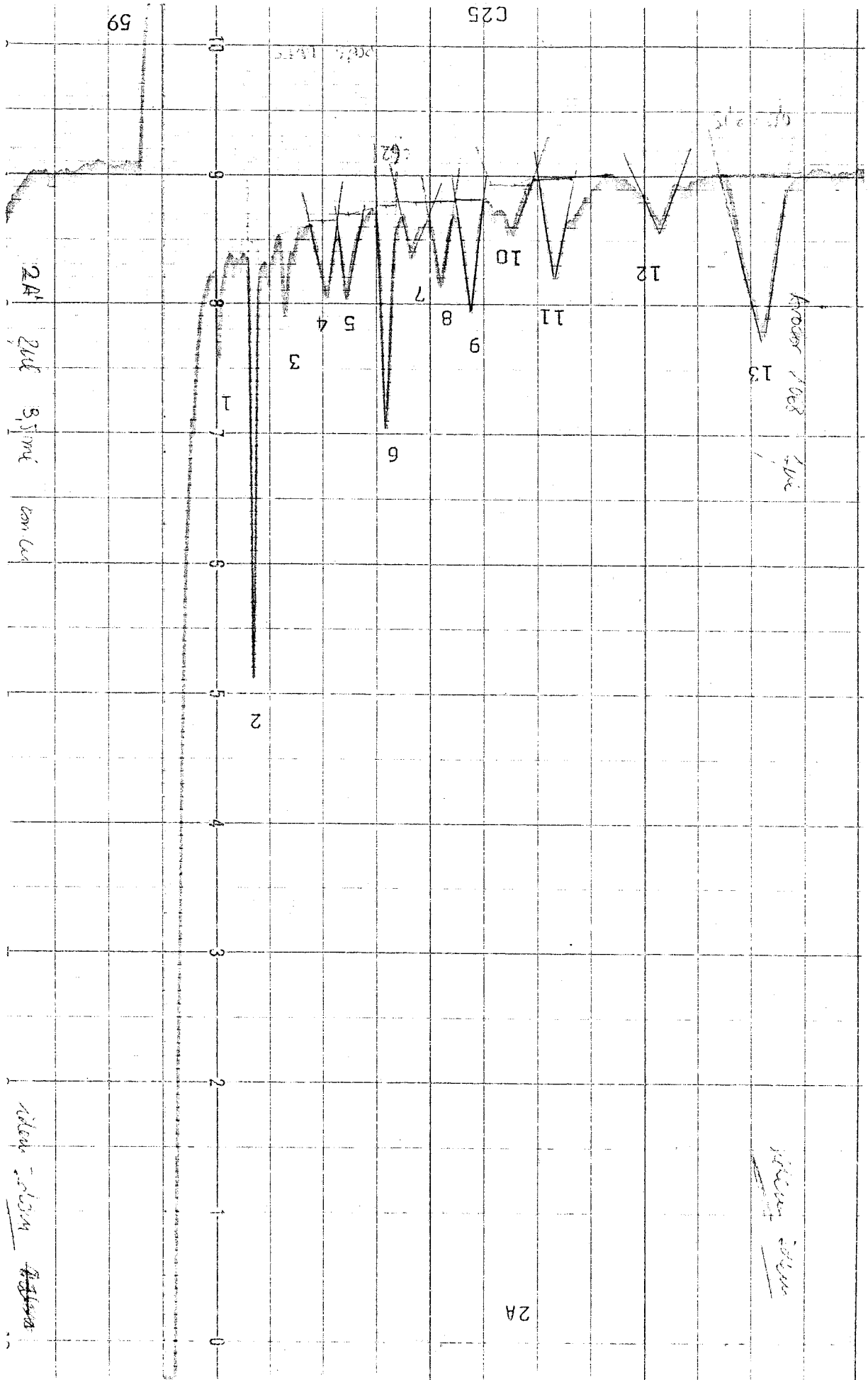
En los cromatogramas C24, C25, C26, C27, C28, C29 y C30 tenemos los resultados cromatográficos pertenecientes a las muestras de los restantes rios catalanes, tomadas en los deltas de estos. En C24 tenemos la muestra 1D(EBRO, delta, Boca de Levante), se observa un pico de pp'DDE muy alto, siendo menores los picos de op'DDT y de pp'DDT, además destaca la ausencia de PCB's. El C25 corresponde a 2A(EBRO, delta, costa E.), en este si aparecen PCB's aunque en cantidad pequeña, el pico de pp'DDE sigue siendo muy prominente como en C24 y el pico 2 destaca por su altura, su asignación es problemática haciéndose una comparación por su  $t_r$  con los dados en (11), así podría ser Heptachlor o algún isómero de BHC. El cromatograma C26 presenta la muestra 4A(EBRO, delta, Boca N.), de nuevo como característica más revelante aparece la altura del pico de pp'DDE, destacando esta de forma manifiesta en relación a las alturas de los restantes picos, no hay PCB's en esta muestra.

El cromatograma C27 corresponde a la muestra 5C(C. N. de VANDELLOS), aquí se puede apreciar que el pico de pp'DDE es más bajo que en los anteriores casos y la ausencia de PCB's. En C28 6A(FRANCO-LI), tenemos PCB's y DDT's, el pp'DDE no aparece tampoco como el mayor pico de los DDT's. C29 7C(FOIX), tiene características idénticas al anterior: PCB's y DDT's, y los picos de los metabolitos son más pequeños, en el caso de los DDT's, que los del op'DDT y pp'DDT. El cromatograma C30 11B(TORDERA) nos muestra un nivel bajo de DDT's, con picos bajos de los metabolitos de estos, y ausencia de PCB's.

En todas estas muestras se usó el tratamiento ácido, y en las que existía presencia de PCB's y DDT's simultaneamente además un tratamiento alcalino para separar estas substancias. Es de destacar en varias de las muestras la presencia de metabolitos en cantidades bastante altas, e incluso en algunos casos superando la concentración de pp'DDT.



30/8/78



2A

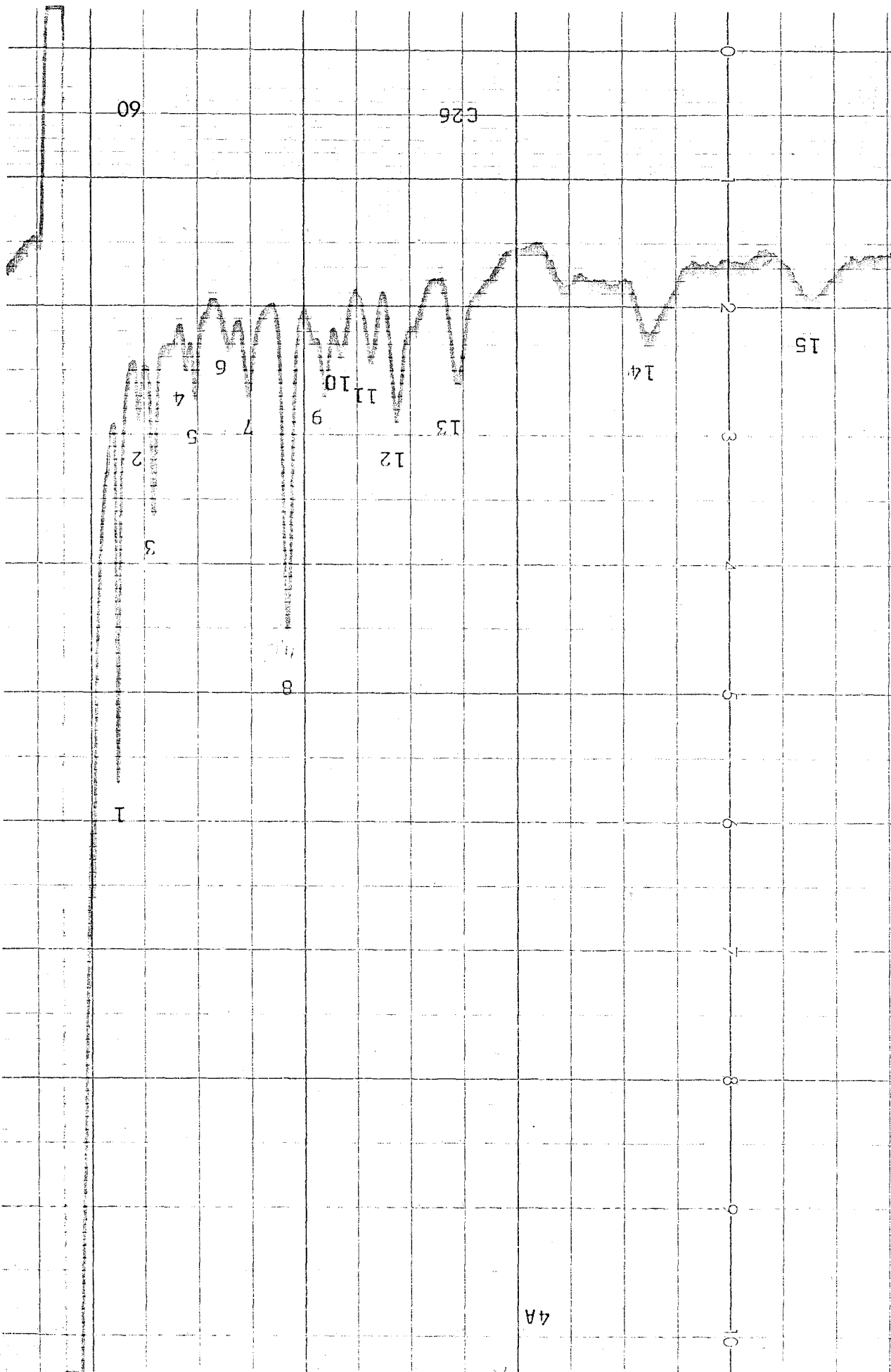
2A

KROON 1968

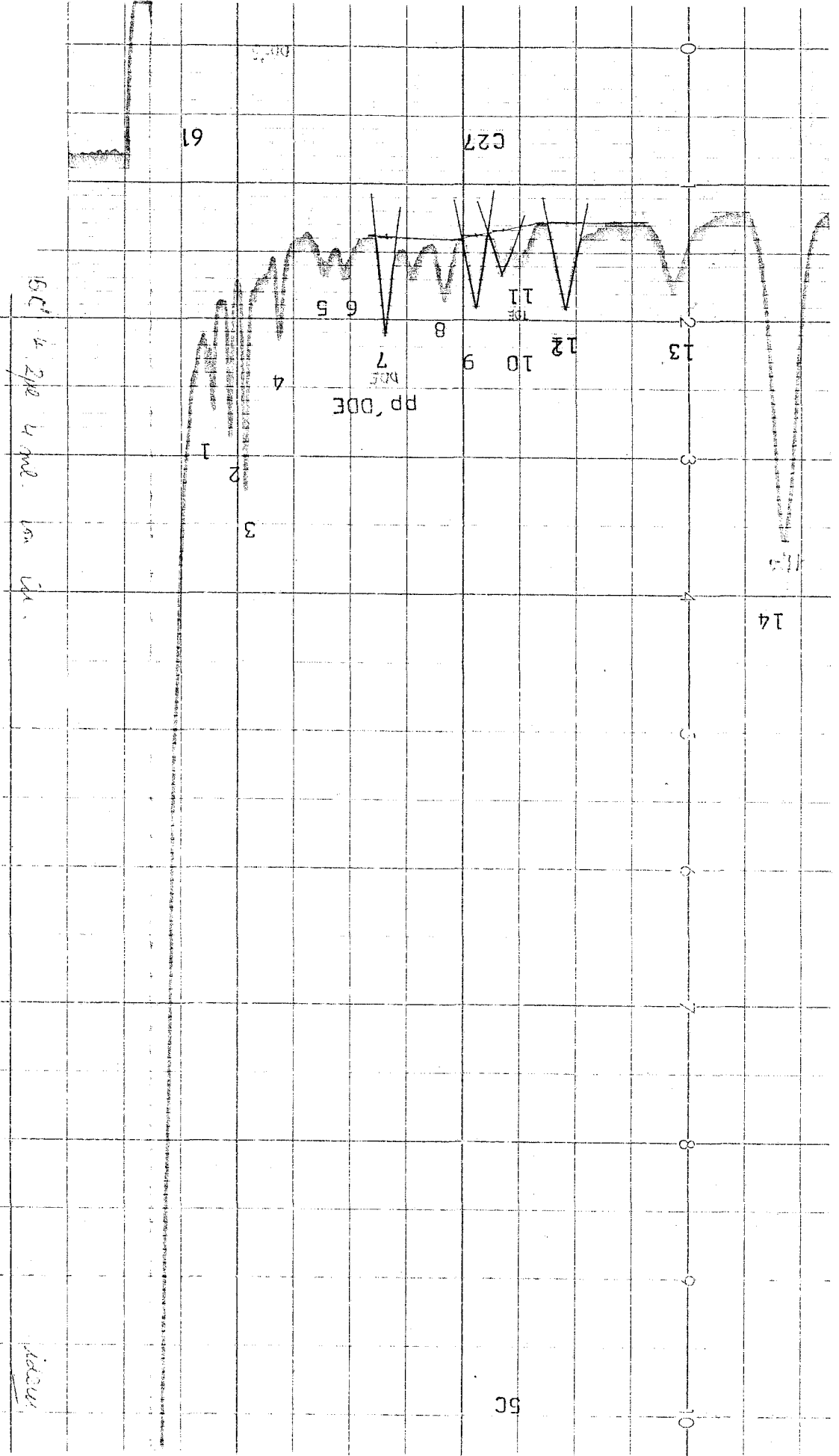
2A

59

C25



4A 4x5 S.M.F.



30/8/78

5C

id. 200



6A

kellogg

center of center junction

junctions (at 2.2 me)

6A 2nd. 4.5 me

62

C28

14

13

12

11

10

9

8

7

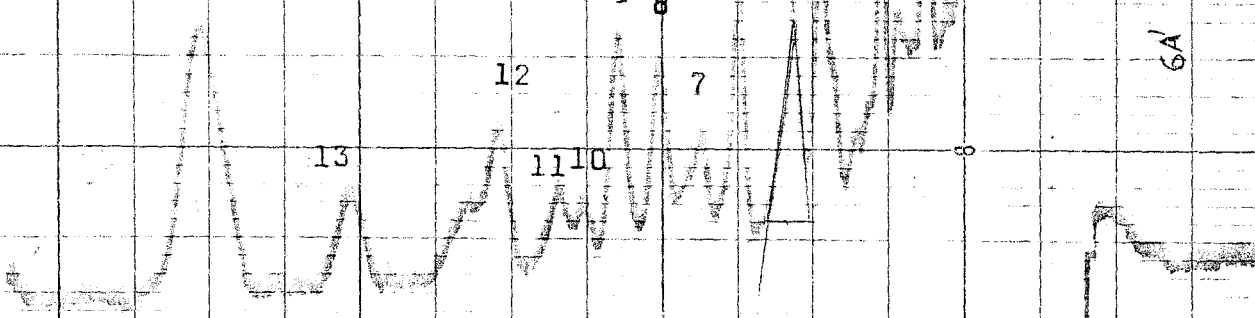
6

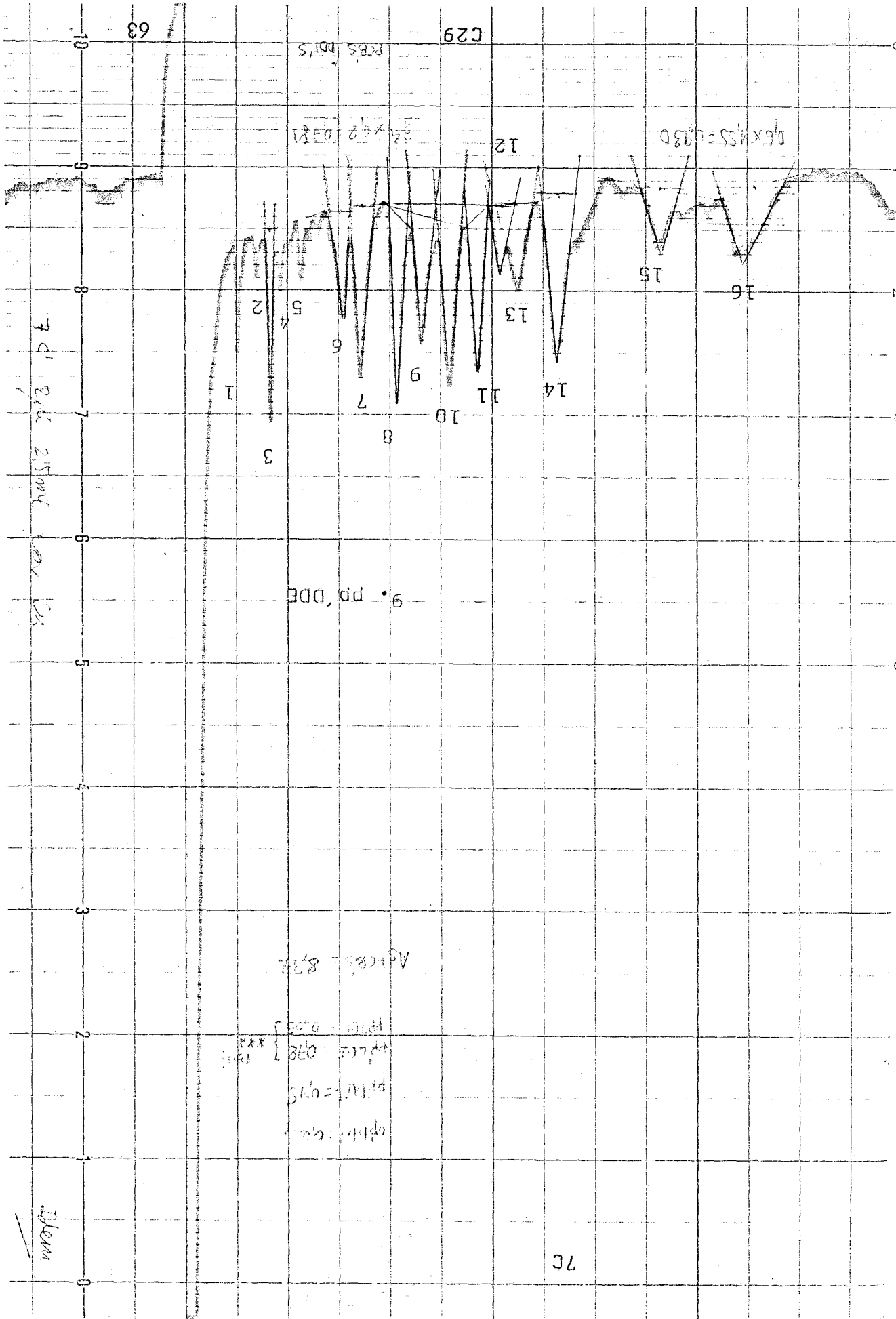
5

4

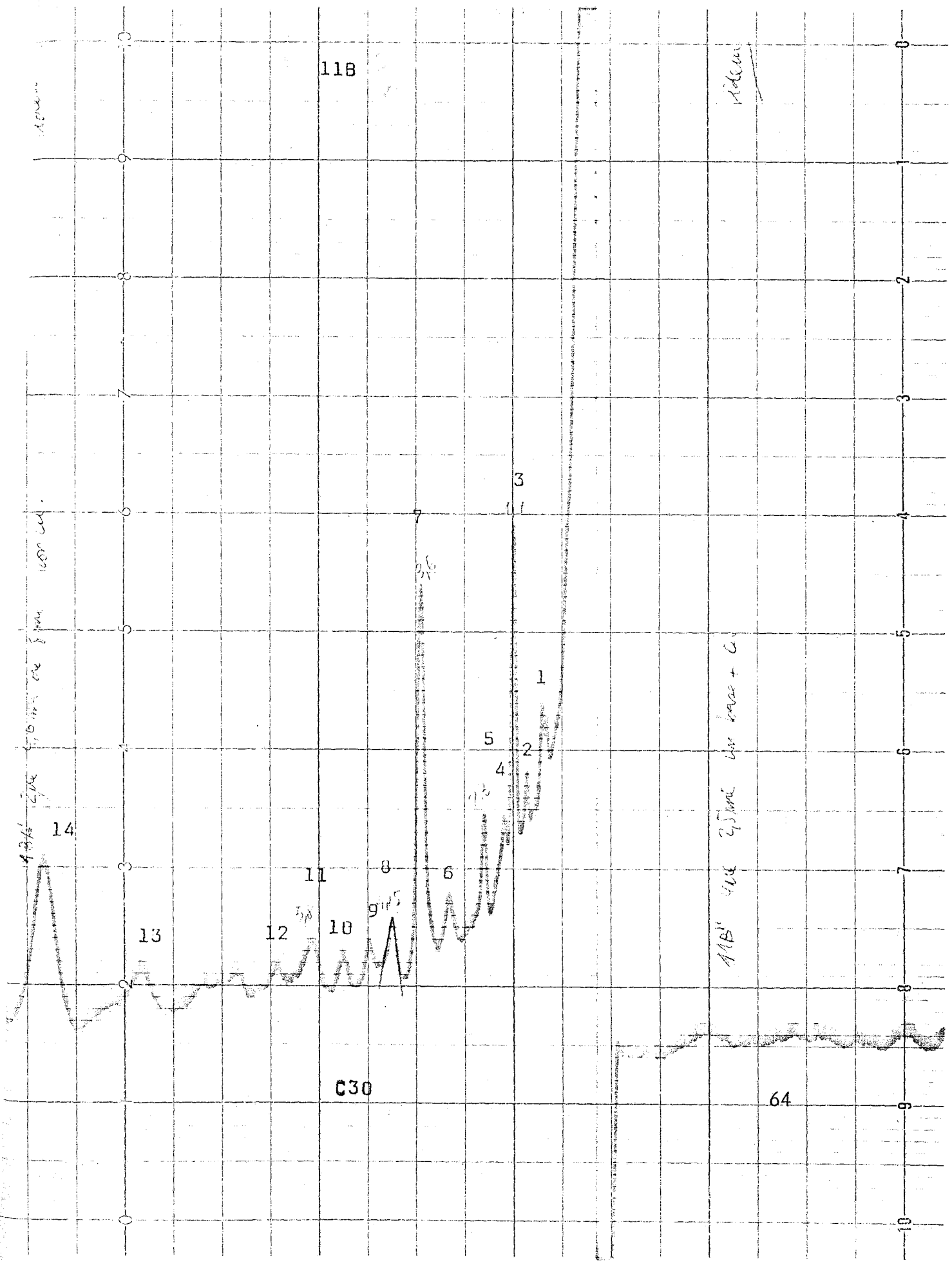
3

0  
2  
4  
6  
8  
10





30/8/78



118

118

118

118

14

13

12

11

C30

10

8

9

6

5

4

2

1

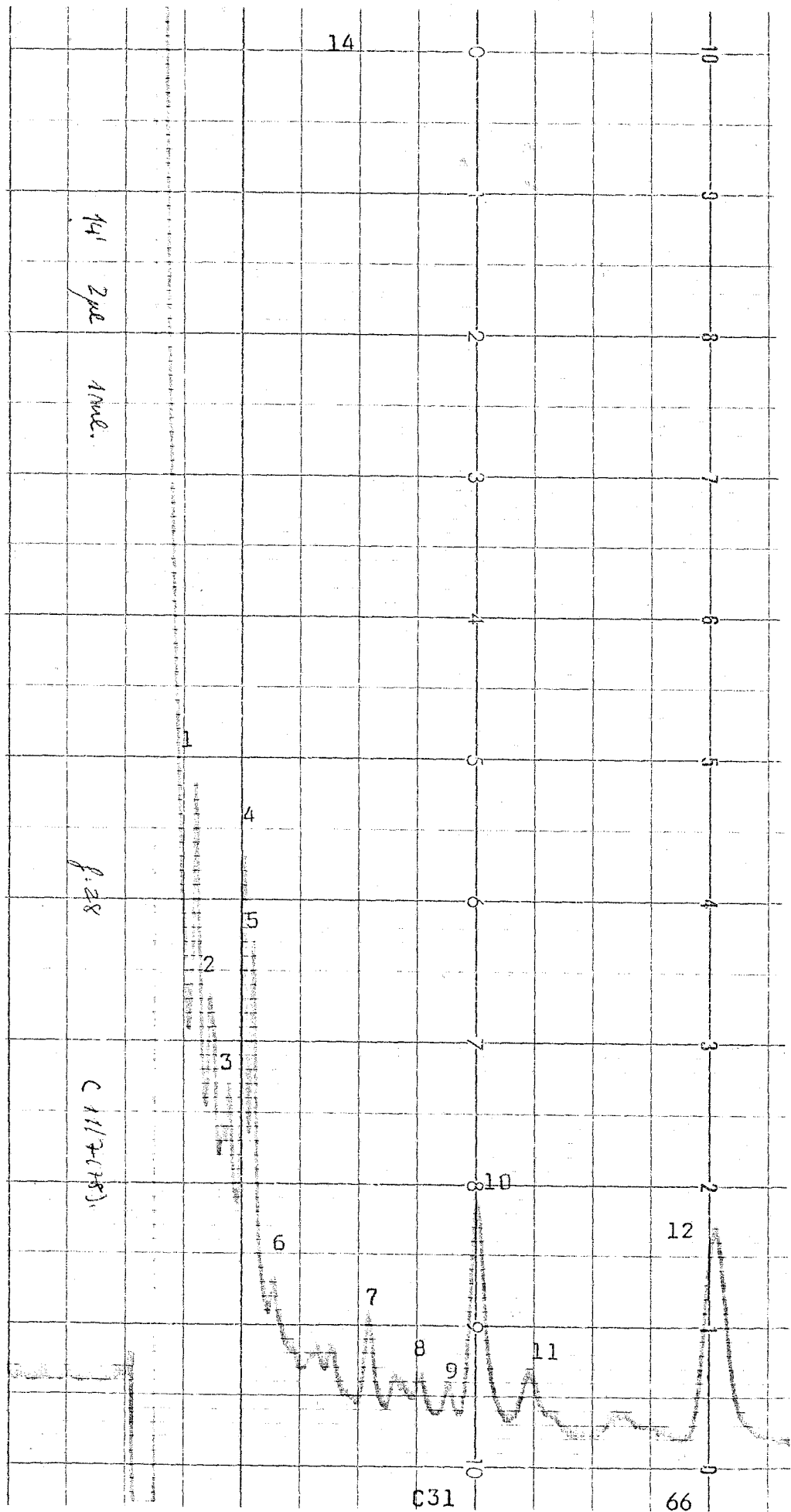
3

64

118

En los restantes cromatogramas tenemos parte de las muestras que pertenecen al litoral. En C31 cromatograma correspondiente a la muestra 14(OLIVA-GANDIA) se observan picos muy pequeños excepto los de pp'DDE y pp'DDT, la ausencia de pp'DDD y PCB's y el nivel bajo de la mayor parte de sustancias presentes. El C32 nos da picos de mayor altura que C31, con el pico de pp'DDE como el más claramente definido en el cromatograma que corresponde a la muestra 26(I. COLUMBRETES), volvemos a observar la ausencia de PCB's y pp'DDD lo que será una norma general en todos estos cromatogramas. Los cromatogramas C33 24(PENÍSCOLA) y C34 16(GANDIA-CULLERA) nos dan picos del mismo tipo que los de los anteriores casos, siendo los de C33 más altos que los de C34, además de aparecer en C34 un pico final de gran altura que es el mismo que aparecía en algunos de los cromatogramas de los deltas.

En resumen en las muestras del litoral no aparecen PCB's ni pp'DDD, metabolito que si lo hacía en el caso de los deltas, las sustancias más abundantes son: pp'DDE y pp'DDT. La complejidad de estos cromatogramas es menor y no ofrecen problemas de identificación de los picos de DDT's. Al no haber PCB's no es necesario usar ningún método de separación, y el clean-up del ácido sulfúrico es suficiente para proveer extractos que pueden ser analizados fácilmente.



26

3

1

2

4

P, 5

6

7

9

8

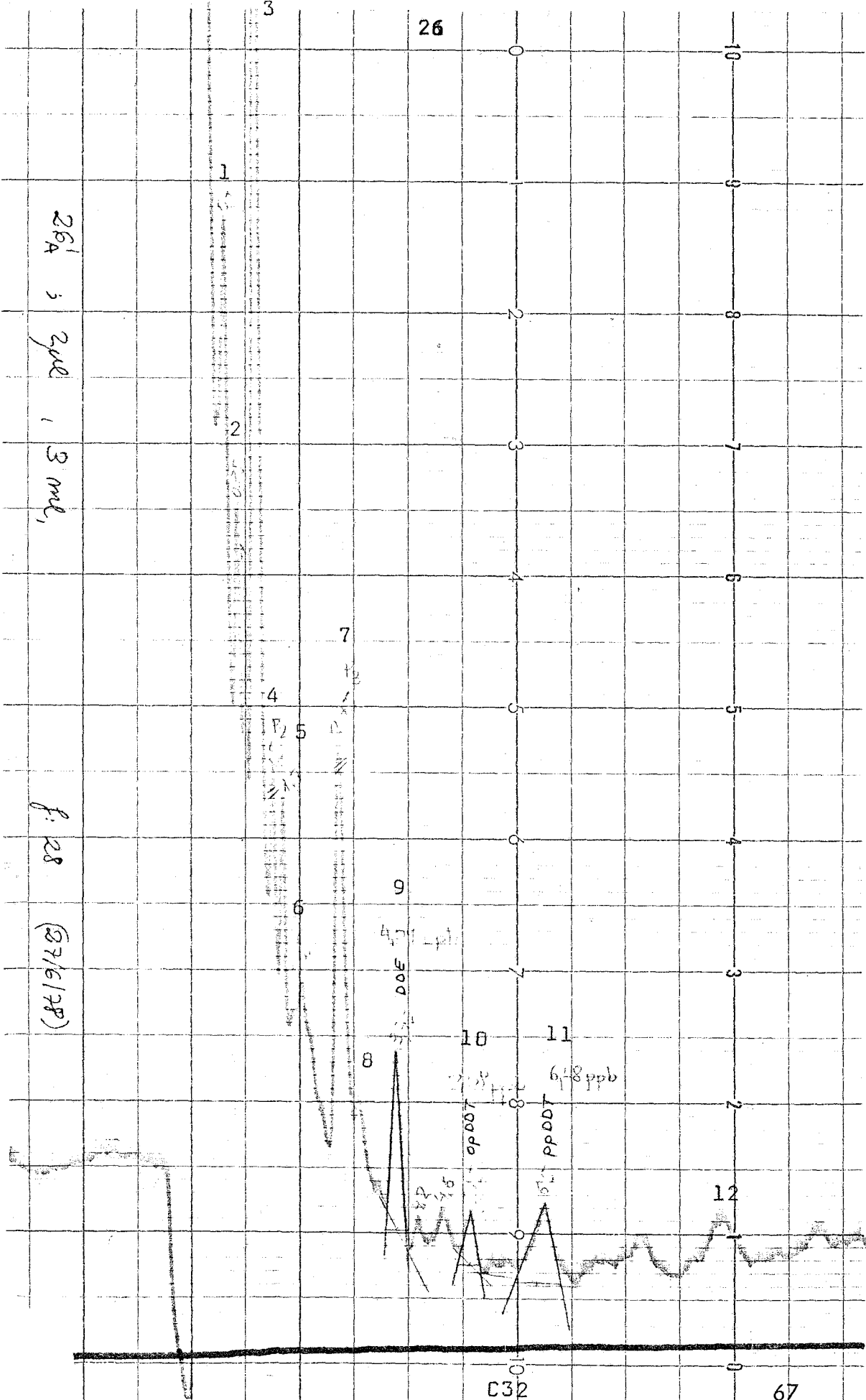
10

11

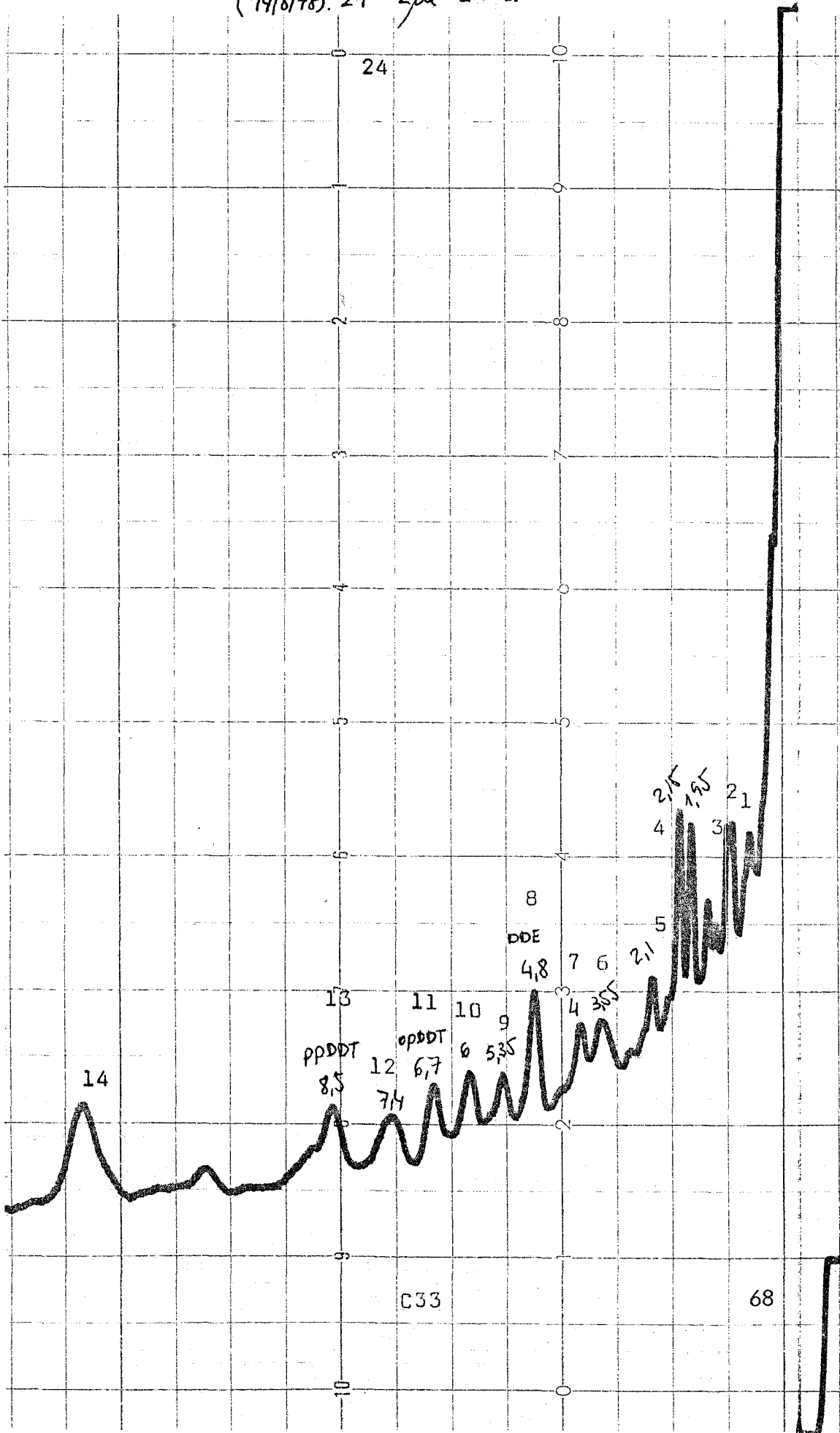
12

26A 3 2900 1 3 ml

f. 28 (07/6/78)



(14/8/78). 24' Zue 1ml







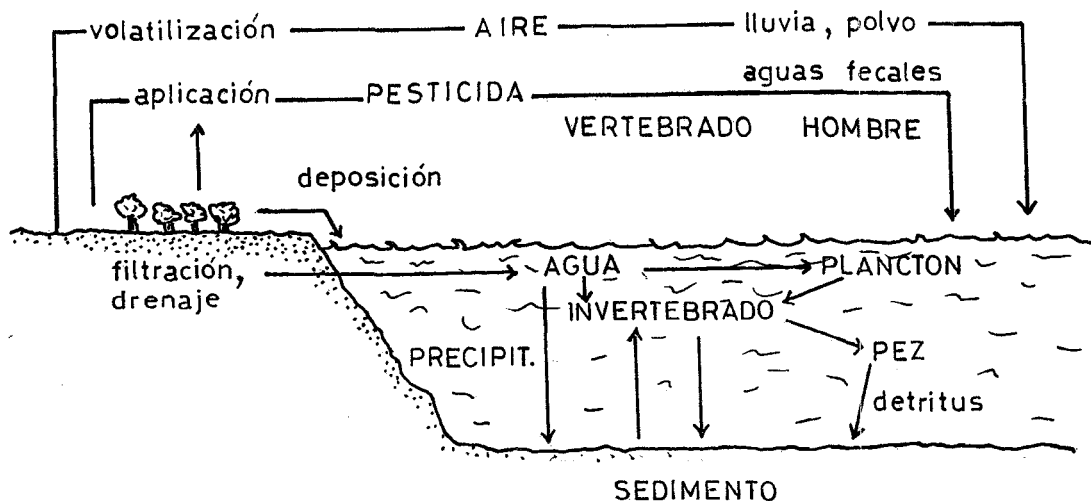
#### 4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

##### a) resultados y dinámica de pesticidas en sistemas acuáticos:

En las siguientes tablas se indican las cantidades presentes de PCB's y DDT's en las muestras. A partir de estos datos vamos a hacer una discusión de los factores que influyen en la concentración y transporte de pesticidas y PCB's en los sedimentos.

Las muestras analizadas fueron esquemáticamente, como ya se ha indicado, de dos tipos: procedentes de zonas próximas al litoral y de los deltas o desembocaduras de ríos; también se tomaron muestras de la Ria de Bilbao y de la zona de descarga de las aguas de refrigeración de la Central Nuclear de Vandellós. Las distintas características geológicas y urbanas que presentan estos dos tipos de sedimentos nos darán información sobre la dinámica que siguen los pesticidas en ambientes marinos.

Los sedimentos procedentes de desembocaduras de ríos presentan unas características peculiares muy diferentes a las de los del litoral, que se hallan en zonas marítimas. Los factores físico-químicos que intervienen en la acumulación de materiales no son uniformes. Así, la dinámica de pesticidas y PCB's será muy diferente en cada caso, aportando datos útiles para conocer los fenómenos que intervienen en la concentración de estos contaminantes en el medio marino. En el siguiente esquema podemos ver algunos procesos generales que actúan en los caminos que siguen los pesticidas en el medio ambiente:



ESQUEMA 5

DDT's EN SEDIMENTOS DEL LITORAL CATALAN Y VALENCIANO

ZONA	COORD.	ALDRIN	pp'DDE	op'DDT	pp'DDD	pp'DDT	PCB's	PROFUNDIDAD(m)
BILBAO (zona exterior Ria)	03º 26' 0 43º 04' N	-	1,8	2,8	-	5,5	-	100
AMETLLA DE MAR	40º 50' N 00º 48' E	0,5	2,9	6,9	-	7,6	-	50
BADALONA	41º 07' N 02º 06' E	-	1,7	2,8	0,4	7,1	-	50
13. DENIA	39º 09' N 00º 3,5' E	0,6	2,4	2,8	-	4,0	-	110
14. OLIVA-GANDIA	39º 03' N 00º 02' E	-	3,1	2,6	-	7,2	-	80
16. GANDIA-CULLERA	39º 07' N 00º 13' E	-	1,3	1,4	-	1,8	-	133
24. PEÑISCOLA	40º 17' N 00º 52' E	-	1,2	2,0	-	1,6	-	75
25. I. COLUMBRETES	40º 05' N 00º 45,8' E	-	0,7	1,2	-	1,2	-	82
26. I. COLUMBRETES	39º 58' N 00º 47' E	-	4,5	2,6	-	6,4	-	85

Todos los resultados en ppb's.

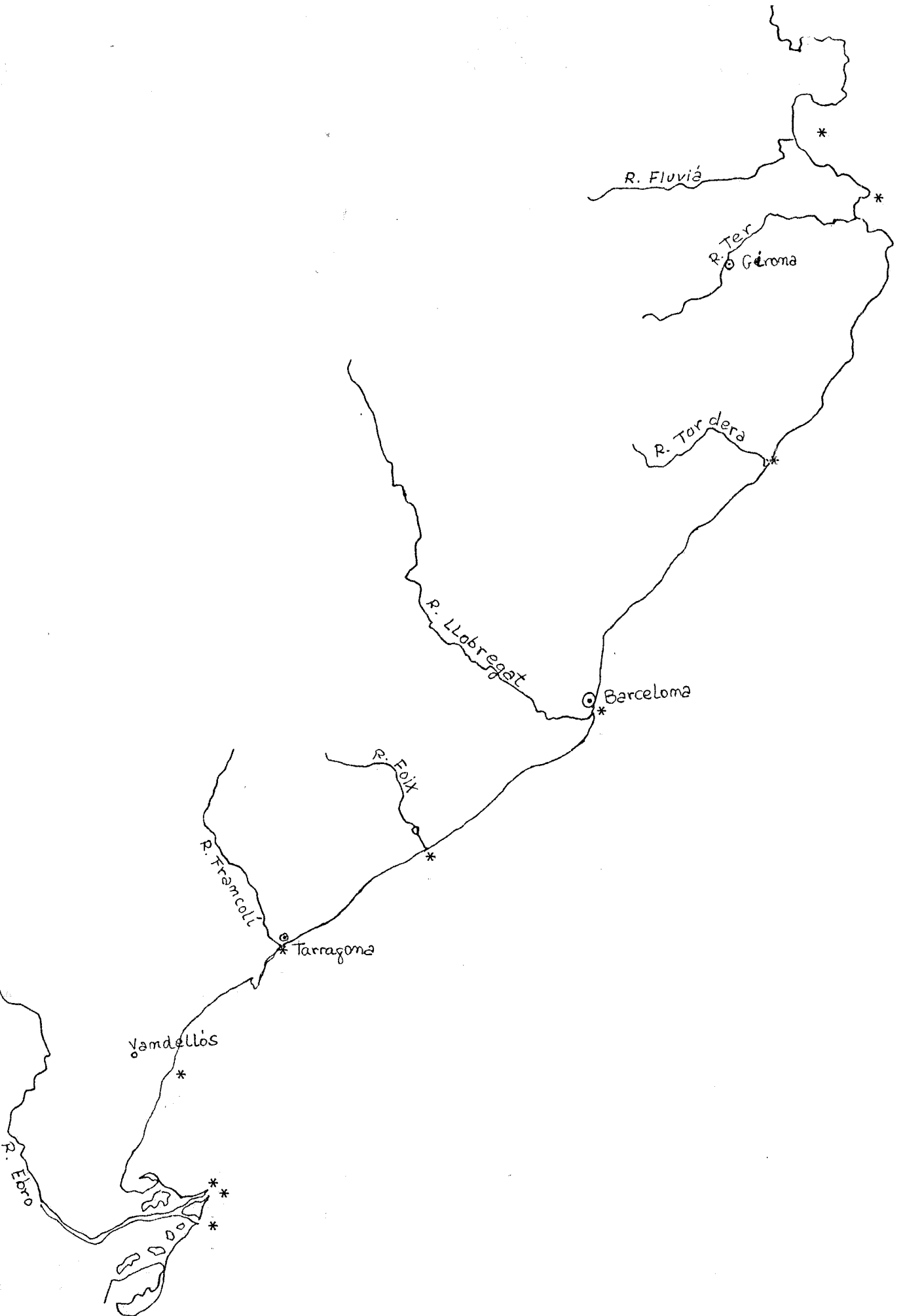
PESTICIDAS ORGANOCORADOS Y PCB's EN SEDIMENTOS DE DELTAS DE RIOS CATALANES. DELCA 1978.

ZONA	ESTACION	pp'DDE	op'DDT	pp'DDD	pp'DDT	PCB's	OTROS	DDT's/PCB's	PROFUNDIDAD (m)
1D	Delta, Boca de Levante	4,9	2,9	0,8	5,3	**	-	>1	16
2A	Delta, Costa E.	1,6	3,3	**	3,3	8,9	-	0,55	25
4A	Delta, Boca N.	3,9	2,9	4,8	6,2	**	-	>1	12
5C	Vandellós, C. N.	1,0	3,4	1,3	3,6	**	-	>1	26
6A	Francolí	3,7	11,1	2,8	14,7	24,7	-	1,30	24
7C	Foix	1,5	3,8	1,1	4,9	13,3	-	0,85	29
8A	Fluviá	1,1	1,7	1,6	2,9	-	DIELDRIN ( 3,4 )	-	25
9A	Ter	3,0	1,0	1,7	1,4	-	DIELDRIN ( 6,7 )	-	20
11B	Tordera	0,8	2,3	**	2,7	-	-	-	11
13B	LLobregat	0,9	1,0	2,6	2,6	41,5	DIELDRIN (2,2) HEPTACHLOR ( > 4 )	0,17	40

Todos los resultados en ppb's

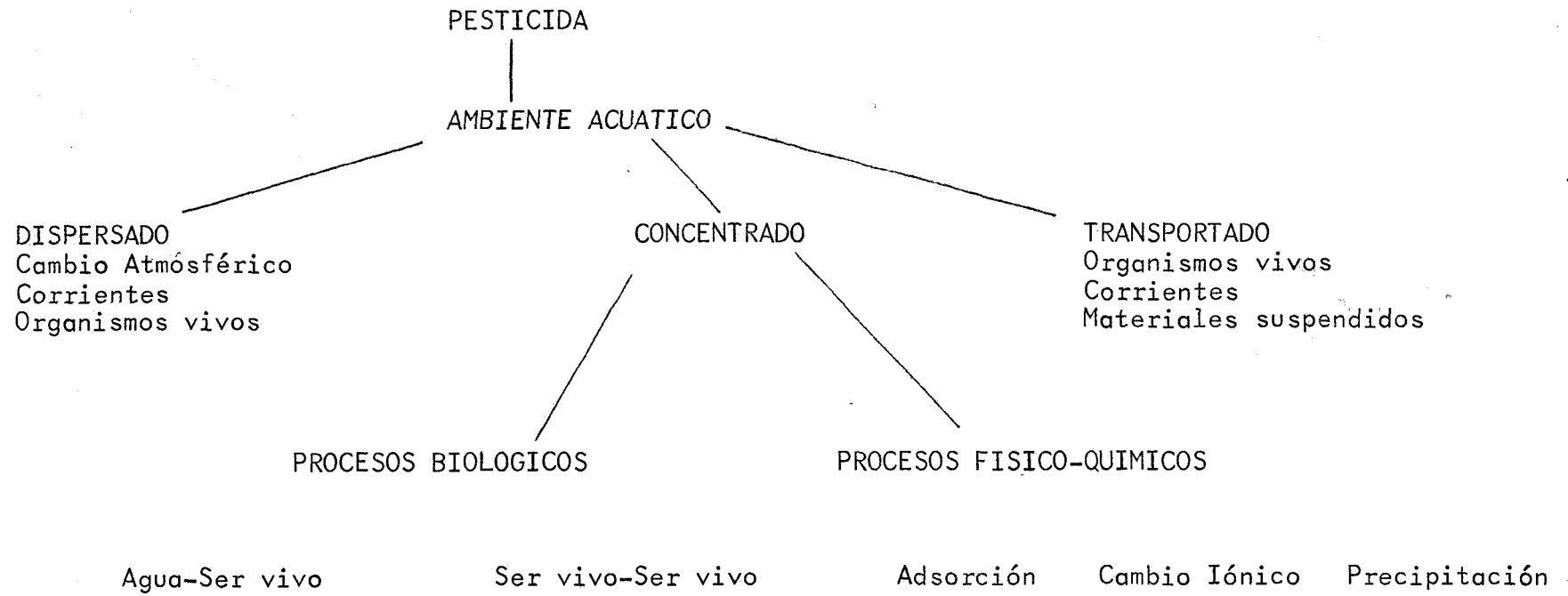
\*\* trazas

- no detectado



Estaciones

MAPA 1



ESQUEMA 6

En el esquema de la página siguiente, Esquema 5, podemos apreciar los posibles pasos que sigue un pesticida en su interacción con un sistema acuático; esta tomado de MOVEMENT OF PESTICIDES IN THE AQUATIC ENVIRONMENT de THOMAS W. DUKE. (22). En este esquema y en el anterior, esquema 5, vemos que los pesticidas llegan al mar de dos formas fundamentalmente: por los drenajes de materiales de las cuencas fluviales y por la atmósfera, esta última desplaza los pesticidas a zonas muy alejadas del punto de aplicación de los mismos mediante las corrientes de aire y fenómenos meteorológicos, al llover son arrastrados los pesticidas al suelo o al agua en el caso del océano, las partículas de polvo participan en este proceso concentrando los pesticidas en el mar. Otro factor de acumulación de estas sustancias en el medio marino son las aguas residuales de las ciudades y los detritus de los vertebrados terrestres que una vez depositados en el suelo son llevados a la costa por las cuencas fluviales. Las actividades agrícolas son una causa muy importante de la distribución de pesticidas en el medio, una vez aplicados estos a los cultivos pasan al suelo y la lluvia los arrastra a las cuencas fluviales y de allí hasta el mar donde se acumulan en los sedimentos y se concentran por las cadenas tróficas en muchas especies marinas. Los PCB's al ser usados intensamente por la industria a la vez que producidos por esta en cantidades muy elevadas pasan al medio ambiente por procesos análogos a los pesticidas organoclorados, fundamentalmente por la atmósfera y vertidos industriales, exceptuando por actividades agrícolas.

En el sedimento se dan una serie de factores que le dan carácter de concentrador final de pesticidas, ya que es una parte del medio marino donde acaban muchos procesos. Los sedimentos pueden ser estudiados en primer lugar por su pertenencia a zonas de la costa de evolución geológica diferente; así los que pertenecen a desembocaduras de ríos, deltas y estuarios respecto de los del litoral y plataforma continental nos dan aspectos muy diferentes en la deposición de los materiales, la actividad biológica y la salinidad de las aguas, además las corrientes marinas, topografía del fondo y condiciones climáticas varían mucho en ambos casos, siendo muy acusadas en el caso de los deltas y determinantes de una mayor complejidad en la dinámica de los pesticidas en sus sedimentos.

Las partículas arrastradas por los rios son de variados tamaños, en los sedimentos del delta se concentran partículas de todo tipo y tamaño ya que el cambio de salinidad hace que precipiten al fondo, además se producen fenómenos de floculación (30) que aumentan el tamaño de las partículas y su precipitación. Las mareas tienen efectos mas acusados en los deltas que en el litoral, en los primeros cuando la marea se opone al flujo del rio se producen fuerzas opuestas a la salida de materiales al mar generando grietas, acumulaciones y otros efectos similares; a su vez cuando la marea baja los aportes fluviales son arratrados más fácilmente al mar. En la plataforma continental no se dan estos fenómenos con la misma intensidad, al ser una zona de pendiente más suave excepto en su inicio, en el llamado declive continental, y a no tener implicados directamente los aportes fluviales en los que hay gran cantidad de diferentes materiales que sufren sus cambios más importantes en el delta, pasando a sus sedimentos más rápidamente y en mayor concentración. De todas formas en la plataforma continental hay que tener en cuenta, como en los deltas, la proximidad de una zona de gran actividad agrícola o industrial, la topografía de su fondo y las corrientes marinas en esa zona.

Los lodos que se forman en las desembocaduras de los rios son ricos en materia orgánica y contienen minerales finamente divididos, sin embargo a causa de la presencia de lodos en suspensión las aguas no se encuentran habitadas por muchos organismos, esto provocará que no existan grandes capas de detritus provenientes de la actividad de organismos vivos, todo esto da lugar a una deposición menos uniforme que en el litoral. Los sedimentos de los deltas poseen una cierta variedad de organismos vivos y que como vemos en los resultados nos muestran una metabolización más abundante que en los sedimentos del litoral, se puede apreciar en los niveles de pp'DDD presentes.

Un aspecto muy importante en la concentración de pesticidas y PCB's en los sedimentos es el mecanismo de adsorción que se produce al llegar esas substancias al sedimento. La adsorción que tiene lugar sigue una isoterma de Freundlich, y es de la forma:

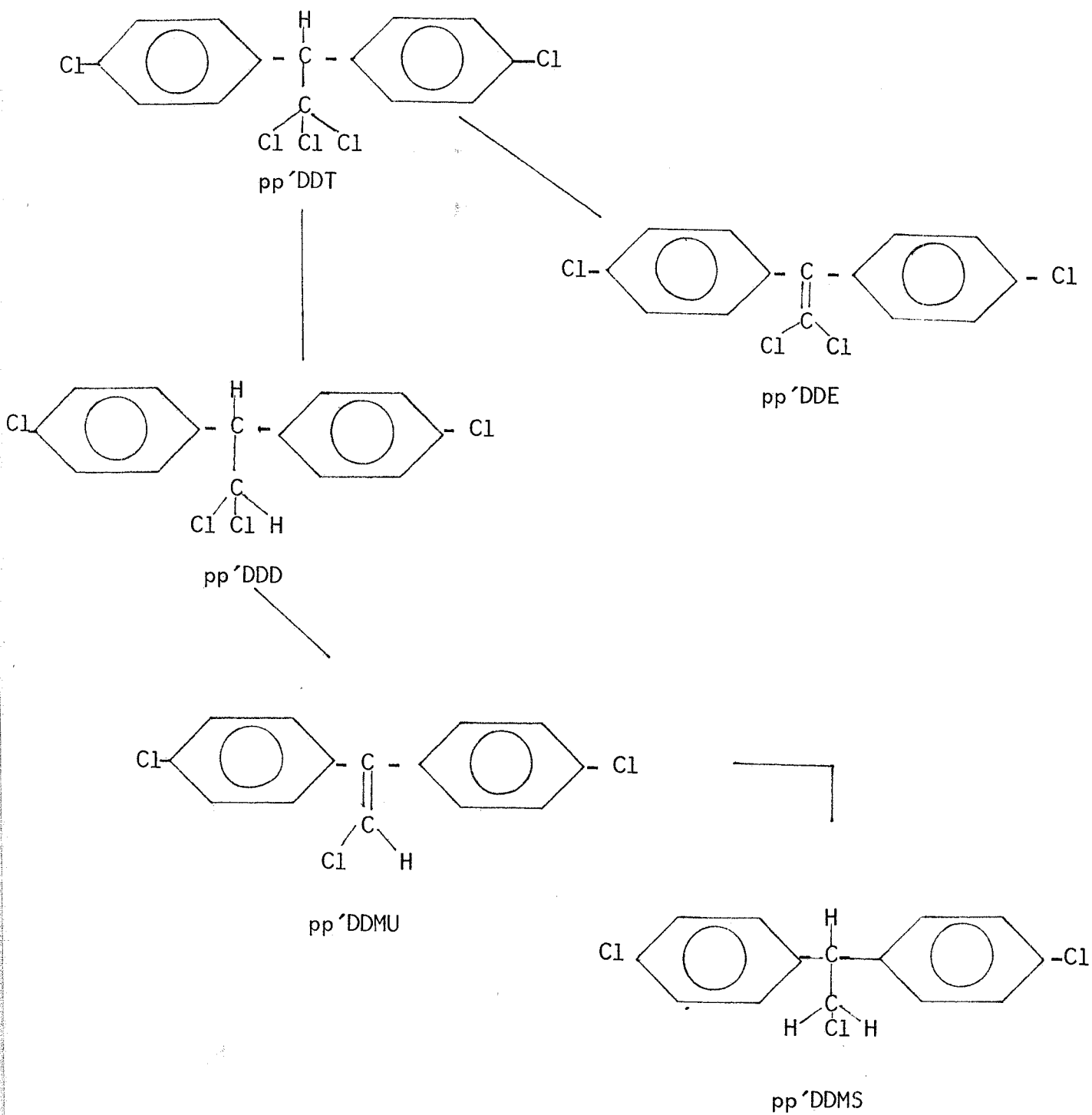
$$\frac{X}{m} = K \cdot C^n$$

Donde X representa la cantidad de pesticida, m la masa adsorbente, C la concentración en el equilibrio del pesticida y K y n son una medida de la forma de la adsorción ( K nos da la extensión de la misma, que aumenta con el número de átomos de Cl en la molécula y n relaciona la adsorción con la naturaleza de esta ) (23). En la adsorción de una sustancia en el sedimento intervienen procesos como la cristalización en la superficie del mismo, efectos de la solubilidad en el agua y la hidrofilia de los componentes del sedimento. La solubilidad es un factor importante ya que los pesticidas organoclorados, excepto los fenoxialcanoicos, son poco solubles en el agua, lo que aumenta su concentración en el fondo.

Los pesticidas organoclorados y PCB's son absorbidos en relación a los átomos de Cl que posean, siendo a partir de seis átomos de este elemento cuando la adsorción ocurre de forma total o casi completamente ( 90%, generalmente). Según sea la composición del fondo, es decir la riqueza en determinados componentes la adsorción puede ocurrir en forma muy amplia a partir de dos átomos de Cl presentes en la molécula adsorbida.

La bioacumulación de pesticidas y PCB's es también importante pues en los sedimentos finalizan varios procesos de los seres vivos, siendo el principal receptor de sus detritus, que en parte son metabolizados por los organismos presentes en el sedimento. Los niveles de pp'DDE y pp'DDD nos indicarán la cuantía relativa de esa metabolización y permitirán conocer la intensidad de la contaminación de una zona dada la necesaria distribución en ella de DDT's inicialmente para motivar la posterior aparición de metabolitos. (21), (24), (25) y (26). En la página siguiente se muestra un esquema de los caminos de producción de metabolitos (21) y (26).





ESQUEMA 7

## b) conclusiones :

Una vez vistos los aspectos generales de los sedimentos estudiaremos los resultados obtenidos. Estos reflejan en primer lugar una diferencia cualitativa en la presencia de PCB's. En los sedimentos pertenecientes al litoral no hay PCB's, y en los sedimentos de los deltas podemos distinguir dos zonas: una que va desde Barcelona hasta Tarragona, y otra desde Barcelona a Girona, a las que por comodidad llamaremos zona sur y zona norte respectivamente. Así en la zona sur tenemos PCB's en todas las muestras, y en la zona norte una ausencia de estas substancias.

Dentro de la zona sur, las muestras con mayores niveles de PCB's son las de las desembocaduras de los rios Francolí, Foix y Llobregat, sobre todo este último. La muestra 2A(EBRO) presenta un nivel de PCB's intermedio entre los anteriores y los niveles de las restantes muestras: 1D(EBRO), 4A(EBRO), y 5C(VANDELLOS), que en estos son de trazas solamente. Los sedimentos de la zona norte contienen menos DDT's que los de la zona sur, en la que destaca el rio Francolí con 14,7 ppb's de pp'DDT, además en este mismo rio tenemos mayor nivel de DDT's que de PCB's y la suma de ambas clases de substancias alcanza en valor más elevado de todas las muestras (57,9 ppb's) ver Tabla 3. En el caso de las muestras 2A(EBRO), 7C(FOIX) y 13B(LLOBREGAT) no ocurre lo mismo ya que es mayor el nivel de PCB's que el de DDT's, además en estas muestras los DDT's no poseen niveles muy elevados, y hay una metabolización mucho más intensa que en el caso anterior del rio Francolí. De estos datos podemos concluir que este rio es el de mayor contaminación por DDT's, a la vez que presenta niveles de PCB's muy elevados ( 24,7 ppb's ), en este caso tendremos una acción combinada de tipo industrial y agrícola, en la que esta última es un poco mayor; otro factor importante es el hecho de que la metabolización es muy escasa en el Francolí en la zona de muestreo dados sus bajos niveles de pp'DDE y pp'DDD y la relación de estos valores con los de pp'DDT y op'DDT, relación que en los demás casos es muy similar e incluso en algunas muestras es mayor la suma de pp'DDE y pp'DDD que la de op'DDT y pp'DDT.

Es de destacar la nula presencia de Aldrin en los deltas y los niveles elevados, en algunos casos, de pp'DDD; mientras que en

los sedimentos del litoral no hay pp'DDD excepto en la muestra de BADALONA ( 0,4 ppb's), y tenemos Aldrin en dos muestras ATMELLA DE MAR y DENIA ( 0,5 y 0,6 ppb's respectivamente). La metabolización en el litoral es inferior a la de los deltas, esto se puede apreciar en los niveles de pp'DDE respectivos; como dato podemos observar que en algunas muestras de deltas es mayor la cantidad presente de pp'DDE que la de pp'DDT, ( 9A(TER), 3,0 ppb's de pp'DDE y 1,4 ppb's de pp'DDT ), además la existencia de pp'DDD en los deltas y su ausencia en los sedimentos del litoral ya denota este hecho e indica una metabolización cualitativamente distinta también.

Las muestras del EBRO, 1D, 2A y 4A, dan resultados bastante uniformes, principalmente 1D y 4A con 5,3 ppb's de pp'DDT y 6,2 ppb's de la misma sustancia, sin embargo 2A tiene menos cantidad de pp'DDT (3,3 ppb's) y más PCB's que las dos muestras anteriores (8,9 ppb's), también en este caso hay poca metabolización y dado que en 1D y 4A esta es más intensa y además los niveles de los metabolitos  $\gamma$  op'DDT y pp'DDT son similares podemos deducir que cualitativamente existe una diferente acción metabolizadora en 2A caracterizada en parte por menos afluencia de DDT's, aunque probablemente debida a causas propias del sedimento (organismos vivos que lo habitan, corrientes y composición química del mismo).

Las muestras 5C(VANDELLOS) y 11B(TORDERA) dan resultados más bajos que el resto de muestras de los deltas, y son estos del mismo tipo que los del litoral en los niveles de DDT's y la ausencia de PCB's. En 8A(FLUVIA) y 9A(TER) muestras de la zona norte como 11B, no hay PCB's y los niveles de DDT's son pequeños, destacando entre estos el mayor nivel de pp'DDE en 9A que de pp'DDT, en 8A no tenemos una situación semejante aunque si la metabolización es importante; además en estos casos se pudo determinar la presencia de otras sustancias: Dieldrin (6,7 ppb's en 9A) y (3,4 ppb's en 8A), estos datos nos indicarían una mayor incidencia en esta zona de la actividad agrícola sobre la industrial.

13B(LLOBREGAT) contiene PCB's en una cantidad elevada, la mayor de todas las muestras (41,5 ppb's), (15) y (20); sin embargo los niveles de DDT's no son muy altos, con el pp'DDD (2,6 ppb's) al mismo nivel que el pp'DDT (2,6 ppb's) y una menor cantidad presente de pp'DDE que de pp'DDD, lo que es una norma general

en el resto de muestras es lo contrario, mayor nivel de pp'DDE. A pesar de ello en 4A, 8A y 5C el pp'DDD esta presente en mayor cantidad que el pp'DDE, pero la relación no es tan acusada como en 13B. Esto nos indicaría en estas muestras una metabolización muy diferente que en el resto, en la que influirían varios aspectos: corrientes, organismos vivos y aportes fluviales en los que ya podrían venir parte de algunos metabolitos.

En los sedimentos del litoral no se presentan características tan variables como en los deltas y es notoria la ausencia de PCB's en ellos. El metabolito pp'DDD no aparece en ninguna muestra excepto en Badalona (0,4 ppb's), en dos de las muestras hay Aldrin: Atmella de Mar (0,5 ppb's) y Denia (0,6 ppb's). Los mayores niveles de pp'DDT los presentan las muestras 14(OLIVA-GANDIA), 26 (I. COLUMBRETES), BADALONA y ATMELLA DE MAR, un rasgo común a estas muestras es el de ser las de menor profundidad; estos valores de pp'DDT son similares a los de los deltas, incluso en algun caso mayores, sin embargo los niveles de los metabolitos son diferentes y en los deltas tenemos niveles mucho más elevados que aquí. La influencia de la profundidad es muy notable ya que en la muestra 16 (GANDIA-CULLERA) sólo hay 1,8 ppb's de pp'DDT y en 14(OLIVA-GANDIA) que es una muestra cercana a la anterior, hay 7,2 ppb's de la misma substancia, y respectivamente las profundidades son: 133 m para 16 y 80 m para 14. Las muestras con mayor contenido en pp'DDE son las de Atmella de Mar, Oliva-Gandía, Peñíscola y Denia, esta última presenta el mayor nivel, en todos estos casos el nivel de pp'DDT es el más alto en relación a las restantes muestras, en estas los niveles de pp'DDE son menores o iguales a 2 ppb's.

De estos resultados podemos obtener algunos datos como los siguientes: con la profundidad, en el litoral, disminuye la presencia de DDT's, la ausencia de PCB's, la metabolización es muy pequeña en algunos casos y en los más baja, caracterizada por la producción de pp'DDE casi exclusivamente, y en relación con las muestras de los deltas inferior en intensidad si comparamos la proporción que hay entre la suma de los niveles de metabolitos y la de los niveles de op'DDT y pp'DDT en ambos casos.

Como consecuencia de los resultados comentados se aprecia que en las zonas más cercanas a la costa es mayor la concentración de pesticidas y PCB's, ya que aquí es donde se depositan sedimentos más recientes y están menos uniformados por la mayor actividad geológica. Observaremos ahora la diferente incidencia de la agricultura y la industria en la contaminación del medio marino respecto de sus aportaciones de DDT's y PCB's respectivamente. Los niveles mayores de PCB's se dan en la zona Sur de Catalunya, en los ríos Ebro, Francolí, Foix y Llobregat, zona con industria del sector químico, mientras que en la parte norte abundan más los DDT's que los PCB's. Así en la zona sur, donde los niveles de DDT's son elevados también, los PCB's nos muestran una contaminación motivada en parte por procesos industriales, por el uso de esas sustancias que está muy generalizado y en última circunstancia a emisiones incontroladas al medio marino o las cuencas fluviales. Los PCB's llegan a los sedimentos de varias formas, por precipitación, quedando en parte retenidos en el plancton dada su liposolubilidad, por los detritus de organismos vivos ya que los PCB's se transmiten por las cadenas tróficas donde se concentran dada su baja metabolización y por fenómenos atmosféricos. En el Mediterraneo los PCB's se hallan ampliamente distribuidos (15), (17) y (13), de forma muy notoria en algunos organismos como los mejillones y ostras; en los sedimentos oscilan entre valores de 1ppb hasta 100 ppb's generalmente (19).

Los DDT's deben su presencia en los medios marinos a su uso como plaguicidas principalmente, mediante aplicaciones aéreas en las que se distribuye por la atmósfera que luego lo transporta a puntos muy distantes del lugar inicial de aplicación, además de producirse varios fenómenos de intercambio ya mencionados. En el mar el intercambio gaseoso de este con la atmósfera hace que el plancton, rico en lípidos, concentre los DDT's y PCB's y permanezcan en él hasta que este muere y deja de ejercer su función, precipitando los pesticidas al fondo, además de haber transmitido parte de estos a las cadenas tróficas por ser alimento de animales microscópicos, iniciadores de todo el proceso alimenticio en el ecosistema.

Las muestras 14(OLIVA-GANDIA), 13(DENIA) y 26(I. COLUMBRETES) nos reflejan la incidencia en la plataforma de la actividad agrícola, y la poca participación de la industria o del uso de sus productos en la zona levantina donde se hallan las muestras. En 1D

(EBRO), 2A(EBRO), 4A(EBRO), 6A(FRANCOLI) y 7C(FOIX) tenemos una contaminación debida a usos agrícolas y usos industriales a la vez, sobre todo el rio Francolí muestra una gran incidencia de PCB's y DDT's presentando al mismo tiempo una muy baja metabolización que hace más difícil la desaparición de los DDT's. Las muestras 8A(FLUVIA) y 9A(TER), junto con 11B(TORDERA), poseen sólo DDT's y en cantidades pequeñas, aunque 8A y 9A tienen también Dieldrin en cantidad ya más elevada, de todos modos muestran la influencia casi exclusiva de la actividad agrícola.

En las zonas cercanas a grandes aglomeraciones urbanas, como son 13B(LLOBREGAT) y BADALONA, hay niveles elevados de contaminación, ya que en estos casos además de darse todos los factores anteriores se ven incrementados por la acción de esas masas de población que aumentan los detritus y perturban de modo muy fuerte todos los ecosistemas cercanos a ellas. De este modo la muestra 13B nos da los mayores niveles de PCB's con diferencia notoria respecto de las otras muestras, este hecho en parte esta motivado por ser el rio Llobregat el receptor de desechos industriales y por atravesar en su curso núcleos de poblaciones con gran actividad industrial; el uso en estas ciudades de gran cantidad de plasticos es otro factor a tener en cuenta, dado que muchas veces pueden ser vertidos estos productos sin control al medio.

Comparando estos resultados con otros del Mediterráneo, se puede observar una similitud en muchos casos, aunque en la plataforma los niveles no son altos, así como en algunos deltas, estos datos nos muestran que de no controlarse la contaminación esta puede ser mucho más grave, (20) y (29), principalmente la que atañe a los PCB's, dada la prohibición que existe sobre el empleo de los DDT's en los países desarrollados.

## 5. BIBLIOGRAFIA.

1. PHILIP G. MURPHY., Sulfuric Acid for the Clean-up of Animal Tissues for Analysis of Acid-Stable Chlorinated Hydrocarbon Residues. *Journal of the AOAC.*, Vol. 55, No. 6, (1972), 1360-1362.
2. D. RONALD ERNEY., Rapid Screening Method for Analysis of Chlorinated Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Fish. *Journal of the AOAC.*, Vol. 57, No. 3, (1973), 576-579.
3. ROBERT M. STIMAC., Rapid Florisil Clean-up Method for Analysis of Chlorinated Pesticides Residues., *Journal of the AOAC.*, Vol. 62, No. 1, (1979) 85-88.
4. E. MATTSSON y SOREN NYGREN., *J. Chromatogr.*, 124 , (1976), 265.
5. DAVID E. WELLS and SAMUEL J. JOHNSTONE., Method for the Separation of Organochlorine Residues before Gas-Liquid Chromatography Analysis., *J. Chromatogr.*, 140 , (1977), 17-28.
6. G. B. COLLINS, D. C. HOLMES and F. J. JACKSON., The Estimation of Polychlorobiphenyls., *J. Chromatogr.*, 71, (1972) , 443-4449.
7. JANIS TEICHMAN, ARTHUR BEVENUE and J. W. HYLIN., Separation of Polychlorinated Biphenyls from Chlorinated Pesticides and Oyster samples for Analysis by Gas Chromatography., *J. Chromatogr.*, 151 , (1978) , 155-161.
8. JUDITH A. ARMOUR and JERRY A. BURKE., Method for Separating Polychlorinated Biphenyls from DDT its analogs., *Journal of the AOAC.*, Vol. 53, No. 4, (1970) , 761-768.
9. M. PICER and M. AHEL., Separation of Polychlorinated Biphenyls from DDT and its analogues on a miniature Silica-gel column., *J. Chromatogr.*, 150 , (1978) , 119-127.

10. V. LEONI., The Separation of Fifty Pesticides and Related Compounds and Polychlorinated Biphenyls into Four Groups by Silica-Gel microcolumn Chromatography., J. Chromatogr., 62 , (1971) , 63-71.
11. JOHN F. THOMPSON, JOHN B. MANN, ALFRED O. APODACA and EDWARD J. KANTOR., Relative Retention Ratios of Ninety-five Pesticides and Metabolites on Nine Gas-Liquid Chromatographic Columns over a Temperature Range of 170 to 204 °C in two Modes Detetion., Journal of the AOAC., Vol. 58, No. 5, (1975) , 1037-1049.
12. MANABU SUZUKI, YASUHIRO YAMATO and TADAO WARANABE., Gas Chromatography Resolution of Organochlorine Insecticides on OV-1/OV-17, OV-210/OV-17 and OV-225/OV-17 Mixed Phase Systems., Journal of the AOAC., Vol. 58, No. 2, (1975) , 297-300.
13. J. P. RILEY and S. WAHBY., Concentrations of PCB's, Dieldrin and DDT Residues in Marine Animals from Liverpool Bay. Marine Pollution Bulletin., Vol. 8, No. 1 , (1977) , 9-11 .
14. D. ELDER., PCB's in N. W. Mediterranean Coastal Waters. Marine Pollution Bulletin., Vol. 7, No. 4, (1976) 63-64.
15. M. MARCHAND, D. VAS and E. K. DUURSMA., Level of PCB's and DDT's in Mussels from N. W. Mediterranean., Marine Pollution Bulletin., Vol. 7, No. 4, (1976) , 65-69.
16. N. SMODLAKA., Unidentified Compounds in Seawater Chromatographically Similar to PCB's., Marine Pollution Bulletin., Vol. 5, No. 6, (1974) , 84-86.
17. ROBERT W. RISEBROUGH, BROCK W. DE LAPPE and TIMOTHY T. SCHMIDT., Bioaccumulation Factors of Chlorinated Hydrocarbons between Mussels and Seawater., Marine Pollution Bulletin., Vol. 7, No. 12, (1976) , 225-228.



18. J. G. PARKER and F. WILSON., Incidence of Polychlorinated Biphenyls in Clyde Seaweed., Marine Pollution Bulletin., Vol. 6, No. 3, (1975) 46-47.
19. DAVID R. YOUNG, DEIRDRE McDERMOTT-EHRLICH and THEODORE C. HEESSEN., Sediments as Sources of DDT and PCB., Marine Pollution Bulletin., Vol. 8, No. 11, (1977) 254-257.
20. R. N. DEXTER and S. P. PAVLOU., Chlorinated Hydrocarbons in Sediments from Southern Greece., Marine Pollution Bulletin., Vol. 4, No. 12,, (1973) , 188-190.
21. LAWRENCE FISHBEIN., Chromatographic and Biological Aspects of DDT and its Metabolites., J. Chromatogr., 98 , (1974) , 177-251.
22. C. A. EDWARDS., Nature and Origin of Pollution of Aquatic Systems by Pesticides. PESTICIDES IN AQUATIC ENVIRONMENTS., Plenum Press. New York. 1977. Pags. 11-39.
23. R. HAQUE, P. C. KEARNEY and V. H. FREED., Dynamics of Pesticides in Aquatic Environments. PESTICIDES IN AQUATIC ENVIRONMENTS., Plenum Press. New York. 1977. Pags. 39-53.
24. H. V. MORLEY., Fate of Pesticides in Aquatic Environments. PESTICIDES IN AQUATIC ENVIRONMENTS., Plenum Press. New York. 1977. Pags. 53-77.
25. R. L. METCALF., Model Ecosystem Studies of Bioconcentration and Biodegradation of Pesticides. PESTICIDES IN AQUATIC ENVIRONMENTS ., Plenum Press. New York. 1977. Pags. 127-145.
26. SAMUEL D. FAUST and IRWIN H. SUFFET., Analysis for Pesticides and Herbicides in the Water Environment. LEONARD L. CIACCIO., WATER AND WATER POLLUTION HANDBOOK., Vol. 3, Marcel Dekker, INC., New York. 1972. Pags. 1249-1309.

27. HUBERT MARTIN., Pesticide Manual. 3<sup>a</sup> Ed. British Crop Protection Council. 1972.
28. SEATON T. PRESTON, Jr., A Guide to the Analysis of Pesticides by Gas Chromatography. 2<sup>a</sup> Ed. Niles, Illinois. 1967. Polyscience Corporation.
29. MATSUMURA, BOUSH, and MISATO., Environmental Toxicology of Pesticides. Academic Press. New York and London. 1972.
30. H. H. READ and J. WATSON., Introducción a la Geología. MacMillan & Co. Ltd., 1<sup>a</sup> Ed. Española. Ed. Alhambra. 1970.
31. JOHN LAWRENCE and HELLE M. TOSINE., Adsorption of Polychlorinated Biphenyls from Aqueous Solutions and Sewage., Environ. Sci. Technol., Vol. 10, No. 4, (1976) , 381-383.
32. STEVEN J. EISENREICH, GREGORY J. HOLLLOD and THOMAS C. JOHNSON., Accumulation of Polychlorinated Biphenyls (PCB's) in Surficial Lake Superior Sediments. Atmospheric Deposition., Environ. Sci. Technol., Vol. 13, No. 5, (1979) , 569-573.
33. YASUSHI HIRAIZUMI, MIEKO TAKAHASHI and HAJIME NISHIMURA., Adsorption of Polychlorinated Biphenyls onto Sea Bed Sediment, Marine Plankton and Other Adsorbing Agents., Environ. Sci. Technol., Vol. 13, No. 5, (1979) , 580-584.
34. EDWIN A. WOOLSON., Extraction of Chlorinated Hydrocarbon Insecticides from Soil: Colaborative Study., Journal of the AOAC., Vol. 57, No. 3, (1974) , 604-609.