

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Gradu Amaierako Lana
Kimikako Gradua

Kutsatzaile organikoen analisia muskuluetan

Egilea: Amaia Igartua Rodriguez
Zuzendaria: Nestor Etxebarria
Zuzendarikidea: Haizea Ziarrusta

© 2016, Amaia Igartua Rodriguez

Aurkibidea

1.SARRERA	1
1.1 Kutsatzaile organikoen presentzia ingurumenean.....	1
1.2 Muskuluak biomarkatzaile moduan.....	5
1.2.1 Moluskuetan aurkitzen diren konposatu organikoak determinatzeko metodo analitikoak.....	5
1.2.2 Fase solidoko matrize dispersioa (MSPD) moluskuetan aplikatuta	7
1.2.3 GC-MS analisia	8
2.HELBURUAK	9
3. PROZEDURA ESPERIMENTALA.....	9
3.1 Erreaktiboak eta materiala	9
3.2 Materialaren garbiketa.....	15
3.3 Laginak eta aurretratamendua.....	16
3.4 MSPD erauzketa eta garbiketa - GC/MS analisia.....	17
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA.....	19
4.1 Berreskurapenak eta errepikakortasuna.	19
4.2. Kalibrazio tarteak eta detekzio mugak.....	21
4.3. Nikaragua eta Kolonbiako laginen analisia.....	22
4.4 Kantauri itsasoko laginen analisia.....	28
5. ONDORIOAK.....	33
6. BIBLIOGRAFIA.....	34

1.SARRERA

1.1 Kutsatzaile organikoen presentzia ingurumenean.

Iturri antropogenikoa duten kutsatzaile organikoak maiz detektatzen dira ur ekosistemetan, hauen erabilera industrializatua dela eta. Hala ere, nahiko mugaturik dago kutsatzaile horiek biotan duten eraginari buruzko ezaguera. Hutsune hori betetzeko, gaur egun gero eta garrantzi handiagoa ematen zaio hainbat kutsatzailearen analisiari, bai ingurumeneko uretan, bai itsaskia bezalako uretako organismo bizidunetan ere. Azken hauek bi arrazoiengatik ari dira nabarmentzen ikerketa toxikologikoetan: alde batetik, bioindikatzailer moduan erabiltzeko interesgarri bihurtzen dituzten ezaugarriak dituztenez, kutsatzaileen efektuak aztertzeko eta kosta inguruetakoko monotorizaziorako eraili daitezke¹; beste alde batetik, aipatzekoa da itsaskiak dituen nutrizio onurak; proteinak, mineralak, funtsezko elementuak, bitaminak eta oinarritzko gantz-azidoak. Hala eta guztiz ere, jakina da itsaskiak hainbat kutsatzaile metatzeko gai dela, metal toxikoak eta kutsatzaile organiko iraunkorrak (POP, Persistent Organic Pollutants), adibidez².

Guzti honek gizartearen kezka sortzen duenez, Europar Batasunak (EB) hainbat arau jarri ditu indarrean substantzia horien erabilera jasangarria sustatzeko. Alde batetik, WFD-ak (European Water Framework Directive), EB-ko ur arroen ingurumen kalitatea bermatzeko proiektu bat indarrean jarri du, zeinek partaide guztiak neurri espezifiko batzuk hartzera behartzen ditu, kalitateko irizpideak eusteko eta hobetzeko [2000/60/EC]. Bestalde, uretan aurkitzen diren lehentasunezko substantziak (PS, Priority Substances) kontrolatzeko, sedimentuak eta biota erabiltzea sustatzen du [2008/105/EC]. Partaideek ziurtatu behar dute denboratarte luzeetan egiten diren analisiek ez dutela ez biotan, ez sedimentuetan kutsaduraren handipenik erakusten.

Haien toxizitatea dela eta, kutsatzaile organiko iraunkorrekiko (POPs) interesa asko handitu da azken denboraldian. Haien artean, polikloratutako bifeniloak (PCB), hidrokarburo poliaromatikoak (PAH) eta polibromatutako difenil eterrak aurkitzen

dira, besteak beste. Kutsatzaile horiek hainbat iturrietatik hel daitezke ingurugirora, hala nola, isuri industrialetatik, hauspeatze atmosferikotik edota etxebizitzetatik³. POP-ek inguruko tenperaturaren gas egoerara pasatzeko joera izaten dute, beraz, zoruetatik, landetatik eta uretatik lurrunkortu egiten dira eta, horien erreaktibotasun baxua dela eta, atmosferan zehar erraz hedatzen dira. Hau esanda, kontuan hartu behar da substantzia horiek biometagarriak eta toxikoak (mutagenikoak, kartzinogenikoak eta teratogenikoak) direla⁴.

Kutsatzaile organiko iraunkorren artean, musketa poliziklikoak aurkitzen ditugu. Beste batzuen artean, zaintza pertsonaleko produktuetan (PCPs, personal care products) gehitzen dira. Gizakiak egunero erabiltzen dituen produktuak dira PCP-ak (kosmetikoak, xaboiak, detergenteak, lozioak, janarietan ere aurki litezke), eta uneoro isurbideetatik jariatzen egiten dira ingurugirora. Lurrinak dira batez ere PCP-en osagai nagusiak, sintetikoak izaten dira, hala nola, musketa sintetikoak. Haien artean, musketa poliziklikoak, makroziklikoak, aziklikoak eta nitro musketak aurki ditzakegu, baina gaur egun, honako hauek erabiltzen dira gehien: galaxolide (HHCB), tonalide (AHTN), xileno musketa (MX) eta ketona musketa (MK)⁵. Konposatu horien erabilera asko hedatu da azken urteetan, batez ere AHTN eta HHCB konposatuena⁶. Nahiz eta konposatu horiek zaintza pertsonaleko produktuetan mugarik gabe erabiltzen diren, musketa horiek iraunkorrak dira, izakietan metatu daitezke eta hainbat hormonaren aktibitatea inhibitzen dutela egiaztatu da hainbat ikerketetan⁷.

Polikloratutako bifeniloak (PCB) dira kontrolatu behar diren beste konposatu organiko batzuk. Transformadoreentzako eta kondentsadoreentzako hozgarrien industrian, jariakin hidrauliko gisa eta margoen gehigarri moduan erabiltzen dira⁸. Garrantzi handia eman zaie, haien iraunkortasuna, biometaketarako gaitasuna, distantzia handietan zehar hedatzeko gaitasuna eta toxizitatea dela eta². Nahiz eta PCB gehienak 1970. urtean debekatuak izan, detektatuak izan dira oraindik uretan, airean, arrainetan elikagaietan eta gizakietan. Izan ere, animalietan minbizia eragin dezakeela egiaztatu da, bai eta minbiziarekin zerikusia ez duten beste efektu batzuk ere eragiten dituela, hala nola, hainbat gaitz sistema-immunologikoan, ugaltze-

sisteman, nerbio-sisteman eta sistema-endokrinoan. Bestalde, gizakiengan egindako hainbat ikerketak erakutsi dute, konposatu horiek kartzinogenoak direla⁹.

PAH-ak ere kontuan hartu beharreko kutsatzaile organiko iraunkorrak dira. Sortzen dira ikatza, gasolioa, egurra eta landaretza bezalako material organikoen konbustio osoa ematen ez denean. Hala ere, prozesu naturaletan ere sortzen dira, hala nola, sumendi erupzioetan eta baso suteetan. Are gehiago, jatorri geokimikoa izan lezakete, pirolisi prozesuetan eratzen baita. Prozesu hori sedimentuak temperatura altuen eraginpean jartzean datza, eta prozesuan zehar hainbat konposatu kimiko askatzen dira, horien atean hidrokarbuo poliaromatikoak¹⁰. PAH-ak, bi eraztun aromatiko edo gehiagoz osatuta egonik, nahiko disolbaezinak dira uretan. Haien lipofilikotasuna dela eta, gantzetan edota materia organikoan biometatzeko joera izaten dute eta erresistentzia handia erakusten dute, nahiz eta ingurugiroan kontzentrazio baxuetan aurkitu¹¹. Bestalde, propietate mutagenikoak eta kartzinogenikoak dituzte; hori dela eta, Europar Batzordeak jakietan baimendutako kontzentrazio maximoak ezarri ditu azken urteotan¹².

Nekazaritza dugu beste kutsadura-iturri garrantzitsua, pestizidak sarri erabiltzen baitira. Organokloratutako pestizidak (OPC) asko erabiltzen dira intsektizidetan jakien kalitatea eta ugaritasuna handitzeko¹³. Izan ere, OPC-ak kutsatzaile organiko iraunkorrak dira, eta egonkortasun kimiko eta biologikoa dute. Lipofilikoak izateak (oktanol-ur partizio koefiziente K_{ow} handia) kate trofikoan zehar biometaketa eragiten du; hau da, kate trofikoan gora, OPC kontzentrazio handiagoak aurkituko ditugu. Nahiz eta pestizida gehienek erabilpena debekatuta dagoen, hainbat herrialdetako ingurumenean aurki litezke, batez ere matrize biologikoetan¹⁴. Kalte fisikoei dagokienez, OPC-ek sistema endokrinoa kaltetu lezakete bai ur-biotan, bai eta gizakiengan ere. Ondorioz, garrantzi handia ematen zaio hauek kontrolatzeari¹³.

Pestizidekin jarraituz, OPC-ei bezala, pestizida organofosforikoei (OPP) ere garrantzi handia eman zaie azken urteetan. Izan ere, pestizida organokloratuak pestizida organofosforikoek ordezkatu dituzte; intsektizida moduan berdin jokatzen dute,

baina iraunkortasun baxuagoa erakusten dute lur- eta ur-ingurumenetan. Hala ere, pestizida horiek askoz toxikoagoak dira beste batzuekin konparatuta, ingurumenean degradazio azkarra emanda ere¹⁵. Intsektizida moduan erabiltzeaz aparte, etxebizitzetan eta industrian oso erabiliak dira, batez ere chlorpyrifos (Chlor) eta chlorfenvinfos (Chlorf) pestizidak. OPP horiek iraunkortasun handia dute beste pestizida organofosforikoekin konparatuta, uretan duten erdibizitza denbora 29-74 egun tartean egoten baita. Horrek mesede egiten dio, uretan aurki litekeen pestiziden kontzentrazioa handitzeari. Lipofilikoak ere ba-direnez, biotan metatzeko erraztasuna handia izaten dute. Hori dela eta, pestizida mota horiek lehentasunezko substantziatzat jo ditu WFD-k ur-ekosistemak babesteko helburuarekin [2008/105/EC]. Betalde, garrantzi handia eman zaio OPP-en toxizitateari, gaitz neurologikoak sortzera hel bailitezke^{15,16}.

Azken garaiotan, interes handia jarri da polibromatutako difenil eterretan (PBDE), sutearekiko erresistentzia erakusten duten bromatutako konposatuetatik (BFR) haiek erabiltzen baitira gehien. Produktu mota askotan erabiltzen dira konposatu horiek; hala nola, eraikuntza materialetan, elektronikan, altzarietan, ibilgailuetan, plastikoetan eta abar. Aditibo moduan erabiltzen direnez, konposatu horiek errazki aska litezke produkzio- eta birziklatze-prozesuetan, besteak beste. Hori dela eta, ingurumenera lixibiatzen dira eta, animalia eta gizakiengana heltzen dira uraren, janaren eta hautsaren bidez. Nahiz eta PBDE-en toxizitatea baxua izan, hainbat murrizketa eta erregulazio ezarri dira, haien iraunkortasun altua eta biometaketarako gaitasuna direla eta¹⁷. Izan ere, biotan aurkitzen dira PBDE kontzentrazio handienak; arrainen, moluskuen eta ugaztun itsastarren ehun koipetsuetan, besteak beste¹⁸. Biotan aurkitzeaz aparte, lurzoruetan eta giza ehunetan aurkituak izan dira. Distribuzio zabal horren ondorioz, garrantzi handia eman zaie PBDE-ek eragin litzaketen osasun arazoei; ondorioz, beharrezkoa da polibromatutako difenil eterrek ingurumenetik deuseztatzea, organismo bizidun guztien ongizatea bermatzeko¹⁹.

1.2 Muskuiluak biomarkatzaile moduan.

Ur-ekosistema organismo askoren bizilekua izanik, garrantzizkoa da kontrol-mekanismoak ezartzea haien babesa ziurtatzeko. Hainbat bibalbo, muskuiluak kasu, ikerketa toxikologikoetan erabiltzen dira kutsatzaileen efektuak aztertzeko, eta kosta inguruetakoa monitorizaziorako. Bibalboen hainbat ezaugarri interesgarri bihurtzen dituzte bioindikatzailerik moduan erabiltzeko: sedentarioak dira, distribuzio geografiko handiarekin, eta haien tasa metabolikoa txikia da kutsatzaileen kasurako; eta, aldi berean, elikadura dela eta (iragazleak), bioakumulatzeko gaitasun handia dute¹. Hala ere, kutsatzaile organikoen biometaketa ez du soilik lipofilitate kimikoak mugatzen; muskuiluen homeostasiak, inguruko pH-ak edota beste prozesu biologiko batzuek (arnasketa, elikadura, etab.) ere eragina izaten dute²⁰. Ugalketa zikloetan, adibidez, biometatzeko gaitasuna ezberdina izango da urtaroetan zehar. Izan ere, gantz azidoen eta ugalketa prozesuen artean erlazioa dagoela egiaztatu da hainbat ikerketetan. Hau da, muskuiluak metatzen duen gantz kopurua ugalketa zikloekin erlazionatuta dagoela ikusi da: gametogenesisian lipidoak metatu egiten dira, nutrizioa nabarmena denean batez ere eta lipido horiek askatu egiten dira errunaldian¹. Kutsatzaile organikoen lipofilitatea dela eta, lipidoekin batera kutsatzaileak metatu egingo dituzte muskuiluek.

Bestalde, hainbat ikerketa egin dira kutsatzaileek muskuiluen gainean duten eraginez. Bibalboetan konposatu xenobiotikoek entzimen gainean duten eragina aztertu da. Entzimen artean, glutathione S-transferasa (GST), glutathione peroxidasa (GPx) eta azetil kolinesterasa (AChE) ditugu. Azken horrek, nerbio-bulkada kolinergikoa erregulatzen du, eta zenbait kutsatzaileen aurrean, entzimaren aktibitatea murriztu egiten da eta nerbio sistema kaltetu²¹.

1.2.1 Moluskuetan aurkitzen diren konposatu organikoak determinatzeko metodo analitikoak.

Aurretik esan den moduan, gaur egun garrantzizkoa da ingurumenean ditugun kutsatzaileen kontzentrazioak determinatzea, haien toxizitateak ekar litzakeen arriskuak direla eta. Ingurumeneko laginetako kutsatzaile organiko iraunkorrak

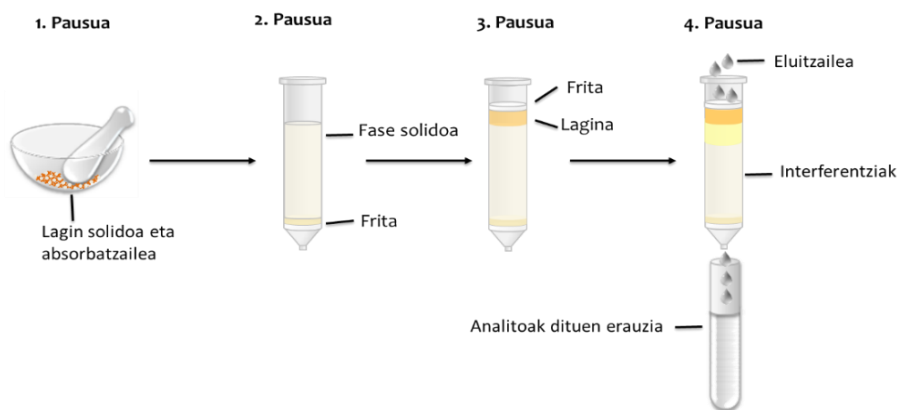
zehazteko hainbat pausu jarraitu ohi dira; lagin biltzea, laginaren tratamendua, konposatuak banatzea eta detektatzea, identifikazioa, kuantifikazioa eta datuak eskuratzea. Historikoki, laginen aurretratamendua izan da pausurik garrantzitsuen moluskuak bezalako lagin konplexuak aztertzeke. Aurretratamenduaren urratsean interferentzien eragina saihestu behar da, aurrekontzentratu edo diluitu egiten dira laginak eta gainera, determinazio metodoari dagokion egoera fisikoa eta kimikoa kontuan hartu behar da. Beraz, metodo analitikoaren urrats luzeenak eta erroreen iturri garrantzitsuenak biltzen dira aurretratamenduan.

Moluskuetan, erauzketa metodo ugari aplikatu izan dira kostako ingurumenaren biomotorizazioa egiteko helburuarekin; Soxhlet erauzketa, ultrasoinu bidezko erauzketa, jariakin superkritiko bidezko erauzketa, mikrouhin bidezko erauzketa eta ultrasoinu fokatuko solido-likido erauzketa, besteak beste²⁵.

Asko erabiltzen diren metodoak, MSPD eta QuEChERS dira, zeinetan bolumen kantitate txikiak erabiltzen dira eta azkarrak diren. MSPD metodoa 1989. urtean erabili zen lehen aldiz, hainbat konposatu organiko ingurugiroko matrizeetatik erauzteko helburuarekin. Berreskurapen onak azaldu izan ditu, disolbatzaile kantitate baxuak erabilita ere. QuEChERS erauzketa metodoa 2003. urtean hasi zen garatzen, matrize konplexuetako pestizidak determinatzeko. Azkarra, erraza, merkea, eraginkorra, erresistentea eta segurua (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) delako hartzen du izen hori metodoak. Bi metodoak konparatzen baditugu, hainbat ikerketatan QuEChERS metodoan detekzio muga baxuagoak lortzen direla ikusi da, bai eta azkarragoa dela ere. Hala ere, MSPD-ak masa kantitate baxuagoak behar izaten ditu, eta hori ingurumenari lagungarri suerta lekiok; gainera, erauzketa eta garbiketa urrats bakarrean ematen da. Orokorrean, bi metodoak erauzketa-metodo sendoak dira pestiziden erauzketa aurrera eramateko, errepikakortasun eta detekzio muga onak agertzen baitituzte²⁶.

1.2.2 Fase solidoko matrize dispertsioa (MSPD) moluskuetan aplikatuta

MSPD patentatutako metodoa da, eta 1989-an erabiltzen hasi zen lagin solidoak tratatzeko helburuarekin. Erauzketa metodo hori, matrizearen dispertsioaren bidezko analitoak bakantzean datza²⁷. MSPD-a beste metodo klasikoago batzuen alternatiba gisa hartzen da, batez ere lagin solidoen tratamenduan. Metodo sinplea da, eta lagin kantitate txikietan erabiltzen da; gainera, denbora gutxi behar izaten da erauzketan, disolbatzaile kantitate txikiak erabiltzen dira beste metodo batzuekin alderatuta, eta ez du ekipamenduaren mantentze handirik eskatzen. Hala ere, alde txarrak ere baditu; alde batetik, prozedura nahiko trinkoa izaten da, lagina ondo birrinduta zutabean paketatu behar baita erauzketa-prozesua hasi baino lehen; bestetik, MSPD-aren selektibitatea absorbatzailearen eta eluitzailearen izaeraren mende dago. Orokorrean, alderantzizko-faseko materialak erabiltzen dira absorbatzaile moduan: C₈ eta C₁₈ silizea, eta maiztasun txikiagoz, Florisil. Animalia laginen kasurako, C₁₈ silizea erabiltzen da batez ere. Eluziorako erabiltzen den disolbatzailea ere oso garrantzitsua izaten da; izan ere, analitoak kuantitatiboki desorbatu behar dira interferentziak zutabean erretentitzen diren bitartean²².



1. Irudia: MSPD erauzketaren pausua.

Fase solidoko matrize-dispertsioa erauzketan lagina nahastu egiten da homogeneoki absorbatzaile batekin (silizea, Florisil). Hartara, laginaren dispertsio egokia lortzen da. Nahastea zutabe batera pasatzen da; bertan jadanik garbiketarako fasea edo fase solidoa (silizea) izango dugu. Ondoren, analitoak dagokien disolbatzailearekin eluitu egiten dira, interferentziak zutabean gelditzen

diren bitartean. Azkenik, beste garbiketa prozesu bat egiten da, edo bestela zuzenean analizatzen da erauzia²². Laburbilduz, helburu nagusia analitoak kuantitatiboki berreskuratzea da, ahalik eta interferentzia gutxien eluituz. Hori dela eta, MSPD teknikaren bidez muskuiluetan aurkitzen diren POP-en aldi bereko kuantifikazioa burutu daiteke²⁵.

1.2.3 GC-MS analisia

Analitoen banatzea eta detekzioa aurrera eramateko, gas kromatografia (GC) oso erabilia izaten da; masa espektrometroaren moduko sentikortasun handiko detektagailu batera akoplatuta²². Teknika kromatografikoen sentikortasunean egin diren hobekuntzek errazten dituzte kutsatzaile organikoak detektatzea eta kuantifikatzea. Nahiz eta GC-aren sentikortasuna eta selektibitatea ona izan, analisia egitean, kontuan hartu beharreko faktoreak dira prozesuan zehar galtzen diren analitoak eta zarata^{23,24}.

Ur-ingurumeneko kutsatzaile organikoen kontzentrazioa baxua izateak, zaildu egiten du haien detekzioa eta kuantifikazioa. Hau kontuan izanik, konposatu lipofilikoen determinazioan, banatze eta detekzio pausuak aurrera eramateko, gas kromatografia (GC) oso erabilia izaten da, masa espektrometroa bezalako sentikortasun handiko detektagailu batera akoplatuta dagoelarik^{22,28}. Izan ere, masa-espektrometriak detekzio ona bermatzen du, haren selektibitatea dela eta. Horregatik, GC-MS teknika analitikoa erabiltzen da gehien pestizidak analizatzeko²⁹. Dena den, analisisan sentikortasuna eta selektibitatea ona izateaz gain, prozesuan zehar galdutako analitoak eta zarata ere kontuan hartu beharreko faktoreak dira analisia egiterako orduan^{23,24}. Ondorioz, gas-kromatografia/tadem masa-espektrometria teknika analitikoak, GC-MS ordezkatzeko hasi da ikerketa askotan. Izan ere, GC-MS/MS teknikak selektibitate eta sentikortasun handiagoa erakusten du GC-MS-ak baino. Tandem MS erabiltzeak, interferentzien seinaleak murriztu egiten ditu, bai eta matrize-efektua ere; eta aldi berean seinale/zarata (S/Z) ratioa handitu egiten du. Hori dela eta, azken urteotan asko erabili izan da ingurumeneko laginetako kutsatzaile organikoen kuantifikazioan³⁰.

2. HELBURUAK

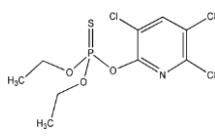
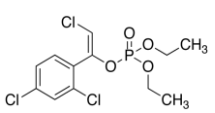
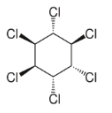
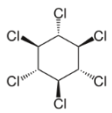
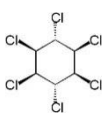
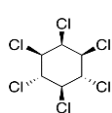
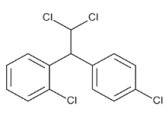
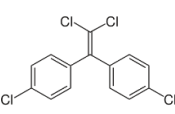
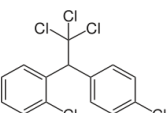
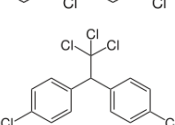
Lan honetan Nikaraguako, Kolonbiako eta Kantauri itsasoko muskuiluen metatzen diren hainbat konposatu organikoen (hidrokarburo poliaromatikoak, difenil eter polibromatuak, musketak, konposatu organofosforikoak...) analisisia egin da, MPSD erauzketa metodoa erabiliz. Era berean, hainbat urtaroretan zehar hartutako laginen neurketak haien artean alderatu dira, kontzentrazioen aldakuntza aztertzeko.

3. PROZEDURA ESPERIMENTALA

3.1 Erreaktiboak eta materiala

PCB Mix-3 (CB 28, CB 52, CB 101, CB 118, CB 138 CB 153 eta CB 180) nahastea Dr. Ehrenstorfer etxeak (Augsburg, Alemania) hornitu zuen. Beste aldetik, CB 52 estandarra Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, AEB)-tik eskuratu zen. Bromodifenil eterrak, Lake Michigan Study mix (BDE-LMS, BDE 28, BDE 47, BDE 66, BDE 85, BDE 99, BDE 100, BDE 138, BDE153 eta BDE 154) Isostandards Materials etxetik (Madrid, Espainia) eskuratu ziren eta, BDE100, ordea, Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) -tik. SS TCL PAH Mix, EPA-ren lehentasunezko PAH-ak dituen nahastea, Supelco (Walton-on-Thames, EB)-tik eskuratu ziren. Trazagarri gisa Dr. Ehrenstorfer etxeko deuteratuen nahaste bat erabili zen zeinak 5 PAH deuteratu dituen ($[^2\text{H}_8]$ -naftaleno, $[^2\text{H}_{10}]$ -azenaftaleno, $[^2\text{H}_{10}]$ -fenantreno, $[^2\text{H}_{12}]$ -kriseno eta $[^2\text{H}_{12}]$ -perileno). LGC Standards GmbH (Wesel, Germany)-tik AHTN eta HHCB musketa poliziklikoak eskuratu ziren. Bestalde, $[^2\text{H}_{15}]$ xileno musketa konposatua Dr. Ehrenstorfer GmbH-tik (Augsburg, Alemania) erosi ziren. Lau OPC-ak (o,p'-difenildiklorodikloroetanoa, p,p'-difenildiklorodikloroetilenoa, o,p'-difenildiklorotrikloroetanoa, p,p'-difenildiklorotrikloroetanoa) eta lau HCH isomeroak Dr. Ehrenstorfer GmbH-k hornituak ziren. OPP-ak, chlorpyrifos eta chlorfenviphos, bai eta $[^2\text{H}_8]$ -1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-klorofenil)etano Sigma-Aldrich-etik eskuratu ziren. Azkenik, $[^2\text{H}_{66}]$ -n-dotriakontane eta $[^2\text{H}_{46}]$ -n-dokosane konposatuak, CDS Isotopes Inc etxetik (Sainte-Foy-La-Grande, Frantzia) hartu ziren.

1.Taula: Analitoen eta deuteratutako trazagarrien datuak: egitura kimika, log K_{ow}, purutasuna eta identifikazio eta konfirmazio seinaleak SIM detekzioan.

Konposatua	Egitura Kimikoa	Log K _{ow}	Purutasuna (%)	SIM
				Identifikazioa/ konfirmazioa
Konposatu organofosforikoak				
Chlorpyriphos, Chlor O,O-dietil O-(3,5,6-trikloro-piridin-2-il) fosforotioatoa		4.96	99.0	199/314
Chlorfenvinphos, Chlorf O,O-dietil O-(2-kloro-1-(2', 4'-diklorofenil)binil) fosfatoa		3.81	97.3	267/269
Organokloro pestizidak				
α -HCH α-hexakloroziklohexanoa		4.26	98	181/183
β -HCH β-hexakloroziklohexanoa		3.68	100	181/183
γ -HCH γ-hexakloroziklohexanoa		4.26	98.6	181/183
δ -HCH δ-hexakloroziklohexanoa		3.68	99	181/183
2,4'-DDD o,p' -difenildikloro-dikloroetano		5.87	99.5	235/237
4,4'-DDE p,p' -difenildikloro-dikloroetileno		6.02	99.7	246/248
2,4'-DDT o,p' -difenildikloro-trikloroetano		6.79	99.5	235/237
4,4'-DDT p,p' -difenildikloro-trikloroetano		6.79	99.0	235/237

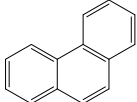
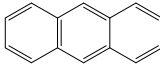
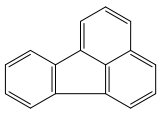
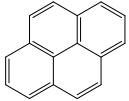
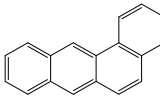
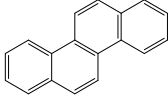
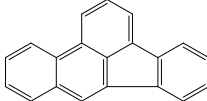
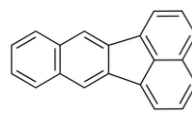
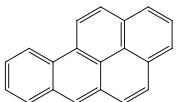
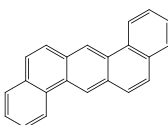
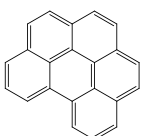
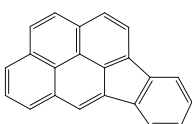
1. Taula: Analitoen eta deuteratutako trazagarrien datuak: egitura kimika, log K_{ow}, purutasuna eta identifikazio eta konfirmazio seinaleak SIM detekzioan. (Jarraipena)

Konposatua	Egitura kimikoa	Log K _{ow}	Purutasuna (%)	SIM
				Identifikazioa/Konfirmazioa
Musketa poliziklikoak				
HHCB, galaxolida				
1,3,4,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilziklopenta-(γ)-2-benzopiranoa		5.90	53.5*	243/258
AHTN, tonalida				
7-azetil-1,1,3,4,4,6-hexametil-1,2,3,4-tetrahidronaftalenoa		5.70	97.9	243/258
Polychlorinated biphenyls				
CB 28 2,4,4'-Triklorobifenil		5.69	99.0	256/186
CB 52 2,2',5,5'-Tetraklorobifenil		6.09	99.0	220/292
CB 101 2,2',4,5,5'-Pentaklorobifenil		7.07	99.0	326/256
CB 118 2,3',4,4',5- Pentaklorobifenil		7.42	99.5	326/256
CB 138 2,2',3,4,4',5'-Hexaklorobifenil		7.44	99.5	360/290
CB 153 2,2',4,4',5,5'-Hexaklorobifenil		7.28	99.5	360/290
CB 180 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaklorobifenil		7.37	99.5	394

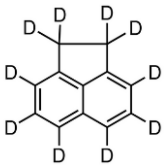
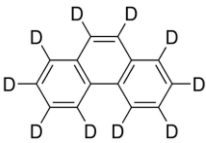
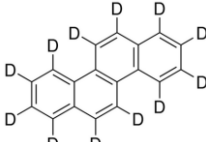
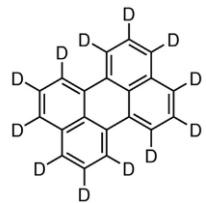
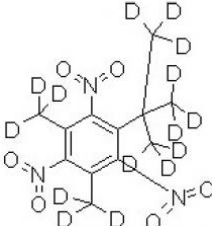
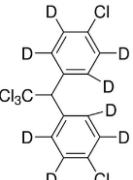
1. Taula: Analitoen eta deuteratutako trazagarrien datuak: egitura kimika, log K_{ow}, purutasuna eta identifikazio eta konfirmazio seinaleak SIM detekzioan. (Jarraipena)

Konposatua	Egitura kimikoa	Log K _{ow}	Purutasuna (%)	SIM
				Identifikazioa/Konfirmazioa
Difenil eter polibromatuak				
BDE 28 2,4,4'- tribromodifenil eterra		5.88	97.9	406/408
BDE 47 2,2',4,4'- tetrabromodifenil eterra		6.77	100	486/484
BDE 66 2,3',4,4'- tetrabromodifenil eterra		6.77	97.0	486/484
BDE 100 2,2',4,4',5'- pentabromodifenil eterra		8.03	97.3	404/564
BDE 99 2,2',3,4,4'- pentabromodifenil eterra		8.19	98.5	404/564
BDE 85 2,2',4,4',6'- pentabromodifenil eterra		8.02	100	404/564
BDE 154 2,2',4,4',5,6'- hexabromodifenil eterra		8.83	97.0	484/644
BDE 153 2,2',4,4',5,5'- hexabromodifenil eterra		8.98	99.3	484/644
Hidrokarbuo polizikliko aromatikoak				
Acy Azenaftilenoa		3.94	99.9	152/153
Ace Azenaftenoa		3.92	99.9	153/154
Flu Fluorenoa		4.18	98.5	165/166

1.Taula: Analitoen eta deuteratutako trazagarrien datuak: egitura kimika, log K_{ow}, purutasuna eta identifikazio eta konfirmazio seinaleak SIM detekzioan.(Jarraipena)

Konposatua	Egitura kimikoa	Log K _{ow}	Purutasuna(%)	SIM
				Identifikazioa/Konfirmazioa
Phe Fenantrenoa		4.46	99.1	178/179
Ant Antrazenoa		4.45	99.5	178/179
Flr Fluorantenoa		5.16	99.5	202/203
Pyr Pirenoa		4.88	97.5	202/203
B[a]A Bentzo[a]antrazenoa		5.76	99.9	228/229
Chr Krisenoa		5.81	98.4	228/229
B[b]F Bentzo[b]fluorantenoa		5.78	98.1	252/253
B[k]F Bentzo[k]fluorantenoa		6.20	99.9	252/253
B[a]P Bentzo[a]pirenoa		5.99	99.9	252/253
D[ah]A Dibentzo[a,h]antrazenoa		6.54	99.9	278/277
B[ghi]P Bentzo[g,h,i]perilenoa		6.70	99.6	276/277
Ind Indeno[1,2,3-cd]pirenoa		6.76	99.9	276/277

1. Taula: Analitoen eta deuteratutako trazagarrien datuak: egitura kimika, log K_{ow}, purutasuna eta identifikazio eta konfirmazio seinaleak SIM detekzioan. (Jarraipena)

Konposatua	Egitura kimikoa	Log K _{ow}	Purutasuna(%)	SIM
				Identifikazioa/Konfirmazioa
Isotopically labelled compounds				
[² H ₁₀]-Ace [² H ₁₀]-Azenaftenoa		-	98	164
[² H ₁₀]-Phe [² H ₁₀]-Fenantrenoa		-	98	188
[² H ₁₀]-Chr [² H ₁₀]-Krisenoa		-	98	243
[² H ₁₂]-Per [² H ₁₂]-Perilenoa		-	98	264
[² H ₁₅]-MX [² H ₁₅]-Xileno musketa		-	100	295/313
[² H ₈]-4,4'-DDT 1,1,1-Trikloro-2,2-bis(4-klorofenil)etanoa-d8		-	98	243
[² H ₄₆]-n-dokosanoa	CD ₃ (CD ₂) ₂₀ CD ₃	-	98	66
[² H ₆₆]-n-dotriakontanoa	CD ₃ (CD ₂) ₃₀ CD ₃	-	98	66

*Galaxolidak (HHCb) %25 dietil ftalatoa dauka, gutxi gora behera.

Banakako stock disoluzioak prestatu ziren solido bakoitzetik, $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ kontzentziodunak. Horiek 2-propanoletan (HPLC-grade, %99.8, LabScan, Dublin, Irlanda) prestatu ziren. Disoluzioak, anbarrezko bialeetan gorde ziren -20°C -tan. Hilero $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ -eko disoluzioak prestatzen ziren 2-propanolean eta esperimentazioaren araberako diluzioak egiten ziren, behar zirenez gero.

n-hexano (%95) eta diklorometano (DCM;%99.8) disolbatzaileak LabScan-ek hornituak ziren.

Beirazko xiringak (10 mL edukierakoak) Supelcotik (Bellefonte, PA, USA) eta Rutherford Vintage-tik (Ruthe, Portugal) hartu ziren, eta polipropilenoazko fritak Supelco-tik.

Dispertsio eta erauzketa prozesuetarako, Florisil eta silizea (high purity grade, 70-230 mesh) erabili ziren, Sigma-Aldrich-etik eskuratuta. Silika 130°C -tan aktibatzen zen gau osoan zehar.

Telstar Instrument-en (Sant Cugat del Vallès, Barcelona, Espainia) Cryodos-50 liofilizatzailea erabili zen muskuiluen liofilizaziorako. Erauzitako laginak lurruntzeko Turbovap LV Evaporator (Zymark, Hopkinton, MA, USA) erabili zen 15°C -tan, N_2 (%99.999, Messer, Vilaseca, Espainia) fluxu arin bat erabilita.

3.2 Materialaren garbiketa

Erabilitako tresneria ur destilatuarekin ($<0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Millipore, Billerica, MA, EB) garbitzen zen, garbigarririk erabili gabe, laginak ez kutsatzeko. Bestalde, materiala azetona garbiaz ultrasoinu bainuan (Q.P., Panreac Química, Espainia) murgiltzen ziren 15 minutuz, eta azkenik ur destilatuan pasatzen zen. Beirazko material labean sikatzen zen 100°C -tan.

3.3 Laginak eta aurretratamendua

Laginaren aurretratamenduan, muskuilu bakoitza (*Mytilus galloprovincialis*, *Crassostrea rizophorae*, *Isognomon radiates*, *Polymesoda solida*, *Mytella charruana* *Anadara tuberculosa* eta *Anadara grandis*) disezcionatu egin ziren bisturi garbi batekin, alde biguna eta oskola bananduz. 20 muskuilutako multzoetan egiten ziren disezkoa, homogeneizazioa eta liofilizazioa (Cryodos 50 liofilizatailean). Lagin horiek, anbarrezko beirazko botiletan gordetzen ziren -20°C-tan analisisia egin arte.

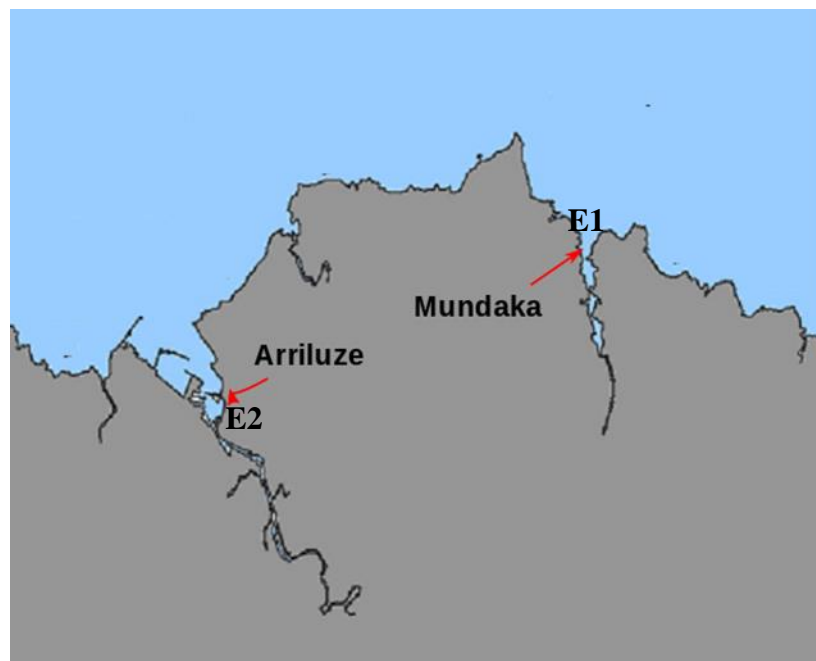
Erauzketaren berreskurapena jakiteko arrain-haztegiko muskuilu liofilizatuak erabili ziren (bertako merkatutik hartuta). Bestalde, zuri prozeduralak tratatu ziren detekzio mugak neurtzeko. Hauek jasandako MSPD tratamendua laginek jazotakoaren berdina izan zen, baina laginik gehitu gabe.

Laginak Kolonbian eta Nikaraguan hartu ziren 2012 -ko urrian eta 2013 -ko martxoan (laginketa puntuak 2. irudian ikus daitezke). Bestalde, Kantauri itsasoan hainbat laginketa egin ziren 2009, 2010, 2011, 2012 eta 2013 urteetan zehar (laginketa puntuak 3. irudian ikus daitezke). Cartagena de Indias -en (Kolonbia) ostra laginak (*Crassostrea rizophorae*) eta muskuilu laginak (*Mytella Charruana*) hartu ziren hiru laginketa puntutan: Contemar (S1), Ecopetrol (S2) eta Baruko Corales de Rosario Parke Naturalean (S3). Santa Martan (Kolonbia) bi ostra espezie ezberdin (*Crassostrea rizophorae* eta *Isognomon radiates*) hartu ziren bi laginketa puntu ezberdinetatik: Taganga (S4) eta Marina (S5). Oraindik Karibeko kostaldean, Bluefields (Nikaragua) zonaldean espezie ezberdinak jaso ziren hiru laginketa puntutan: ostrak (*Crassostrea rizophorae*) Punta de Lora-n (S6) eta Half Cay-n (S7) eta txirlak (*Polymesoda solida*) Punta Masaya-n (S8). Laguna de Perlas-en (Karibeko itsasoa, Nikaragua), (S9) hiru molusku espezie ezberdin hartu ziren: ostrak (*Crassostrea rizophorae*), txirlak (*Polymesoda solida*) eta berberetxoak (*Anadara tuberculosa*). Bestetik, Chinandegan (Ozeano Pazifikoa, Nikaragua) bi berberetxo espezie (*Anadara grandis* eta *Anadara tuberculosa*) hartu ziren bi laginketa puntu ezberdinetan: Padre Ramos Parke Naturala (S10) eta Puerto Corinto (S11).



2. Irdia: Laginketa guneen kokalekua Nikaraguan eta Kolonbian: Contemar(S1), Ecopetrol(S2), Baru (S3), Taganga (S4), Marina (S5), Punta de Lora (S6), Half Cay (S7), Punta Masaya (S8), Laguna de Perlas (S9), Padre Ramos (S10) eta Puerto Corinto (S11).

Kantauri itsasoari dagokionez, muskuiluak (*Mytilus galloprovincialis*) hartu ziren bi laginketa guneean: Mundaka (E1) eta Arriluze (E2).



3. Irdia: Laginketa guneen kokalekua Kantauri Itsasoan: Mundaka (E1) eta Arriluze (E2).

3.4 MSPD erauzketa eta garbiketa - GC/MS analisia

Erauzketa eta analisia egiteko aurretiaz garatutako metodo analitikoa erabili zen.

MSPD erauzketan, 0.3 g muskuilu liofilizatu eta 0.3 g Florisil dispertsatzailea nahastu egiten ziren 2 minutuz beirazko mortairuan, homogeneousazio osoa lortzeko. 10mL-

ko beirazko xiringa, hondoan polietilenoazko frita zuela, bete egiten zen ondorengo ordenari jarraituz: 4.6 g silize aktibatua eta ondoren muskuilu- eta Florisil-nahastea. Nahasteari, 35 μL trazagarri deuteratuak gehitzen zitzaizkion $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ kontzentrazioan, eta bigarren frita gainean jartzen zen. Behin xiringa prest zegoela, analitoak 25 mL DCM-tan eluitzen ziren eta lortutako erauzia Turbovap LV Evaporator-aren bidez lurrundu egiten zen guztiz, N_2 fluxu arin bat erabiliz. Analitoak 140 μL n-hexanotan berdisolbatzen ziren. Erauzia GC-MS-an analizatzen zen.

MSPD-tik lortutako erauziak Agilent 7890A gas kromatografoan analizatu ziren, zeinek masa espektrometroa akoplatua zuen, Agilent 7683 autosampler-a erabilita (Agilent Technologies). 2 μL erauzi injektatzen ziren splitless (1.5 min) erabilita, 300°C -tan eta Agilent HP-ms (30m x 0.25mm, 0.25 μm) zutabean. Gas garraiatzaile moduan hidrogenoa (%99.9995, H_2 generatzailea, Clan, Cinel, Italia) erabili zen, $1.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ -eko fluxu konstantepean. 41 analitoak banatzeko erabili zen labeko temperatura programa honako hau izan zen: 60°C (1 minutuz) 140°C -ra heldu arte $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ -eko malda erabiliz, 204°C -ra heldu arte $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ malda erabilita eta azken malda $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ -ekoa 300°C -ra heldu arte. Azken temperatura horretan 10 minutuz mantentzen zen.

Masa-espektrometroan ionizazio iturri moduan talka elektronikoa (EI, Electron Impact) erabili zen 70 eV elektroio energia erabiliz. Interfasearen temperatura 310°C -koa zen, eta ionizazio ganbararen era detektorearen temperaturak 230°C eta 150°C -tan mantendu zen. Neurketak SIM (Selected Ion Monitoring) eran egin ziren, lehenengo ioia kuantifikaziorako erabilita eta bigarrena kualifikazioa egiteko. Datuak eskuratzeko eta, integrazio eta kuantifikazio automatikoa egiteko Chemstation Software-a erabili zen.

4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

4.1 Berreskurapenak eta errepikakortasuna.

Emaitzen zehaztasuna aztertzeko, arrain-haztegiko muskuiluak analitoekin dopatu ziren $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -ko kontzentrazioan. Horiek, laginekin batera, prozesatu eta neurtu izan ziren. Analito bakoitzarekin lortutako emaitzak 2. taulan ageri dira, dagokien trazagarriekin zuzenketa eginda (erabateko berreskurapena), eta zuzenketa egin gabe (berreskurapena).

Taulan ikus daitekeenez, analito askok gehiegizko berreskurapena azaltzen dute. Hori matrize efektuaren ondorioz gertatu dela esan daiteke²⁵. Bestalde, musketak ez dute $[^2\text{H}_{15}]$ -MX trazagarriaren zuzenketarik pairatu, trazagarri horrek sentikortasun baxua erakutsi baitu GC-MS-ean, eta ez du seinalerik eman.

Errepikakortasunari dagokionez, lagin baten bost erreplika egin ziren, eta horiek berdin tratatu eta neurtu ziren. 2. taulan adierazi dira desbideratze erlatiboaren (%DEE) emaitzak. Ikus daitekeenez, hainbat analitoren errepikakortasuna ez da hain hona izan (%DEE > %100), eta horren arrazoia laginen heterogeneotasuna izan daiteke.

2. Taula: Kalkulatutako berreskurapenak eta erabateko berreskurapenak $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -ko kontzentrazioan dopatutako laginetan. MSPD—aren errepikakortasuna GC-MS bidez neurtuta.

Konposatua	Berreskurapenak(%)		Errepikakortasuna (%DEE)
	Berreskurapena	Erabateko berreskurapena	
<i>Difenil eter polibromatuak</i>			
BDE28	29	*	108
BDE47	28	*	150
BDE66	28	*	130
BDE100	36	10 ^d	62
BDE99	31	9 ^d	105
BDE85	43	12 ^d	86
BDE154	31	9 ^d	71
BDE153	28	8 ^d	99

2. Taula: Kalkulatutako berreskurapenak eta erabateko berreskurapenak $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -ko kontzentrazioan dopatutako laginetan. MSPD—aren errepikakortasuna GC-MS bidez neurtuta (Jarraipena).

Konposatua	Berreskurapenak(%)		Errepikakortasuna (%DEE)
	Berreskurapena	Erabateko berreskurapena	
Hidrokarbuo polizikliko aromatikoak			
Acy	6	28 ^a	41
Ace	10	45 ^a	35
Flu	16	72 ^a	22
Phe	55	116 ^b	32
Ant	11	24 ^b	16
Flr	51	*	30
Pyr	34	*	22
Chr	15	*	23
B[b]F+B[k]F	43	13 ^d	14
B[a]P	798	233 ^d	33
Ind	19	41 ^e	68
D[ah]A	16	34 ^e	33
B[ghi]P	110	236 ^e	34
Musketak			
HHCB	472	*	149
AHTN	56	*	22
Bifenilo polikloratuak			
CB28	57	121 ^b	168
CB52	60	127 ^b	58
CB101	64	136 ^b	21
CB118	56	142 ^c	53
CB138	67	174 ^c	68
CB153	65	166 ^c	88
CB180	67	169 ^c	75
Pestizidak			
Chlorpy	3	7 ^b	66
4,4-DDE	68	173 ^c	61
2,4-DDD	74	187 ^c	100
2,4-DDT	65	163 ^c	30
4,4-DDT	42	106 ^c	95
α -HCH	41	88 ^b	61
γ -HCH	25	53 ^b	<DM
β -HCH	30	63 ^b	113
σ -HCH	76	162 ^b	160

*ez da trazagarri bidezko zuzenketarik egin; (a) [$^2\text{H}_{10}$]-Ace-erkin zuzenduta; (b) [$^2\text{H}_{10}$]-Phe-rekin zuzenduta; (c) [$^2\text{H}_8$]-4,4'-DDT-rekin zuzenduta; (d) [$^2\text{H}_{12}$]-Per-ekin zuzenduta; (e) [$^2\text{H}_{46}$]-n-dotriacontane-rekin zuzenduta.

4.2. Kalibratio tartea eta detekzio mugak

Kalibratio zuzenak egin ziren disoluzio estandarrak erabiliz, eta GC-MS-an neurtu ziren. 10 kontzentrazio maila prestatu ziren analito bakoitzarentzat $1.00-1000 \text{ ng.g}^{-1}$ tartean, Clorpyrifos-aren kasuan izan ezik ($10-10000 \text{ ng.g}^{-1}$). Kasu guztietan linearitate ona lortu zen eta korrelazio koefizientea (r^2) $0.974-0.999$ tartean egon zen analito guztien kasuan.

Detekzio muga prozeduralak neurtzeko (DM) zuri prozeduralak neurtu ziren, zeinak MSPD prozedura osoa jasan zuten, baina moluskurik gabe. DM prozeduralak, analito bakoitzaren seinaleen batez-bestekoari desbideratze estandarraren hirukoitza gehitu zitzaion (<http://goldbook.iupac.org/L03540.html>). Lortutako emaitzak 3. taulan ageri dira. Taulan ikus daitekeenez, DM prozeduralen balioak $0.29-87.2 \text{ ng.g}^{-1}$ tartean neurtu dira.

3.Taula:DM prozeduralak (ng.mL^{-1})

Konposatua	Detekzio muga prozedurala	Konposatua	Detekzio muga prozedurala
Hidrokarburo polizikliko aromatikoak		Pestizidak	
Acy	0,3	Chlorpy	22
Ace	15	4,4-DDE	1
Flu	45	2,4-DDD	2
Phe	87	2,4-DDT	3
Ant	2	4,4-DDT	8
Flr	61	α -HCH	3
Pyr	35	γ -HCH	34
Chr	4	β -HCH	20
B[b]F+B[k]F	13	σ -HCH	85
B[a]P	8	Difenil eter polibromatuak	
Ind	3	BDE28	5
D[ah]A	3	BDE47	4
B[ghi]P	18	BDE66	2
Musketa		BDE100	6
HHCB	24	BDE99	26
AHTN	49	BDE85	78
Bifenilo polikloratuak		BDE154	4
CB28	50	BDE153	5
CB52	49		
CB101	21		
CB118	8		
CB138	7		
CB153	7		
CB180	3		

4.3. Nikaragua eta Kolonbiako laginen analisia.

Azaldutako metodoa molusku laginetan aplikatu zen, hainbat espezieetan, zonalde garbi eta kutsatuetatik hartuta. Cartagena de Indias –en (Kolonbia) ostra laginak (*Crassostrea rizophorae*, C.R.) eta muskuilu laginak (*Mytella Charruana*, M.C.) hartu ziren 2013. urteko martxoan, hiru laginketa puntu hauetan: Contemar (S1), Ecopetrol (S2) eta Baruko Corales de Rosario Parke Naturalean (S3). Bestalde, Santa Martan (Kolonbia) bi ostra espezie (*Crassostrea rizophorae*, C.R., eta *Isognomon radiates*, I.R.) hartu ziren 2013-ko martxoan, Tagangan (S4) eta Marinan (S5). Nikaraguari dagokionez, 2012-ko urrian eta 2013-ko martxoan hartu ziren laginak, Bluefields (Karibeko itsasoan), Laguna de Perlas (Karibeko itsasoa) eta Chinandega (Ozeano Barean) zonaldeetako hainbat puntutan. 4. eta 5. tauletan neurtutako analitoen kontzentrazioak agertzen dira hartutako laginetan. Lagin baten kasuan 5 erreplika landu ziren metodoaren errepikakortasuna aztertzeko (emaitzetatik %26-28-ko ziurgabetasuna hedatu zaie analisi guztiei).

Punta Masayan (*Polymesoda solida*, P.S.) izan da analito kontzentrazio altuena behatu den zonaldea. Beste kasu batzuetan ez dira kontzentrazio handiegiak neurtu, batez ere Kolonbian hartu ziren laginen kasurako. Kasu honetan, kontzentrazio altuenak dituzten laginketa puntuak Contecar, Ecopetrol eta Marina izan direla esan daiteke.

PAH-ak izan dira kontzentrazio handiengan eta ugaritasun handiengan neurtu diren analitoak, 118ng.g^{-1} izanik neurtutako kontzentrazio handiena. HHCB eta AHTN-ak ere ugariak izan dira hainbat kasuetan ($0,02\text{-}1231\text{ ng.g}^{-1}$ tartean), batez ere Nikaraguako laginetan. Emaitzetan beha daiteke lagin guztien kasuan analito bat baino gehiago detekzio mugaren azpitik neurtu dela.

4. Taula: Nikaraguako laginetako kontzentrazioak (ng.g⁻¹)

Konposatua	Laginketa puntua/Espeziea					
	Half Cay/C.R.	Padre Ramos/A.T.	Laguna Perla/A.T.	Padre Ramos/A.G.	Punta Lora/C.R.	Padre Ramos/A.T.
Hidrokarburo polizikliko aromatikoak						
Acy	0,04	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Ace	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Flu	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Phe	<DM	<DM	<DM	<DM	8	<DM
Ant	<DM	0,4	0,5	<DM	<DM	<DM
Flr	9	<DM	<DM	<DM	11	<DM
Pyr	<DM	<DM	<DM	<DM	2	<DM
B[a]A	<DM	0,2	<DM	<DM	<DM	0,3
Chr	0,03	2	2	2	<DM	3
B[b]F+B[k]F	0,8	<DM	7	4	1	5
B[a]P	9	98	90	89	26	76
Ind	0,4	<DM	0,8	<DM	0,5	0,6
D[ah]A	1	2	2	<DM	2	4
B[ghi]P	<DM	3	6	<DM	1	<DM
Musketak						
HHCB	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
AHTN	<DM	99	<DM	<DM	<DM	<DM
Bifenilo Polikloratuak						
CB28	1	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB52	<DM	<DM	<DM	<DM	2	<DM
CB101	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	6
CB118	0,06	<DM	3	<DM	0,7	3
CB138	<DM	2	3	<DM	<DM	3
CB153	0,	<DM	<DM	<DM	0,1	<DM
CB180	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Pestizidak						
Chlorpy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
4,4-DDE	<DM	<DM	32	1	0,09	0,8
2,4-DDD	<DM	<DM	0,8	<DM	0,4	<DM
2,4-DDT	0,7	2	<DM	<DM	<DM	<DM
4,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
α-HCH	<DM	<DM	1	0,9	0,2	2
γ-HCH	<DM	<DM	20	15	<DM	17
β-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	0,6	<DM
σ-HCH	1	<DM	<DM	<DM	1,93	78
Difenil eter polibromatuak						
BDE28	0,2	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE47	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE66	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,2
BDE100	<DM	<DM	4	6	<DM	5
BDE99	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE85	<DM	47	114	88	<DM	95
BDE154	0,3	<DM	<DM	<DM	0,2	<DM
BDE153	<DM	<DM	<DM	1	<DM	<DM

4. Taula: Nikaraguako laginetako kontzentrazioak (ng.g⁻¹), (Jarraipena).

Konposatua	Laginketa puntua/Espeziea							
	Laguna Perla/C.R.	Laguna Perla/P.S.	Masaya/ P.S.	Corinto/A.G.	Padre Ramos/A.T.	Punta Lora/ C.R.	Half Cay/ C.R.	Corinto/ A.T.
Hidrokarburo polizikliko aromatikoak								
Acy	<DM	<DM	0,3	0,06	<DM	0,02	<DM	0,2
Ace	<DM	<DM	2	<DM	0,6	<DM	<DM	<DM
Flu	<DM	<DM	8	<DM	6	1	<DM	6
Phe	7	8	47	<DM	<DM	9	8	<DM
Ant	<DM	<DM	1	<DM	<DM	<DM	<DM	0,6
Flr	<DM	9	68	42	46	12	8	<DM
Pyr	<DM	2	27	10	10	4	2	13
B[a]A	<DM	<DM	1	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Chr	0,01	3	6	3	3	0,5	0,02	4
B[b]F+B[k]F	0,7	1	16	<DM	3	1	<DM	3
B[a]P	52	41	118	55	76	34	15	78
Ind	0,5	0,2	<DM	<DM	<DM	0,4	0,4	<DM
D[ah]A	<DM	4	16	<DM	3	2	1	5
B[ghi]P	<DM	1	<DM	<DM	<DM	<DM	0,7	<DM
Musketak								
HHCB	<DM	<DM	766	1231	<DM	911	<DM	<DM
AHTN	<DM	<DM	131	<DM	97	<DM	<DM	<DM
Bifenilo polikloratuak								
CB28	<DM	<DM	14	9	1	<DM	<DM	2
CB52	2	<DM	8	6	6	2	1	6
CB101	<DM	<DM	7	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB118	0,08	0,4	<DM	<DM	3	0,5	<DM	<DM
CB138	<DM	<DM	4	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB153	0,2	<DM	3	<DM	<DM	<DM	0,1	<DM
CB180	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,1	<DM	<DM
Pestizidak								
Chlorpy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
4,4-DDE	0,1	23	<DM	<DM	21	93	15	0,4
2,4-DDD	<DM	0,7	<DM	<DM	<DM	2	<DM	0,6
2,4-DDT	0,2	0,2	11	<DM	<DM	0,3	0,3	<DM
4,4-DDT	<DM	5	518	<DM	<DM	2	<DM	<DM
α-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
γ-HCH	3	4	23	16	18	4	<DM	15
β-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,6	<DM	<DM
σ-HCH	1	0,9	73	28	68	0,9	0,8	27
Difenil eter polibromatuak								
BDE28	<DM	0,2	1	<DM	<DM	0,4	0,2	<DM
BDE47	<DM	<DM	3	<DM	<DM	<DM	0,3	0,3
BDE66	<DM	<DM	0,3	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE100	<DM	<DM	5	2	4	0,9	<DM	9
BDE99	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE85	86	117	21	15	37	108	<DM	25
BDE154	0,2	0,3	5	<DM	0,4	<DM	0,3	179
BDE153	<DM	<DM	4	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM

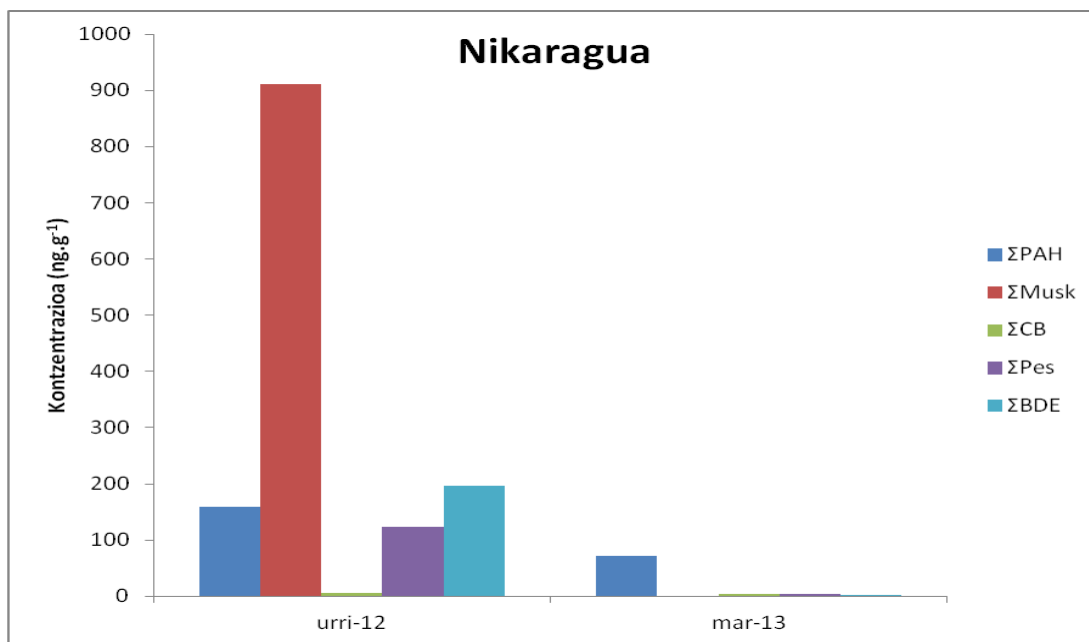
5.Taula: Kolonbiako laginen kontzentrazioak (ng.g⁻¹)

Konposatua	Laginketa puntua/Espeziea						
	Marina/ I.R.	Taganga/ C.R.	Marina/ C.R.	Ecopetrol/ M.C.	Ecopetrol/ C.R.	Baru/ M.C.	Baru/ I.R.
Hidrokarburo polizikliko aromatikoak							
Acy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Ace	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Flu	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Phe	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Ant	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Flr	<DM	<DM	<DM	<DM	24	<DM	<DM
Pyr	<DM	<DM	<DM	<DM	12	<DM	<DM
B[a]A	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Chr	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
B[b]F+B[k]F	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
B[a]P	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Ind+D[ah]A	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
B[ghi]P	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Musketak							
HHCB	<DM	<DM	<DM	<DM	59	79	<DM
AHTN	<DM	23	<DM	<DM	30	37	<DM
Bifenilo polikloratuak							
CB28	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB52	<DM	18	<DM	<DM	<DM	24	<DM
CB101	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB118	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB138	<DM	4	3	<DM	<DM	6	<DM
CB153	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	4	<DM
CB180	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Pestizidak							
Chlorpy	<DM	2	3	<DM	<DM	<DM	<DM
4,4-DDE	<DM	8	6	<DM	<DM	<DM	<DM
2,4-DDD	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
2,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
4,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
α-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
γ-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
β-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
σ-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Difenil eter polibromatuak							
BDE28	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE47	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE66	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE100	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE99	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE85	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE154	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
BDE153	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM

5.Taula:Kolonbiako laginen kontzentrazioak (ng.g⁻¹). (Jarraipena)

Konposatua	Laginketa puntua/Espeziea							
	Contecar/ C.R.	Contecar/ M.C.	Ecopetrol/ M.C.	Marina/ C.R.	Baru/ C.R.	Ecopetrol/ C.R.	Contecar/ C.R.	Taganga/ C.R.
Hidrokarburo polizikliko aromatikoak								
Acy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Ace	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Flu	<DM	<DM	<DM	23	<DM	16	<DM	21
Phe	<DM	<DM	<DM	0,03	0,03	0,06	0,03	0,07
Ant	<DM	<DM	<DM	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02
Flr	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,02
Pyr	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,03	<DM	0,01
B[a]A	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,01	0,01	<DM
Chr	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,04	0,01	0,01
B[b]F+B[k]F	<DM	<DM	<DM	0,3	<DM	0,3	<DM	<DM
B[a]P	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	1	<DM	<DM
Ind	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
D[ah]A	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
B[ghi]P	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Musketak								
HHCB	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,08
AHTN	20	19	26	<DM	<DM	<DM	<DM	0,02
Bifenilo polikloratuak								
CB28	<DM	<DM	<DM	0,01	<DM	0,01	0,01	0,01
CB52	20	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB101	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB118	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB138	<DM	<DM	4	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB153	<DM	<DM	3	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB180	1	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Pestizidak								
Chlorpy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,06
4,4-DDE	1	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
2,4-DDD	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
2,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
4,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
α-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
γ-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
β-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
σ-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Difenil eter polibromatuak								
BDE28	<DM	<DM	<DM	*	*	*	*	*
BDE47	<DM	<DM	<DM	*	*	*	*	*
BDE66	<DM	<DM	<DM	*	*	*	*	*
BDE100	<DM	<DM	<DM	*	*	*	*	*
BDE99	<DM	<DM	<DM	*	*	*	*	*
BDE85	<DM	<DM	<DM	*	*	*	*	*
BDE154	<DM	<DM	<DM	*	*	*	*	*
BDE153	<DM	<DM	<DM	*	*	*	*	*

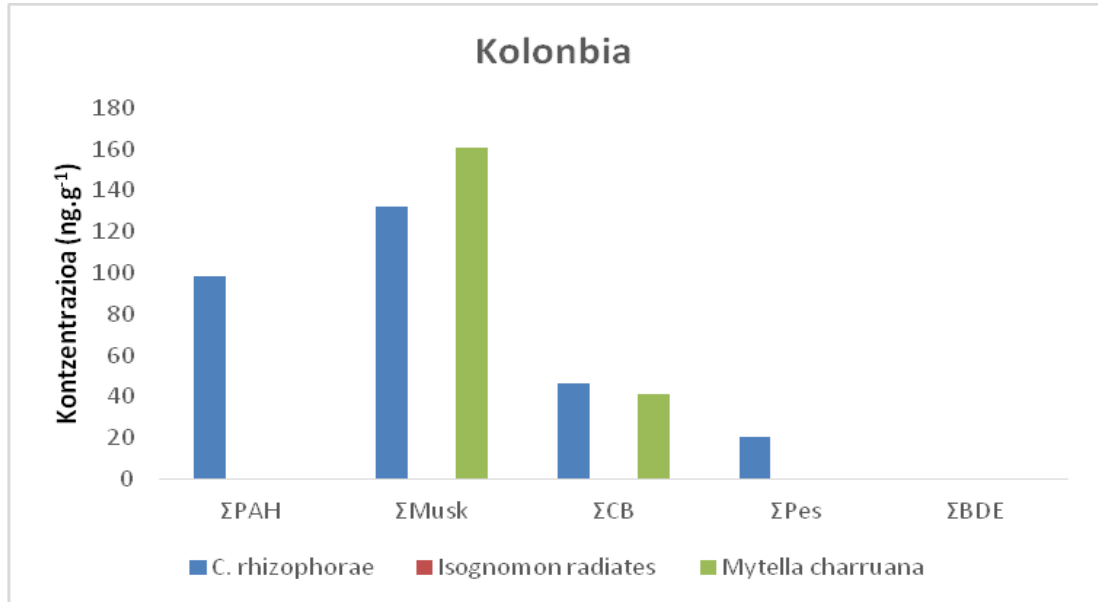
Nikaraguako datuetan, urtaroetan zehar dauden analitoen kontzentrazio ezberdina azter liteke. Lagin horiek Nikaraguako hainbat puntutako mangladietatik hartu dira. Zer sasoietan hartu diren (lehorrean ala euritsuan), moluskuen metabolismoa ezberdina izaten da; sasoi euritsuetan, ur azpian egoten dira, bertan elikagaiak eskuragarri izaten baitituzte, horrela, gantzak metatu egiten dituzte, eta haiekin batera kutsatzaileak. Beraz zentzuzkoa da urriko laginetan kontzentrazio altuagoan neurtu izana. 4. irudian ikusten denez, kutsatzaile organikoen kontzentrazioa handiagoa da urrian hartutako laginetan martxoan hartutako laginetan baino. Nikaraguan, martxoan sasoi lehorragoa izanik, muskuiluak ur kanpoan egoten dira. Kasu horretan, metabolizazio motela izaten dute; beraz, gantzak eta kutsatzaileak gutxiago metatuko dituzte.



4.Irudia: Nikaraguan hartutako laginen kontzentrazioak urtaro ezberdinetan.

Bestalde, Kolonbiako datuak ere aztertu dira. Kasu honetan, hainbat espeziek kutsatzaileak metatzeko duten gaitasuna aztertu da, 5. irudia erabilita. Bai *Mytella*

Charruana eta bai *Crassostrea Rizophorae* espezieek konposatu organikoak metatzeko gaitasuna dute. Bestalde, *Isogmon Radiates* espeziean ez da analitirik detektatu.



5.Irudia: Kolonbian hartutako espezie ezberdinetan neurtutako kontzentrazioak.

4.4 Kantauri itsasoko laginen analisisia.

Kantaurialdeko kostaldearen kasuan, bi laginketa puntutan hartu ziren laginak: Mundaka eta Arriluze. Bi kasuetan molusku espezie bera hartu zen, *Mytilus Galloprovincialis*. Kasu horretan, hainbat urtarotan hartu ziren laginak, neurtutako analitoen aldakuntza aztertzeko. 6. eta 7. taulek erakusten dituzte neurtutako kontzentrazioak lagin bakoitzeko (lehen bezala, emaitzetatik %26-28-ko ziurgabetasuna hedatu zaie analisi guztiei).

6.Taula: Arriluzen hartutako laginen kontzentrazioak (ng.g⁻¹), urtaro guztietan.

Konposatua	Laginak hartu diren datak						
	Apr/2009	Urri/2009	Urri/2009	Apr/2010	Apr/2010	Urri/2011	Ots/2011
Hidrokarburo polizikliko aromatikoak							
Acy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Ace	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Flu	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	7	8
Phe	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,04
Ant	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,01	0,05
Flr	17	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,01
Pyr	3	<DM	<DM	<DM	<DM	0,1	0,01
B[a]A	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,01	<DM
Chr	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,05	<DM
B[b]F+B[k]F	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
B[a]P	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,01
Ind	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
D[ah]A	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
B[ghi]P	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Musketak							
HHCB	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
AHTN	<DM	<DM	<DM	21	20	<DM	0,04
Bifenilo polikloratuak							
CB28	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB52	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB101	29	<DM	21	9	18	0,01	<DM
CB118	<DM	<DM	2	<DM	<DM	<DM	0,08
CB138	183	<DM	85	27	66	<DM	<DM
CB153	110	<DM	45	15	36	0,01	0,04
CB180	33	<DM	6	2	6	<DM	<DM
Pestizidak							
Chlorpy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,01	<DM
4,4-DDE	<DM	<DM	<DM	<DM	2	<DM	<DM
2,4-DDD	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
2,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
4,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
α -HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
γ -HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
β-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
σ-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM

6. Taula: Arriluzen hartutako laginen kontzentrazioak (ng.g⁻¹), urtaro guztietan.(Jarraipena)

Konposatua	Laginak hartu diren datak				
	Apr/2011	Urri/2011	Ots/2012	Urri/2012	Urri/2013
Hidrokarburo polizikliko aromatikoak					
Acy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Ace	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Flu	<DM	13	<DM	<DM	<DM
Phe	<DM	0,04	<DM	<DM	<DM
Ant	<DM	0,05	<DM	<DM	<DM
Flr	<DM	0,02	<DM	19	18
Pyr	<DM	0,01	<DM	9	9
B[a]A	<DM	0,01	<DM	<DM	<DM
Chr	<DM	0,01	<DM	<DM	<DM
B[b]F+B[k]F	<DM	0,3	<DM	<DM	<DM
B[a]P	<DM	0,3	<DM	<DM	<DM
Ind	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
D[ah]A	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
B[ghi]P	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Musketak					
HHCB	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
AHTN	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Bifenilo polikloratuak					
CB28	<DM	0,01	<DM	<DM	<DM
CB52	<DM	0,01	<DM	<DM	<DM
CB101	6	0,01	<DM	32,01	28
CB118	<DM	0,10	<DM	5,55	<DM
CB138	30	0,01	15	135	102
CB153	19	0,05	10	74	57
CB180	3	<DM	1,64	11	9
Pestizidak					
Chlorpy	<DM	0,03	<DM	6	<DM
4,4-DDE	<DM	<DM	<DM	3	3
2,4-DDD	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
2,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
4,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
α -HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
γ -HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
β -HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
σ -HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM

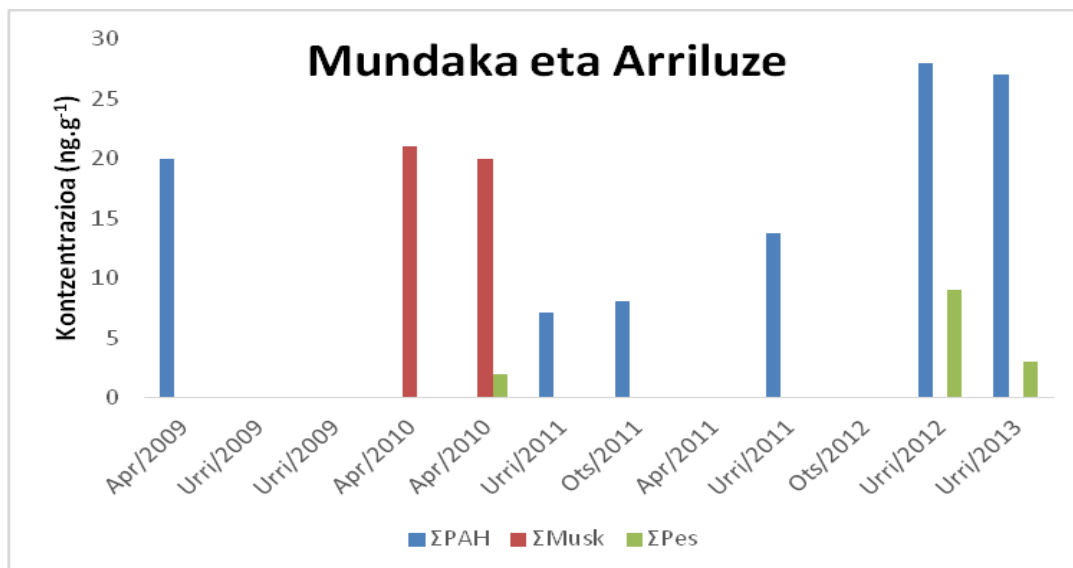
7. Taula: Mundakan hartutako laginen kontzentrazioak (ng.g⁻¹), urtaro guztietan.

Konposatua	Laginketa puntua/Espeziea							
	Ots/2011	Apr/2011	Urri/2011	Ots/2012	Apr/2012	Urri/2012	Apr/2013	Urri/2013
Hidrokarburu polizikliko aromatikoak								
Acy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Ace	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Flu	<DM	16	<DM	21	15	18	14	13
Phe	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Ant	0,01	0,01	0,01	0,1	0,01	0,01	0,01	0,01
Flr	<DM	<DM	<DM	0,08	0,1	0,1	<DM	<DM
Pyr	<DM	<DM	<DM	0,07	0,09	0,1	<DM	<DM
B[a]A	<DM	0,01	<DM	0,01	0,02	0,01	<DM	<DM
Chr	<DM	0,01	<DM	0,01	0,09	0,01	0,01	0,01
B[b]F+B[k]F	<DM	<DM	<DM	0,2	<DM	0,02	<DM	<DM
B[a]P	<DM	<DM	<DM	0,3	<DM	<DM	<DM	<DM
Ind	<DM	<DM	<DM	0,01	<DM	<DM	<DM	<DM
D[ah]A	<DM	<DM	<DM	0,04	<DM	<DM	<DM	<DM
B[ghi]P	<DM	<DM	<DM	0,01	<DM	<DM	<DM	<DM
Musketak								
HHCB	<DM	<DM	0,05	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
AHTN	<DM	<DM	0,02	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Bifenilo polikloratuak								
CB28	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
CB52	<DM	<DM	<DM	<DM	0,01	0,01	<DM	<DM
CB101	<DM	<DM	<DM	<DM	0,02	<DM	<DM	<DM
CB118	<DM	<DM	<DM	0,03	<DM	<DM	0,03	<DM
CB138	<DM	<DM	<DM	0,01	<DM	<DM	<DM	<DM
CB153	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
CB180	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
Pestizidak								
Chlorpy	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	0,09	0,05	<DM
4,4-DDE	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
2,4-DDD	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
2,4-DDT	<DM	0,01	0,01	<DM	<DM	0,01	0,01	0,01
4,4-DDT	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
α-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
γ-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
β-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM
σ-HCH	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM	<DM

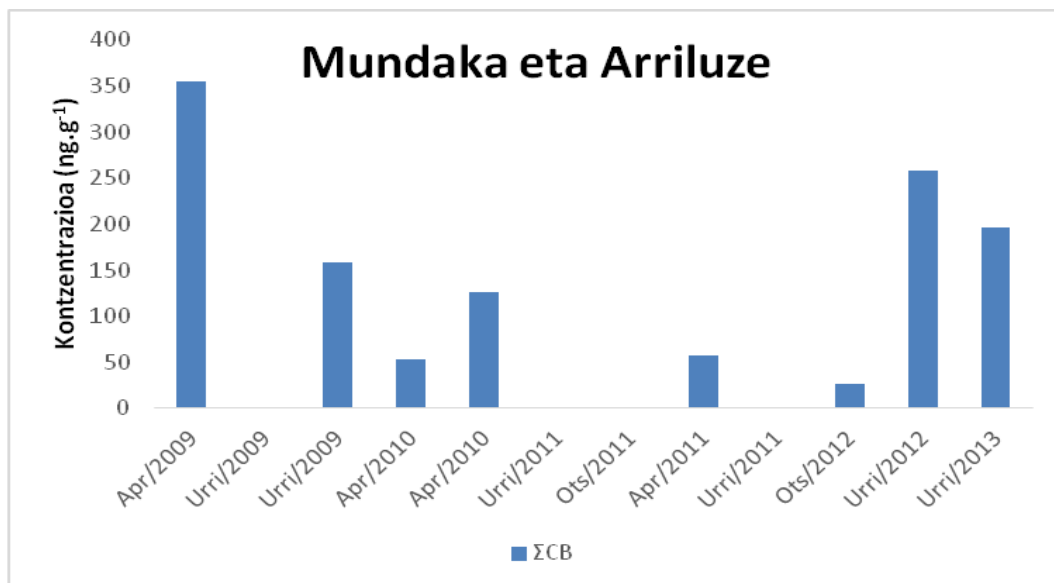
Emaitzetan ikus daitekeenez, Mundakako laginek oso kontzentrazio baxuak dituzte analito guztien kasurako. Arriluzen hartutako laginek, bifenilo polikloratuek azaltzen dituzte kontzentrazio handienak, PAH-ak eta pestiziden kontzentrazioak nahiko baxuak diren bitartean. Gainera, denboran zehar aldakuntzak daudela ikus liteke. Izan ere, urrian hartutako laginek kontzentrazio altuagoak aurkezten dituzte orokorrean.

Musketak aztertzen baditugu, neurtutako kontzentrazioak detekzio mugatik behera daudela ikus daiteke lagin gehienetan, DM altuak direla liteke arrazoa.

Esan bezala, urtaroetan zehar asko aldatzen da kutsatzaile organikoen kontzentrazioa, eta kontzentrazio handienak urrian behatzen dira. 6. eta 7. irudietan ikus daiteke hainbat urtetan zehar izandako aldakuntza, eta batez ere bi hilabetetan behatzen dira kontzentrazio handiak: urria eta apirila. Hilabete horietan euriteak sarritan ematen dira, beraz, horrek kontzentrazio altuekin zerikusia duela esan liteke.



6. Irudia: PAH, musketa, eta pestiziden kontzentrazioa urteetan zehar.



7. Irudia: CB-en kontzentrazioa urteetan zehar.

5. ONDORIOAK

Hainbat eskualdetan eta urtarotan hartutako laginetan detektatutako kontzentrazioak behatuz, zenbait ondorio atera dira lan honetan. Alde batetik, analito guztien artean, PAH-ak ageri dira ugaritasun handienarekin, emaitzen arabera. Hala ere, kasu batzuetan musketak kontzentrazio nahiko altuan neurtu dira, kasu gehienetan detekzio mugatik behera izan badira ere. Nikaraguan, adibidez, HHCb-aren kontzentrazioa 1231 ng.g⁻¹ izatera heldu da. Kontuan hartu behar da, konposatu horiek zaintza pertsonaleko produktuetan aurkitzen direla, eta laborategian kutsadura gerta litekeen arren, neurtu diren kontzentrazioak oso altuak izan dira eta nonahi agertzeko aukera dute, Nikaraguako laginetan ere.

Beste alde batetik, urtarokiko aldakuntza ikusi da. Espero zen bezala, sasoi lehorretan kontzentrazioak baxuagoak izan dira sasoi euritsuetan baino, bai Karibeko laginetan eta bai Kantauri itsasoko laginetan ere (Apirila eta Urrian ikusi dira maximoak).

Lagin hauen zaintza eta analisiak aurrera eramatea zaila izan da. Alde batetik, Karibeko laginak bildu eta gero gure laborategira bidali izan dira eta hemen analizatu. Prozedura analitikoa, MSPD hain zuzen, erreza bada ere, laborategiko

giropean dago, eta kutsatzeko arriskuak agerikoak badira ere, saiatu egin da horiek minimizatzen bai zuri en etengabe erabiliz, eta bai lagin dopatuekin. Are gehiago, GC-MS sistemak ere gorabeherak izan ditu argia behin baino gehiagotan joan eta gero; sistema elektronikoa eta H₂ hornidura berreskuratu arte asteak behar izan ditugu. Nolanahi ere, analisi guztiak baldintza egokian eraman dira aurrera eta berme guztiak hartu izan dira hori ziurtatzeko.

Etorkizuneko lan gisa, agian aipa daiteke detekzio-muga hobek izan bagenitu emaitza gehiago ateratzeko gai izango ginatkeela. Horrela kutsatzaile horien banaketa argiagoa izan zitekeen.

Aipatutako arazoak izanda ere, espero ziren emaitzak lortu dira orokorrean. Beraz, ingurugiroan aurki litezkeen kutsatzaile organikoen monotorizaziorako muskuiluak erabiltzea egokia dela ondoriozta liteke, eta ikerketa toxikologiko horiekin jarraitzea gomendagarria litzateke ingurumenaren ongizatea bermatzeko.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Lazzara, R., Navarro Álvarez, I., Porte Visa, C. and Fernandes, D. Nuevas perspectivas en el uso del mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*) en estudios toxicológicos del sistema acuático. (2012).
2. Herceg-Romanić, S., Kljaković-Gašpić, Z., Klinčić, D. & Ujević, I. Distribution of persistent organic pollutants (POPs) in cultured mussels from the Croatian coast of the Adriatic Sea. *Chemosphere* 114, 69–75 (2014).
3. Mechlińska, A., Wolska, L., Namieśnik, J. & Wolska, L. Isotope-labeled substances in analysis of persistent organic pollutants in environmental samples. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 29, 820–831 (2010).
4. Jones, K. C. K. C. & de Voogt, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environ. Pollut.* 100, 209–221 (1999).
5. Posada-Ureta, O., Olivares M., Navarro P., Vallejo A., Zuloaga O, Etxebarria N. Membrane assisted solvent extraction coupled to large volume injection-gas

- chromatography-mass spectrometry for trace analysis of synthetic musks in environmental water samples. *J. Chromatogr. A* 1227, 38–47 (2012).
6. Reiner, J. L. & Kannan, K. A survey of polycyclic musks in selected household commodities from the United States. *Chemosphere* 62, 867–873 (2006).
 7. Llompart, M., Celiro M., Pablo Lamas J., Sanchez-Prado L., Lores M., Garcia-Jares C. Analysis of plasticizers and synthetic musks in cosmetic and personal care products by matrix solid-phase dispersion gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1293, 10–19 (2013).
 8. Olenycz, M., Sokołowski, A., Niewińska, A., Wołowicz, M., Namieśnik, J., Hummel, H. and Jansen, J. Comparison of PCBs and PAHs levels in European coastal waters using mussels from the *Mytilus edulis* complex as biomonitors. *Oceanologia* 57, 196–211 (2015).
 9. Rallis, G. N., Sakkas, V. A., Boumba, V. A., Vougiouklakis, T. & Albanis, T. A. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in post-mortem human lung by matrix solid-phase dispersion with the aid of response surface methodology and desirability function. *J. Chromatogr. A* 1227, 1–9 (2012).
 10. Bamforth, S. M. & Singleton, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Current knowledge and future directions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 723–736 (2005).
 11. Pensado, L., Casais, M. C., Mejuto, M. C. & Cela, R. Application of matrix solid-phase dispersion in the analysis of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples. *J. Chromatogr. A* 1077, 103–109 (2005).
 12. Campíns-Falcó, P., Verdú-Andrés, J., Sevillano-Cabeza, A., Molins-Lagua, C. & Herráez-Hernández, R. New micromethod combining miniaturized matrix solid-phase dispersion and in-tube in-valve solid-phase microextraction for estimating polycyclic aromatic hydrocarbons in bivalves. *J. Chromatogr. A* 1211, 13–21 (2008).

13. Rezaei, F. & Hosseini, M. R. M. New method based on combining ultrasonic assisted miniaturized matrix solid-phase dispersion and homogeneous liquid-liquid extraction for the determination of some organochlorinated pesticides in fish. *Anal. Chim. Acta* 702, 274–279 (2011).
14. Shen, Z. L., Yuan, D., Zhang, H., Hu, M., Zhu, J.H., Zhang, X.Q., et al. Matrix solid phase dispersion-accelerated solvent extraction for determination of OCP residues in fish muscles. *J. Chinese Chem. Soc.* 58, 494–502 (2011).
15. Palma, P., Palma, V., Fernandes, R., Bohn, A., Soares, A., Barbosa, I. Embryo-toxic effects of environmental concentrations of chlorpyrifos on the crustacean *Daphnia magna*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72, 1714–1718 (2009).
16. Patetsini, E., Dimitriadis, V. and Kaloyianni, M. Biomarkers in marine mussels, *Mytilus galloprovincialis*, exposed to environmentally relevant levels of the pesticides, chlorpyrifos and penoxsulam. *Aquatic Toxicology*, 126, pp.338-345 (2013).
17. Bizkarguenaga, E., Iparragirre, A., Zabaleta, I., Vallejo, A., Fernández, L., Prieto, A. and Zuloaga, O. Focused ultrasound assisted extraction for the determination of PBDEs in vegetables and amended soil. *Talanta* 119, 53–59 (2014).
18. Martínez, A., Ramil, M., Montes, R., Hernanz, D., Rubí, E., Rodríguez, I. and Torrijos, R. Development of a matrix solid-phase dispersion method for the screening of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in biota samples using gas chromatography with electron-capture detection. *J. Chromatogr. A* 1072, 83–91 (2005).
19. Li, J., Wang, C., Wang, D., Zhou, Z., Sun, H. and Zhai, S. A novel technology for remediation of PBDEs contaminated soils using tourmaline-catalyzed Fenton-like oxidation combined with *P. chrysosporium*. *Chem. Eng. J.* 296, 319–328 (2016).
20. Moreno-González, R., Rodríguez-mozaz, S., Huerta, B., Barceló, D. & León, V.

- M. Do pharmaceuticals bioaccumulate in marine molluscs and fish from a coastal lagoon? 146, 282–298 (2016).
21. Bellas, J., Albentosa, M., Vidal-Liñán, L., Besada, V., Franco, M., Fumega, J., González-Quijano, A., Viñas, L. and Beiras, R. Combined use of chemical, biochemical and physiological variables in mussels for the assessment of marine pollution along the N-NW Spanish coast. *Mar. Environ. Res.* 96, 105–117 (2014).
 22. Fidalgo-Used, N., Blanco-González, E. & Sanz-Medel, A. Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples. *Anal. Chim. Acta* 590, 1–16 (2007).
 23. Matamoros, V., Calderón-Preciado, D., Domínguez, C. & Bayona, J. M. Analytical procedures for the determination of emerging organic contaminants in plant material: A review. *Anal. Chim. Acta* 722, 8–20 (2012).
 24. Wille, K., De Brabander, H., Vanhaecke, L., De Wulf, E., Van Caeter, P. and Janssen, C. Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 35, 87–108 (2012).
 25. Ziarrusta, H., Olivares, M., Delgado, A., Posada-Ureta, O., Zuloaga, O. and Etxebarria, N. Multiscreening determination of organic pollutants in molluscs using matrix solid phase dispersion. *J. Chromatogr. A* 1391, 18–30 (2014).
 26. Rodrigues, S., Caldas, S., Scherer Kurz, M., da Costa Cabrera, L., Duarte, F., Zanella, R. and Primel, E. Comparison of matrix solid-phase dispersion and modified QuEChERS methods for extraction of pesticide residues from onion. *Anal. Methods* 4, 1820–1824 (2012).
 27. Capriotti, A., Cavaliere, C., Giansanti, P., Gubbiotti, R., Samperi, R. and Laganà, A. Recent Developments in matrix solid phase dispersion extraction. *J. Chromatogr. A* 1217, 2521–2532 (2010).
 28. Sánchez-Avila, J., Fernandez-Sanjuan, M., Vicente, J. & Lacorte, S.

Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218, 6799–6811 (2011).

29. Pelajić, M., Peček, G., Mutavdžić Pavlović, D. & Vitali Čepo, D. Novel multiresidue method for determination of pesticides in red wine using gas chromatography-mass spectrometry and solid phase extraction. *Food Chem.* 200, 98–106 (2016).
30. Zhang, H., Bayen, S. & Kelly, B. C. Multi-residue analysis of legacy POPs and emerging organic contaminants in Singapore's coastal waters using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* 523, 219–232 (2015).