

COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AGUAS DEL ESTUARIO DEL RÍO MIÑO. PROYECTO “TEAM Miño”

N. Salgueiro González¹, C. Moscoso Pérez¹, E. Concha Graña¹, G. Grueiro Noche¹, V. Besada Montenegro², S. Muniategui Lorenzo¹, P. López Mahía¹, D. Prada Rodríguez¹

^{1.} Grupo de Investigación de Química Analítica Aplicada (QANAP). Universidade da Coruña, Campus da Zapateira. Rúa da Fraga 10, 15008 A Coruña, España

^{2.} Centro Oceanográfico de Vigo. Instituto Español de Oceanografía. Subida a Radio Faro 50, 36390 Vigo. España

smuniat@udc.es

Los resultados de este trabajo se engloban en el Marco del proyecto TEAM-Miño “Transferencia de herramientas para la Evaluación, Ordenación, Gestión y Educación Ambiental en Estuarios” financiado por la Unión Europea (POCTEP 2007-2013), que pretende desarrollar herramientas comunes para la tipificación y clasificación del estado ecológico de las masas de agua de transición del sur de Galicia y norte de Portugal, con la finalidad de colaborar en la implantación de la Directiva Marco del Agua. Se han analizado 19 muestras de agua recogidas a lo largo del río Miño y sus afluentes. En ellas se han determinado diferentes contaminantes de amplio interés industrial y ambiental, como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), compuestos organoestánicos, alquilfenoles y bisfenol A. Salvo excepciones, los niveles encontrados en las muestras no son elevados (<0,1 µg/L). La mayoría de los HAPs se encuentran por debajo de los límites de cuantificación del método analítico (MQL), siendo el compuesto mayoritario el naftaleno. Los compuestos organoestánicos tampoco han sido detectados. Los alquilfenoles están presentes en todos los puntos muestreados (<MQL-1 µg/L), mientras que el bisfenol A se ha encontrado únicamente en dos de ellos, pero a altas concentraciones (>3 µg/L). En ningún caso las concentraciones medidas superan los límites establecidos en la Directiva 2008/105/CE.

1. INTRODUCCIÓN

El proyecto Europeo TEAM-Miño “Transferencia de herramientas para la Evaluación, Ordenación, Gestión y Educación Ambiental en Estuarios”, financiado por el POCTEP (2007-2013) pretende desarrollar herramientas comunes para la tipificación y clasificación del estado ecológico de las masas de agua de transición del sur de Galicia y norte de Portugal, con la finalidad de colaborar en la implantación de la Directiva Marco del Agua (DMA).

Tanto la administración española (Confederación Hidrográfica del Miño-Sil, CHMS) como la portuguesa (Administração Regional Hidrográfica do Norte de Portugal, ARHN) participan en el proyecto como socios. En ambos casos, se ha seguido el sistema B de la DMA para la tipificación de las masas de agua, y lo han clasificado dentro de la misma tipología (TW NEA 11_22) en nomenclatura europea, si bien las denominaciones de esta tipología son distintas en España (Tipo 8) y Portugal (A1).

La zona objeto de estudio corresponde a las masas de agua en el Estuario del Miño que son internacionales y sirven de frontera administrativa entre los estados de España y Portugal y

se extienden desde el límite interior de la masa de agua costera hasta la confluencia con el río Caselas (Tui, España). En este proyecto se adopta la denominación portuguesa (WB1, WB2, WB3 y WB4) para definir las.

1.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), que se incluyen en el grupo de contaminantes orgánicos persistentes (COP), están formados por dos o más anillos aromáticos fusionados. Derivan tanto de fuentes naturales como antropogénicas, como las erupciones volcánicas, los incendios forestales, combustión de fueles fósiles, producción de petróleo y otras muchas actividades industriales [1].

Estos compuestos presentan propiedades carcinogénicas y mutagénicas, que pueden afectar gravemente a los seres vivos [2]. Debido a su toxicología y su presencia en el medio ambiente, la Unión Europea y la Agencia Protectora del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA) los han considerado como contaminantes prioritarios. En este trabajo se consideran los 16 HAP de la EPA, cuya estructura se muestra en la Figura 1: Naftaleno (N), Acenaftileno (ANY), Acenafteno (ANA), Fluoreno (F), Fenantreno (Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Fl), Pireno (Pir), Benzo(a)Antraceno (BaA), Criseno (Cris), Benzo(b)Fluoranteno (BbF), Benzo(k)Fluoranteno (BkF), Benzo(a)Pireno (BaP), Benzo(g,h,i)Perileno (BghiP), Dibenzo(a,h)Antraceno (dBahA) e Indeno (1,2,3-c,d)Pireno(IP).

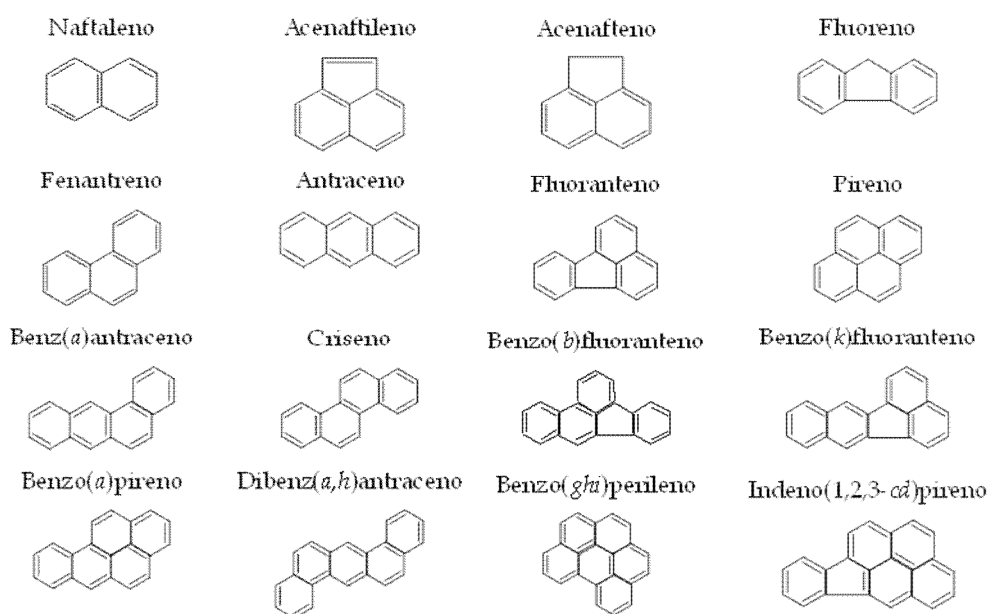


Figura 1. Estructura química de los HAP estudiados en el proyecto

1.2. Compuestos organoestánnicos

Los compuestos organoestánnicos se caracterizan por la presencia de uno o más enlaces covalentes entre átomos de carbono y estaño (Sn-C), cuya fórmula molecular es R_nSnX_{4-n} , donde R es una cadena carbonada y X una especie aniónica [3].

De todos ellos, los más comunes son los compuestos tri-organoestánnicos, que en función del número de cadenas carbonadas se dividen en mono-, di- y tri- sustituidos. La toxicidad de estos compuestos aumenta con el grado de sustitución [4].

En este trabajo se estudian tres de estos compuestos: el monobutilestaño (MBT), el dibutilestaño (DBT) y el tributilestaño (TBT). Los dos primeros se utilizan principalmente como estabilizantes del PVC; el último como componente de las pinturas de barcos para evitar su deterioro [5].

El TBT fue ampliamente utilizado en la década de los setenta. Sin embargo, tras conocerse sus propiedades de disrupción endocrina (afecta negativamente al sistema hormonal de los organismos) su uso fue prohibido en muchos países [6].

1.3. Alquilfenoles y bisfenol A

Los alquilfenoles (APs) son compuestos químicos sencillos, constituidos por un fenol y una cadena carbonada con n átomos de carbono, en donde n varía de 1 a 12. Los de mayor interés industrial y toxicológico son los octilfenoles y nonilfenoles (ocho y nueve carbonos

respectivamente). En este trabajo se consideran cuatro de ellos: 4-tert-octilfenol (4-tOP), 4-octilfenol (4-OP), 4-n-nonilfenol (4nNP) y nonilfenol (NP).

Se ha incluido también el bisfenol A (BPA), monómero utilizado en la fabricación de plásticos y polímeros sintéticos, como policarbonatos, resinas epoxi, resinas fenólicas o poliacrilatos [7]. Otras de sus aplicaciones son su uso como retardante de llama, adhesivo o componente de circuitos electrónicos. La estructura química de estos compuestos se muestra en la Figura 3.

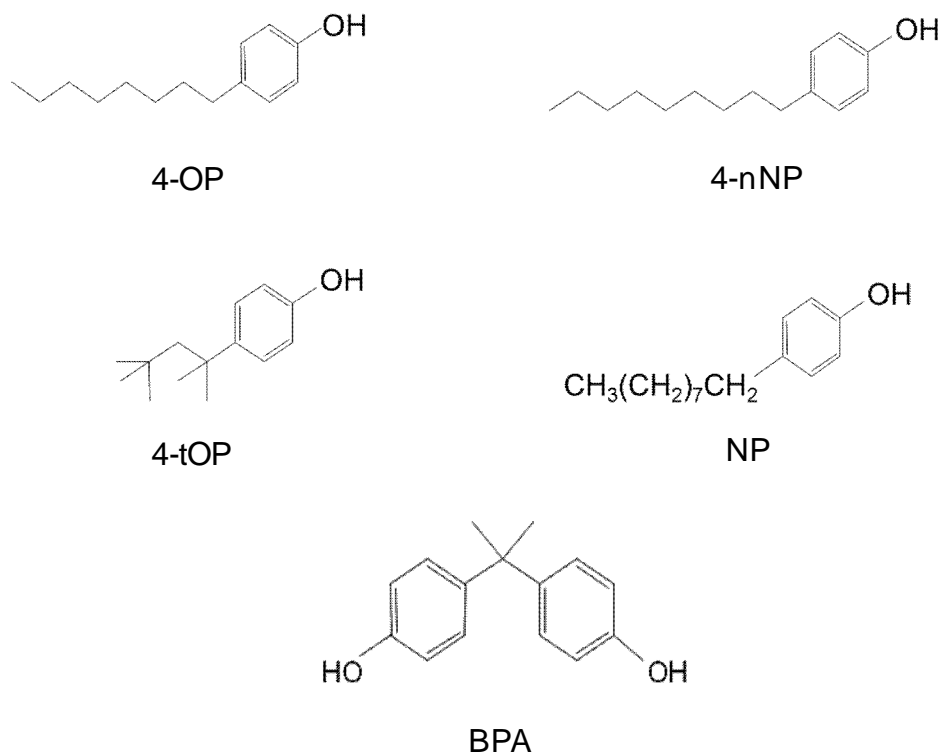


Figura 2. Estructura química de los alquilfenoles y bisfenol A

Se utilizan como herbicidas, detergentes, o como aditivos antioxidantes de polímeros plásticos. De hecho, se añaden al poliestireno (PS) y al cloruro de vinilo (PVC) para proporcionar estabilidad y disminuir su fragilidad. En su aplicación más importante se utilizan como reactivos en la síntesis de los alquilfenoles etoxilados (APEs), en la cual reaccionan con óxido de etileno. Existe un gran número de APEs en el mercado, que se distinguen por el número de grupos etoxi que presentan, que puede variar entre 1 y 50. Sin embargo, el nonilfenol etoxilado (NPE) y el octilfenol etoxilado (OPE) suponen un 80% del uso de todos ellos [8]. Detergentes, productos agrícolas, cosméticos, fabricación de pinturas acuosas, industria textil, productos de limpieza etc., son algunas de las aplicaciones de los APEs. La más destacada es como surfactantes no iónicos, debido a que los grupos etoxi de su estructura le proporcionan una elevada solubilidad en agua, y permiten dispersar suciedad y grasa de la superficie de la misma [9].

Estos compuestos se consideran como “compuestos disruptores o alteradores endocrinos”. Diferentes estudios han demostrado los efectos negativos de estos compuestos en el sistema reproductor femenino, actuando sobre la hormona 17 beta-estradiol. Por estos motivos su análisis en el medioambiente ha suscitado un gran interés en los últimos años.

2. MATERIAL Y METODOS

2.1. Muestreo y tratamiento de las muestras

La toma de muestra se realiza aproximadamente a un metro de profundidad, con el fin de evitar la contaminación de la microcapa superficial utilizando botellas de vidrio de 2 L. Las estaciones de muestreo se representan en la figura 3, previamente distribuidas en todas las masas de agua definidas del área de estudio y una estación en cada uno de los principales afluentes de la zona: TMA06 (Louro), TMA07 (Tamuxe) y TMA08 (Coura).

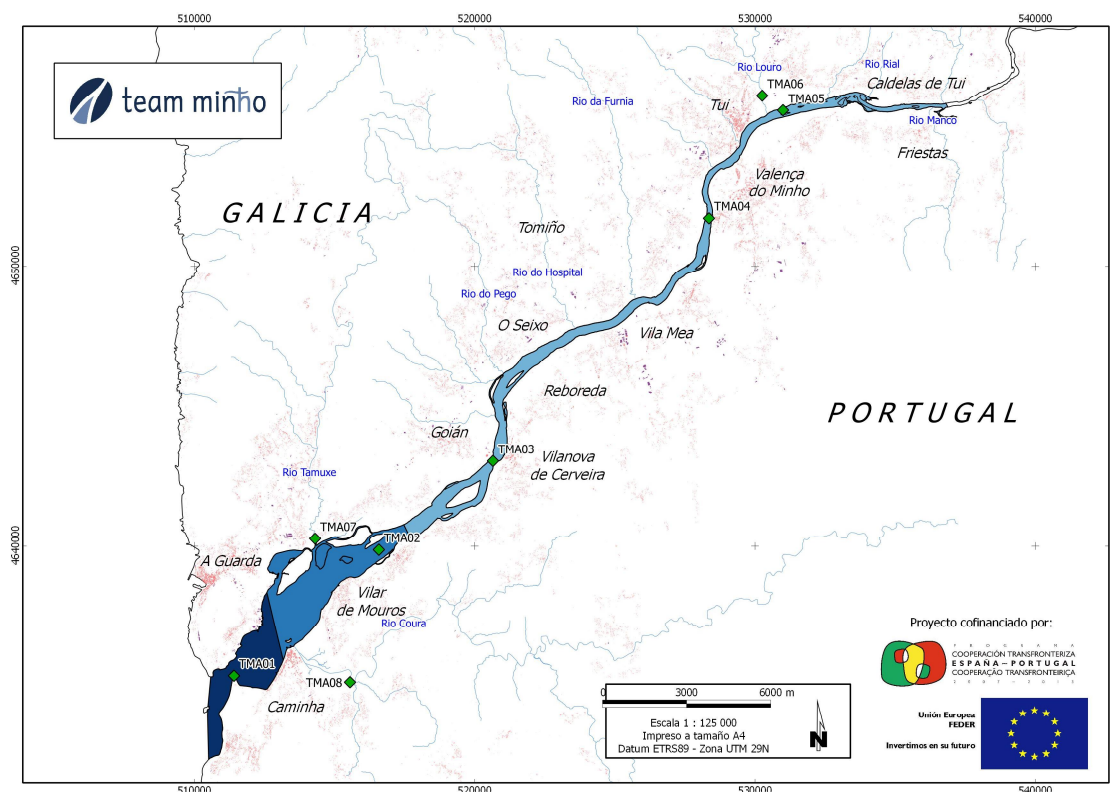


Figura 3. Masas de agua y estaciones de muestreo

Una vez llegadas al laboratorio, las muestras de agua se conservan a 4°C hasta su análisis.

2.2. Análisis químicos

La metodología analítica que se describe en las siguientes líneas para la determinación de los compuestos bajo estudio ha sido optimizada de una forma exhaustiva. Los métodos se han validado en términos de exactitud, precisión, sensibilidad y efecto matriz. Para ello se han utilizado réplicas de muestras adicionadas a distintos niveles de concentración y blancos de procedimiento.

2.2.1 Determinación de HAP

El análisis de los 16 HAP se lleva a cabo mediante una extracción líquido-líquido seguida de la determinación mediante cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas en tándem (LLE-GC-MS/MS), utilizando como patrón surrogado una mezcla que contiene los análogos deuterados de los 16 compuestos [10].

2.2.2 Determinación de compuestos organoestánicos

Los tres compuestos organoestánicos se analizan mediante microextracción en fase sólida en espacio de cabeza seguido de la determinación por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem (HS-SPME-GC-MS/MS), con ayuda de un agente derivatizante [11].

2.2.3 Determinación de alquilfenoles y bisfenol A

La metodología se basa en una microextracción líquido-líquido dispersiva seguida de la determinación por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tándem (DLLME-LC-MS/MS)[12].

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. HAP

Los niveles de HAP a lo largo del estuario del río Miño son bajos, menores en todos los casos a 0,070 µg/L. En la mayoría de los puntos las concentraciones medidas no superan los límites de cuantificación del método analítico para los distintos HAP, los cuales varían entre 0,005 y 0,020 µg/L.

En el caso de los puntos de muestreo situados a lo largo de las masas principales de agua, destaca la muestra TMA03, que es la que presenta mayor número de compuestos (Fen, Pir y Flu). En cuanto a los afluentes, el más afectado es el río Coura. Los niveles de N medidos en los afluentes (presente en todos ellos) varían entre 0,024-0,070 µg/L. En ninguno de los puntos de muestreo se han superado los valores establecidos para los HAP en la Directiva 2008/105/CE.

Las concentraciones medidas en el estuario del Miño son similares a las encontradas en estudios previos realizados en las rías gallegas, en las que los niveles de los HAP no han superado los 0,050 µg/L, encontrándose en su mayoría por debajo del límite de detección del método analítico. Igualmente, estos niveles son comparables a los obtenidos en estuarios de Grecia, Italia o Reino Unido [13]. Comparando este estudio con otros en estuarios de zonas más afectadas por actividades industriales y/o explotaciones industriales, como el Golfo Pérsico [14], Taiwan [15] o China [16, 17], los valores del Miño son bajos.

3.2. Compuestos organoestánicos

Las concentraciones de los compuestos organoestánicos son menores del límite de cuantificación del método analítico; es decir, se sitúan por debajo de 0,014 µg/L.

El TBT no se ha detectado en ninguno de los puntos muestreados. Sin embargo, se ha determinado la presencia de MBT y DBT en las muestras TMA01 y TMA05.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en otros estudios llevados a cabo en las rías gallegas, donde los niveles encontrados también han sido inferiores al límite de cuantificación del método. También son del mismo orden de los determinados en Asturias [18] o en Portugal [19], pero inferiores a los medidos en Grecia [5].

3.3. Alquilfenoles y bisfenol A

Como se puede observar en la Figura 4, los alquilfenoles de cadena ramificada, el 4-tert-octilfenol y nonilfenol, están presentes en todas las muestras a concentraciones que varían entre 0,024-0,088 µg/L y 0,033-1,03 µg/L respectivamente, lo que demuestra la ubiquidad de estos compuestos. En ningún caso se superan los valores de Concentración Máxima Admisible (CMA) establecidos en la Directiva 2008/105/CE.

Por el contrario, los APs de cadena lineal (4-octilfenol y 4-n-nonilfenol) se han determinado en una única muestra, TMA02-B, a bajas concentraciones (<0,012 µg/L), lo que se explica teniendo en cuenta su escaso uso industrial.

En este mismo punto, en el TMA02-bajamar, se han encontrado todos los compuestos a concentraciones elevadas en el caso del bisfenol A (4,6 µg/L) y el nonilfenol (1,0 µg/L). Sin embargo, estas concentraciones descienden con la pleamar. Además en este punto, el bisfenol A ha sido determinado únicamente en otras dos muestras (la TMA01-2 y la TMA03-B) a concentraciones que varían entre 0,46 y 3,7 µg/L, respectivamente; de nuevo, estas concentraciones descienden con el cambio de la marea.

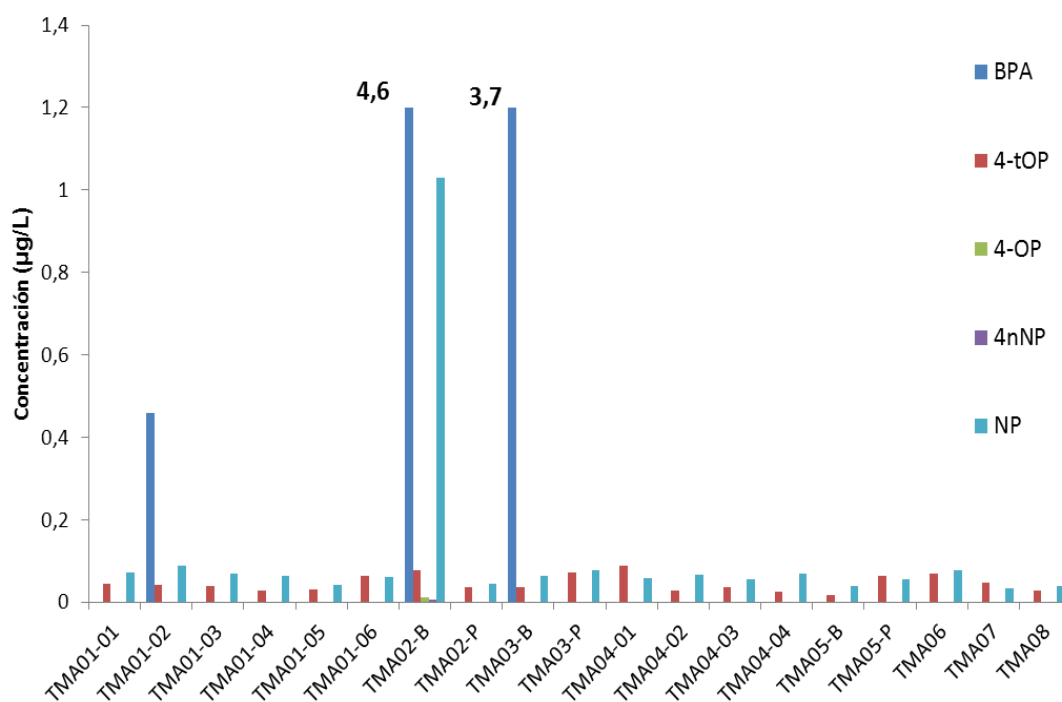


Figura 4. Distribución de APs y BPA a lo largo del estuario del Miño

Las concentraciones de APs medidas en el río Miño y sus afluentes son similares a las obtenidas en otros estudios previos llevados a cabo en las rías gallegas y otros puntos de la geografía gallega [20], donde el compuesto mayoritario es el NP a concentraciones que no superan 1 µg/L. Sin embargo son menores que los obtenidos en otros trabajos, basados en estuarios situados en zonas próximas a plantas de tratamiento de aguas [21, 22].

En cuanto al BPA, los valores obtenidos en las dos muestras antes mencionadas son superiores a los encontrados en los estudios antes mencionados, por lo que podría asociarse a un vertido puntual.

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados se puede concluir que, en general, los niveles de los contaminantes orgánicos bajo estudio en el río Miño son bajos.

La mayoría de los HAP no están presentes en ninguna de las muestras, excepto el N que se ha encontrado en todos los afluentes.

Las concentraciones de los compuestos organoestánicos se encuentran por debajo del límite de cuantificación del método. Aunque no se ha detectado presencia de TBT en ningún punto, sí se han detectado MBT y DBT.

La presencia del 4-tOP y del NP en todos los puntos demuestra la ubiquidad de los isómeros ramificados. La elevada concentración de BPA encontrada en las muestras TMA02 y TMA03 podría tener su origen en un vertido puntual.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al personal del Proyecto que ha participado en la recogida de las muestras, especialmente al personal del equipo de Contaminación del Centro Oceanográfico de Vigo. El proyecto TEAM-Miño está cofinanciado por la Unión Europea, Fondo Europeo de Desarrollo Regional, en el marco del Programa de Cooperación Transfronteriza España-Portugal 2007-2013.

6. REFERENCIAS

- [1] T.M. Hii, C. Basheer, H.K. Lee, *Commercial polymeric fiber as sorbent for solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water*, J. Chromatogr. A, 1216 (2009) 7520-7526.
- [2] V. Fernandez-Gonzalez, S. Muniategui-Lorenzo, P. Lopez-Mahia, D. Prada-Rodriguez, *Development of a programmed temperature vaporization-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for polycyclic aromatic hydrocarbons analysis in biota samples at ultratrace levels*, J. Chromatogr. A, 1207 (2008) 136-145.
- [3] R.D. Oliveira, R.E. Santelli, *Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review*, Talanta, 82 (2010) 9-24.

- [4] E. Beceiro-Gonzalez, A. Guimaraes, M.F. Alpendurada, *Optimisation of a headspace-solid-phase micro-extraction method for simultaneous determination of organometallic compounds of mercury, lead and tin in water by gas chromatography-tandem mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 1216 (2009) 5563-5569.
- [5] N.S. Thomaidis, A.S. Stasinakis, G. Gatidou, R. Morabito, P. Massanisso, T.D. Lekkas, *Occurrence of organotin compounds in the aquatic environment of Greece*, Water Air and Soil Pollution, 181 (2007) 201-210.
- [6] Y. Verhaegen, E. Monteyne, T. Neudecker, I. Tulp, G. Smagghe, K. Cooreman, P. Roose, K. Parmentier, *Organotins in North Sea brown shrimp (Crangon crangon L.) after implementation of the TBT ban*, Chemosphere, 86 (2012) 979-984.
- [7] H. Gallart-Ayala, E. Moyano, M.T. Galceran, *Analysis of bisphenols in soft drinks by on-line solid phase extraction fast liquid chromatography tandem mass spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 683 (2011) 227-233.
- [8] M. Warhust, *An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols*, in, 1995.
- [9] G.G. Ying, B. Williams, R. Kookana, *Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review*, Environ. Intern., 28 (2002) 215-226.
- [10] J.J. González, L. Viñas, M.A. Franco, J. Fumega, J.A. Soriano, G. Grueiro, S. Muniategui, P. López-Mahía, D. Prada, J.M. Bayona, R. Alzaga, J. Albaigés, *Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill*, Marine Pollution Bulletin, 53 (2006) 250-259.
- [11] C. Moscoso Perez, V. Fernández-Gonzalez, J. Moreda-Piñeiro, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez, *Determination of organotin compounds in waters by HS-SPME-GC-MS-Triple Quad for compliance with Environmental Quality Standards*, in: 7th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and 13th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides. October 7-10, Porto, Portugal, 2012.
- [12] N. Salgueiro-González, E. Concha-Graña, I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez, *Determination of alkylphenols and bisphenol A in seawater samples by dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry for compliance with Environmental Quality Standards (Directive 2008/105/EC)*, J. Chromatogr. A, 1223 (2012) 1-8.
- [13] M.A. Olivella, *Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy*, Chemosphere, 63 (2006) 116-131.
- [14] R. Mirza, M. Mohammadi, A.D. Sohrab, A. Safahieh, A. Savari, P. Hajeb, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seawater, Sediment, and Rock Oyster Saccostrea cucullata from the Northern Part of the Persian Gulf (Bushehr Province)*, Water Air Soil Poll., 223 (2012) 189-198.
- [15] Y.L. Wu, X.H. Wang, Y.Y. Li, H.S. Hong, *Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China*, Mar. Pollut. Bull, 63 (2011) 459-463.
- [16] X.J. Luo, B.X. Mai, Q.S. Yang, S.J. Chen, E.Y. Zeng, *Distribution and partition of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water of the Pearl River Estuary, South China*, Environmental Monitoring and Assessment, 145 (2008) 427-436.
- [17] B. Men, M. he, L. Tan, C. Lin, X. Quan, *Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dalioa River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China)*, Mar. Pollut. Bull, 58 (2009) 818-826.
- [18] G. Centineo, E.B. Gonzalez, A. Sanz-Medel, *Multielemental speciation analysis of organometallic compounds of mercury, lead and tin in natural water samples by headspace-solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 1034 (2004) 191-197.
- [19] S. Diez, S. Lacorte, P. Viana, D. Barcelo, J.M. Bayona, *Survey of organotin compounds in rivers and coastal environments in Portugal 1999-2000*, Environmental Pollution, 136 (2005) 525-536.
- [20] N. Salgueiro-Gonzalez, I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. Lopez-Mahia, D. Prada-Rodríguez, *Membrane assisted solvent extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry applied to the analysis of alkylphenols in water samples*, J. Chromatogr. A, 1281 (2013) 46-53.
- [21] M.A. Blackburn, S.J. Kirby, M.J. Waldock, *Concentrations of alkylphenol polyethoxylates entering UK estuaries*, Mar. Pollut. Bull., 38 (1999) 109-118.

- [22] B. Chen, B.X. Mai, J.C. Duan, X.J. Luo, Q.S. Yang, G.Y. Sheng, J.M. Fu, *Concentrations of alkylphenols in sediments from the Pearl River estuary and South China Sea, South China*, Mar. Pollut. Bull., 50 (2005) 993-997.