

ANEXO I.

Estructuras moleculares de los compuestos estudiados.

Compuestos Organoclorados

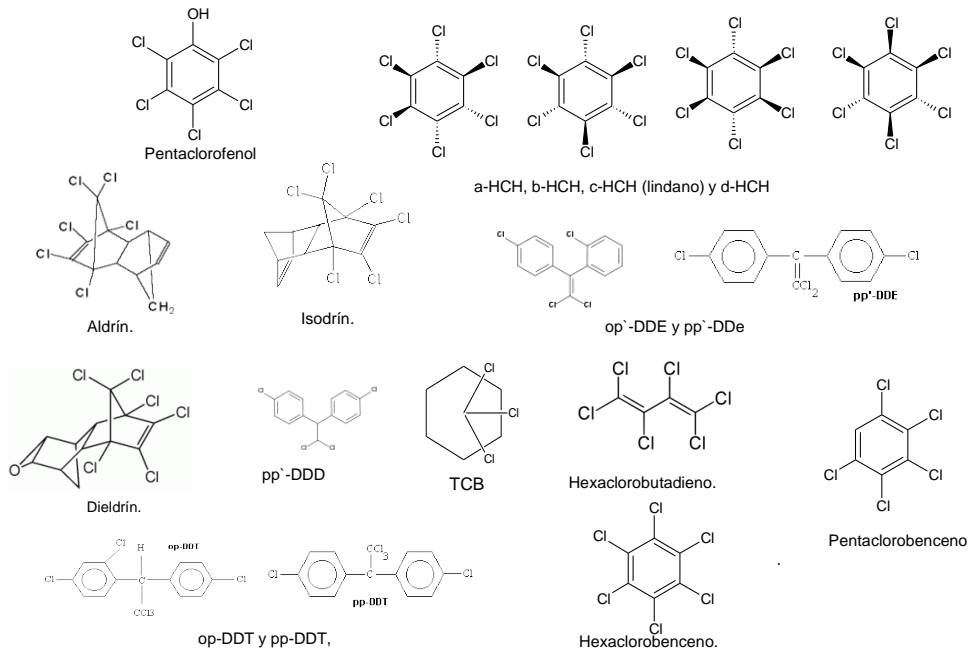


Figura A.1. Estructuras de los compuestos organoclorados de este estudio.

PAHs

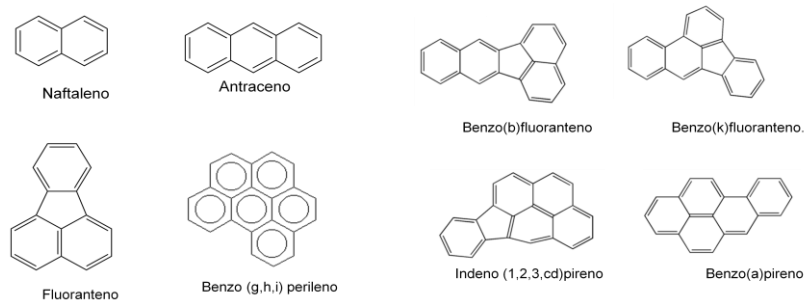


Figura A.2. Estructuras de PAHs de este estudio.

ANEXO II.

Descripción de los equipos utilizados.

a) Equipo de extracción acelerada con disolvente (ASE).

Las partes de las que consta el equipo ASE 100 Dionex son (Fig.16):

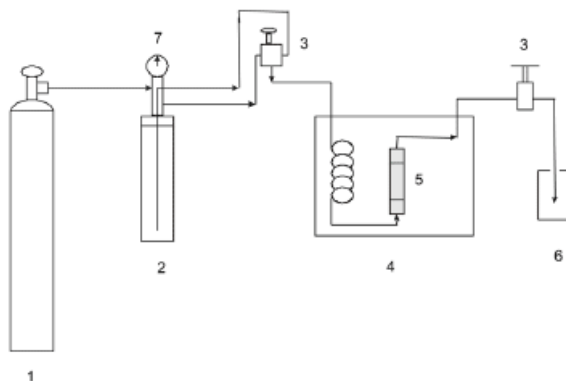


Figura A.1. Diagrama esquemático de ASE. 1: Botella de N₂; 2: Recipiente de presión; 3: Válvulas; 4: Horno; 5: Célula de extracción con filtros; 6: Colector; 7: Manómetro.



Figura A.2. Equipo ASE 100 Accelerated Solvent Extractor, DIONEX.

Existen dos tamaños de células: pequeñas y grandes, según las necesidades. Las células deben limpiarse después de su uso. Para ello se desmontan. Se lavan con agua mili-Ro y después se sumergen todas las piezas dentro del disolvente que vayan a usar (diclorometano: acetona 1:1) se mete en un baño de ultrasonidos durante 15 min. Se retira el disolvente y se dejan secar.

Antes del proceso de extracción se introducen dos filtros de celulosa en el fondo de la célula y seguidamente la muestra. Se carga el método (método 3 en este caso), que está previamente optimizado por el personal del laboratorio de la CHE. Las etapas de extracción son las siguientes:

1. Se rellena la célula de extracción con el disolvente.
2. Calentamiento la célula.
3. Extracción.
4. Paso de disolvente limpio a través de la célula.

5. Purga del disolvente en el sistema.
6. Fin.

Las condiciones de operación se muestran en la Tabla A.I:

Tabla A.I. Condiciones de operación de ASE.

Disolvente	Acetona/Diclorometano 1:1
Static Time (min)	5
T(°C)	100
Flush Volume (%)	60
Purge Time (s)	100
Static Cycle	1
Método de extracción	3 (optimizado por el laboratorio)
Tiempo total extracción (min)	10

b) Equipo GPC, Sistema clean-up, bomba Gilson, modelo 307.

En la columna GPC se retienen compuestos en base a su tamaño, que llegan ahí gracias a un flujo continuo de disolvente. El resto de compuestos se eluyen gracias al paso de un eluyente a través de la columna. Los tiempos de elución varían en función del tamaño del compuesto. Sabiendo los tiempos en los que se recogen los compuestos de interés se programa la GPC de forma que recoja ese extracto y deseche las impurezas. En las Fig.A.3 Y A.4 se muestran las partes de un equipo GPC (Gel Permeation Chromatography).

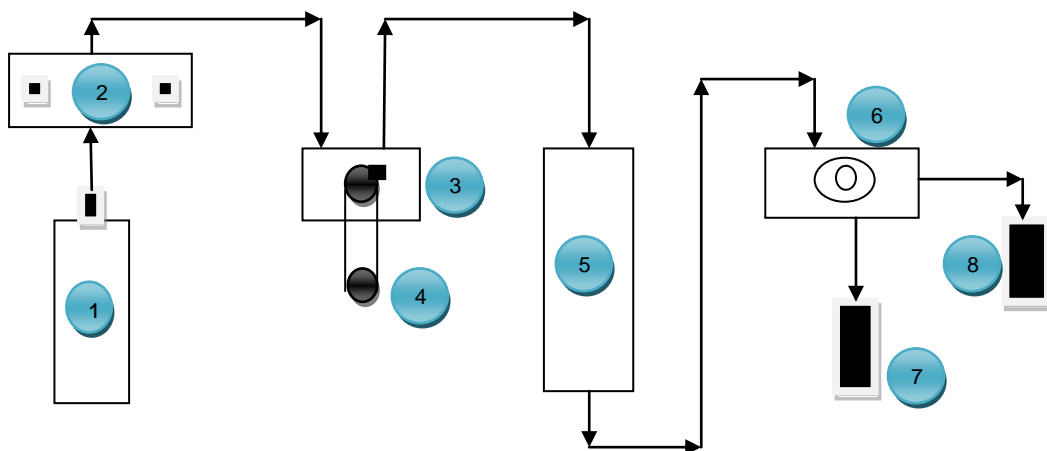


Figura A.3. Componentes de GPC. 1. Botella de disolvente (diclorometano); 2. Bomba Gilson 307; 3. Inyector con 2 posiciones ("Inject" y "Load"); 4. Loop de llenado; 5. Columna GPC; 6. Válvula automática Gilson Valvemate II; 7. Salida de la muestra; 8. Salida de los desechos y del excedente del loop.



Figura A.4. Equipo GPC, Sistema clean-up, bomba Gilson, modelo 307.

En este caso la columna del sistema clean-up tiene por defecto un programa (Program File 8) ya optimizado previamente por el personal de laboratorio para este proceso. La velocidad de flujo de disolvente se programa a 1,5 mL/min. La presión de la columna aumenta hasta unos 30 bar. Se carga en exceso la muestra en una jeringa de vidrio de 5 mL, previamente homogeneizada con diclorometano. Después se coloca un filtro de 0,45 μm entre la jeringa y la aguja.

h) Equipo CG/MS [5]

La CG (Cromatografía de gases) se basa en la distribución de los compuestos entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida inmobilizada sobre la superficie de un sólido inerte. La cuantificación se realiza mediante una espectrometría de masas. Esta técnica no sólo permite cuantificar sino también identificar compuestos. Las interferencias se producirán por las sustancias cuyo tiempo de retención y picos característicos coincidan con los compuestos a determinar.

En la MS (Espectroscopía de masas) las moléculas se ionizan y fragmentan. Cada compuesto presenta una forma de fragmentación distinta por lo que esta técnica permite la identificación de compuestos desconocidos. El sistema de ionización utilizado en este caso es el de impacto electrónico. Una fuente de ionización por impacto electrónico está constituida por un filamento metálico, que al estar incandescente emite electrones. Éstos son acelerados hacia un electrodo positivo dispuesto a cierta distancia, con una energía proporcional al voltaje aplicado. Además, los electrones están sometidos a un campo magnético que les obliga a moverse helicoidalmente, aumentando de esta forma la posibilidad de impacto con la muestra.

Cuando la molécula de la muestra interacciona con un electrón, éste le confiere parte de su energía. Si la energía comunicada es mayor que el potencial de ionización, perderá un electrón, formándose un ion positivo, y si es mucho mayor, quedará con un exceso de energía vibracional que provocará la rotura de uno o varios enlaces. De esta forma se originan una serie de iones positivos con diferente relación masa/carga (m/z), que son expulsados de la cámara de ionización hacia el separador o analizador. Estos iones son los que dan lugar a las diferentes señales que aparecen en un espectro de masas. El espectro de masas de una sustancia determinada obtenido por impacto electrónico siempre será el mismo si se mantienen constante la energía de los electrones. Dado que para 70 eV la mayoría de las moléculas orgánicas presentan la

mayor eficacia de ionización, se ha tomado como condición estándar de trabajo, para obtener espectros comparables con los de la bibliografía, y así poder identificar sustancias problema.

La trampa de iones cuadrupolar es un dispositivo de gran simplicidad de diseño ya que, tras la ionización, la separación y la detección se producen en el mismo recinto. Éste está definido por tres electrodos de superficie hiperbólica o circular. La ionización se realiza por impacto electrónico mediante un filamento que opera en forma de pulsos. Los iones producidos quedan después atrapados dentro del “recinto” mediante campos eléctricos (de ahí lo de trampa). Se aplica entonces una rampa de radiofrecuencias al electrodo anular que rodea la cámara. A medida que aumenta la radiofrecuencia, los iones van incrementando la amplitud del movimiento oscilatorio inducido, con lo que llega un momento en el que son expulsados de la cámara y detectados.

En la tabla A.II se especifican las condiciones de equipo CG/MS:

Tabla A.II. Condiciones de operación de CG/MS

CG 7890A	
Columna	DB5-MS (J&W, 30m, 0,25 mm, 0,25 µm)
Programa de temperaturas	60 °C(1min)-300 °C(15 °C/min)-300 °C(15min)
T del inyector	250 °C
Modo de inyección	Pulsed splitless (solvent delay: 5 min)
Volumen de inyección	2 µL
Gas portador	He (N55)
Espectrómetro de masas MSD 5975C	
Energía de ionización	70 eV
Modo de adquisición	SIM
Rango de masas	50-550 amu
t de adquisición	27 min
Biblioteca de referencia	NIST y AMDIS

Cada vez que se vaya a realizar un análisis de SVOCs se controlará la calibración, es decir, se realiza un análisis de un patrón de control de cada grupo, de concentración variable (dentro de la recta de calibrado) en hexano. El error máximo admitido será del $\pm 25\%$ (30% en el caso del patrón de 20 µg/L). Si el error es superior al permitido se comprueba la recta en más puntos y se decide si es necesario realizar una nueva recta o si el problema puede estar en los patrones, equipo, material, etc. Y si es conveniente volver a analizar alguna de las muestras.

En el caso de que la desviación del patrón de control sea tal que se decida volver a calibrar, se podrán procesar las muestras analizadas (junto con el patrón de control) en la nueva recta. Si el patrón de control cumple, los resultados de las muestras se aceptan.

Si la concentración obtenida excede el límite superior del intervalo de calibración en una concentración superior al 25%, el extracto se diluye hasta un máximo del 10% y se vuelve a analizar. Es importante que el pico resultante de la dilución sea lo más grande posible para cometer el menor error con la dilución.

Tratamiento y expresión de los resultados:

Factor de cálculo total (FC total):

$$FC_{total} \left(\frac{g}{mL} \right) = \frac{FC_{GPC} \cdot P(g)}{V_{E.GPC}(mL)}$$

Donde:

FC_{GPC} : factor de concentración

P : peso de sedimento seco

$V_{E.GPC}$: volumen del extracto antes de someterlo a purificación en la columna GPC

Concentración de la muestra (C):

$$C \left(\frac{ng}{g} \right) = \frac{C_{extracto}(\mu g/L)}{FC_{total}(g/mL)}$$

Se calibra aproximadamente una vez al mes con los patrones indicados. También se vuelve a calibrar una vez que se observan problemas de falta de exactitud, sustitución de algún componente, falta de reproducibilidad, etc.

Dependiendo del compuesto, la calibración puede ser lineal o cuadrática:

- Recta de calibrado lineal, sin forzar que pase por el origen de coordenadas , para los siguientes compuestos (tabla A.III):

Tabla A .III. Compuestos de curva de calibrado lineal.

Recta de calibrado lineal	
Organoclorados	1,3,5-TCB 1,2,4-TCB Hexaclorobutadieno Pentaclorobenceno a-HCH Hexaclorobenceno b-HCH Pentaclorofenol c-HCH d-HCH Aldrín Isodrín op'-DDE
PAH's	Naftaleno Fenantreno Antraceno

- Curva de calibrado cuadrática, sin forzar que pase por el origen de coordenadas, para los siguientes compuestos(tabla A.IV):

Tabla A.IV. Compuestos de curva de calibrado cuadrática.

Curva de calibrado cuadrática	
Organoclorados	P,p'-DDE Dieldrín O,p'-DDD Endrín p,p'-DDD+o,p'-DDT
PAH's	Fluoranteno Benzo(b)fluoranteno Benzo(k)fluoranteno Benzo(a)pireno Indeno(123-cd)pireno Benzo(ghi)perileno

El análisis de los patrones es de menor a mayor concentración. Después se procesan las rectas.

Cada vez que se realice una nueva calibración, se comprobará que el área del patrón interno se mantiene, que las pendientes obtenidas son similares a las de las rectas anteriores y que el error de ajuste de los patrones es inferior a 25%. Para el patrón más bajo de la recta de calibrado se permite un error máximo de $\pm 30\%$.

En el caso de que un patrón presente un error importante en su ajuste a dicha recta, se elimina y se vuelve a calcular la recta sin él (esto sólo se podrá hacer con un patrón y nunca con el patrón del límite de cuantificación). Las curvas tienen que tener un coeficiente de regresión mínimo de 0,995.

ANEXO III.

TABLAS Y GRÁFICAS DE RESULTADOS DE
PRECISIÓN Y EXACTITUD EN SEDIMENTOS.

En las tablas siguientes se especifican los resultados para sedimentos, con el cálculo de precisión y exactitud. En ellas se especifica la concentración de surrogate en cada muestra, nombre de la misma, gramos de sedimento pesados y si hay dilución o no, media de las dos réplicas, el valor real obtenido de la información que proporciona la empresa y el error en la precisión y en la exactitud en tanto por ciento. Las concentraciones están en ng/g.

conc surrogate 20 ng/g

SETOC 2007 PERIODO 1 MUESTRA 2

ng/g

límite detección 5 ng/g

2g Dilución 1/10

	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real			
	SET7_2(1)	SET7_2(2)				
Naftaleno	6,4	5	22,3	17,55	7,977208	21,3004484
Antraceno	5,6	3,510959	12,1	11,65	17,93168	3,71900826
Fluoranteno	53,1	30,6	90,3	98,25	22,90076	8,80398671
Benzo(b)fluoranteno						
Benzo(k)fluoranteno						
Benzo(a)pireno	22,3	10,4	34,7	39,65	30,01261	14,2651297
Benzo(ghi)perileno	25	12,4	33,9	41,95	30,03576	23,7463127
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	70,4	33,3	0	70,4	52,69886	
Indeno(123cd)pireno	29,3	13,6	34,9	46,75	33,58289	33,9541547

conc surrogate 20 ng/g

SETOC 2007 PERIODO 1 MUESTRA 2

ng/g

límite detección 5 ng/g

5g sedimento Dilución 1/10

	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real			
	SET7_5(1)	SET7_5(2)				
Naftaleno	7,2	3,7513228	22,3	5,475661376	62,9819306	75,4454647
Antraceno	4,85013263	4,5439153	12,1	4,697023985	6,51938936	61,18162
Fluoranteno	50,8	51,1	90,3	50,95	0,58881256	43,5769657
Benzo(b)fluoranteno			54,2			
Benzo(k)fluoranteno			26,5			
Benzo(a)pireno	17,7	19,7	34,7	18,7	10,6951872	46,1095101
Benzo(ghi)perileno	18,1	17,7	33,9	17,9	2,23463687	47,1976401
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	55,3	58,6	80,7	56,95	5,79455663	29,4299876
Indeno(123cd)pireno	21,2	21	34,9	21,1	0,9478673	39,5415473

conc surrogate 20 ng/g

QUASIMEME ROUND 56 MUESTRA Q61

ng/g límite detección 5 ng/g 10 g sedimento	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real			
	Q56_61(1)	Q56_61(2)				
Naftaleno	11,6	7,7	82,09	9,65	40,414508	88,24461
Antraceno	10,7	5,9	32,33	8,3	57,831325	74,32725
Fluoranteno	98,5	49,4	197,6	73,95	66,396214	62,575911
Benzo(b)fluoranteno			172,5	0		
Benzo(k)fluoranteno			75,44	0		
Benzo(a)pireno	43,4	21,3	87,39	32,35	68,315301	62,982035
Benzo(ghi)perileno	60,2	32,7	115,7	46,45	59,203445	59,853068
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	160,6	80,9	247,94	120,75	66,004141	51,298701
Indeno(123cd)pireno	75,4	41,4	133,8	58,4	58,219178	56,352765

conc surrogate 50 ng/g

SETOC 2007 PERIODO 1 MUESTRA 1

ng/g límite detección 5 ng/g 8g Directa	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real R			
	SET711(1)	SET711(2)				
Naftaleno	3,9	12,5	75,3	8,181147541	105,5806	89,135262
Antraceno	6,7	14,6	47,1	10,65	74,178404	77,388535
Fluoranteno	71,4	178,5	365	124,95	85,714286	65,767123
Benzo(b)fluoranteno			317			
Benzo(k)fluoranteno			156			
Benzo(a)pireno	43,7	92,9	223	68,3	72,035139	69,372197
Benzo(ghi)perileno	46,9	86,2	212	66,55	59,053343	68,608491
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	135,1	271,1	473	203,1	66,962088	57,061311
Indeno(123cd)pireno	65,4	115,8	219	90,6	55,629139	58,630137

conc surrogate 50 ng/g

SETOC 2007 PERIODO 1 MUESTRA 1

ng/g límite detección 5 ng/g 4g+4gtd Dilución 1/2	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real R			
	SET711(1A)	SET711(2A)				
Naftaleno	11,1	11,7	37,65	11,4	5,2631579	69,7211155
Antraceno	11,5	14,4	23,55	12,95	22,393822	45,0106157
Fluoranteno	141,7	166	182,5	153,85	15,794605	15,6986301
Benzo(b)fluoranteno			158,5			
Benzo(k)fluoranteno			78			
Benzo(a)pireno	77,1	91,9	111,5	84,5	17,514793	24,2152466
Benzo(ghi)perileno	74,8	90,9	106	82,85	19,43271	21,8396226
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	229,6	263,5	236,5	246,55	13,749747	4,24947146
Indeno(123cd)pireno	102,1	118,2	109,5	110,15	14,616432	0,59360731

conc surrogate 20 ng/g

SETOC 2010 PERIODO 1 MUESTRA 2

ng/g

límite detección 5 ng/g

	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real R			
	SET1012(1)	SET1012(2)				
Naftaleno	10,3	11,3	73,51	10,8	9,2592593	85,308121
Antraceno	21,5	18,1	42,52	19,8	17,171717	53,433678
Fluoranteno	222,4	186,8	340,2	204,6	17,399804	39,858907
Benzo(b)fluoranteno						
Benzo(k)fluoranteno						
Benzo(a)pireno	90,6	79,6	198,6	85,1	12,925969	57,15005
Benzo(ghi)perileno	56,4	52,4	199,4	54,4	7,3529412	72,718154
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	287,5	252,8	461,5	270,15	12,844716	41,462622
Indeno(123cd)pireno	78,9	72,3	214,3	75,6	8,7301587	64,722352
conc surrogate 20 ng/g						

SETOC 2010 PERIODO 1 MUESTRA 3

ng/g

límite detección 5 ng/g

	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real R			
	SET1013(1)	SET1013(2)				
Naftaleno	50,2	49,4	306,4	49,8	1,606426	83,7467363
Antraceno	127,9	134,6	299,6	131,25	5,104762	56,1915888
Fluoranteno	1090,1	1121,4	2033	1105,75	2,830658	45,6099361
Benzo(b)fluoranteno						
Benzo(k)fluoranteno						
Benzo(a)pireno	335,7	276,2	917,7	305,95	19,44762	66,6612183
Benzo(ghi)perileno	180,1	36	709,9	108,05	133,3642	84,7795464
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	884,4	867,8	1796,5	876,1	1,894761	51,232953
Indeno(123cd)pireno	245,5	199,9	765,5	222,7	20,47598	70,9079033

conc surrogate 20 ng/g

SETOC 2010 PERIODO 1 MUESTRA 4

ng/g

límite detección 5 ng/g

	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real R			
	SET1014(1)	SET1014(2)				
Naftaleno	200,2	316,1	2591	258,15	44,89637807	90,03666538
Antraceno	105,3	296,8	706,5	201,05	95,24993783	71,5428167
Fluoranteno	1437,5	2459	8861	1948,25	52,43166945	78,01320393
Benzo(b)fluoranteno						
Benzo(k)fluoranteno						
Benzo(a)pireno	229,2	380,6	1366	304,9	49,6556248	77,67935578
Benzo(ghi)perileno	174,4	348,5	1654	261,45	66,5901702	84,19286578
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	863,2	1124,1	4291	993,65	26,25673024	76,84339315
Indeno(123cd)pireno	226,2	408,1	1705	317,15	57,35456409	81,39882698

conc surrogate 20 ng/g

SETOC 2010 PERIODO 2 MUESTRA 1

ng/g

límite detección 5 ng/g

	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real R			
	SET1021(1)	SET1021(2)				
Naftaleno	45,8	65,9	313	55,85	35,989257	82,15655
Antraceno	151,2	140,9	294	146,05	7,0523793	50,32313
Fluoranteno	1262,9	1133	1985	1197,95	10,843524	39,64987
Benzo(b)fluoranteno						
Benzo(k)fluoranteno						
Benzo(a)pireno	1317,41	364,5	890,8	840,955	113,31284	5,595532
Benzo(ghi)perileno	197,2	172,1	722	184,65	13,593285	74,42521
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	997,7	897	1717,7	947,35	10,629651	44,84776
Indeno(123cd)pireno	300,3	274,7	729,5	287,5	8,9043478	60,58944

conc surrogate 20 ng/g

SETOC 2010 PERIODO 2 MUESTRA 2

ng/g

límite detección 5 ng/g

	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real R			
	SET1022(1)	SET1022(3)				
Naftaleno	62,5	122,3	1021	92,4	64,7186147	90,95005
Antraceno	777,9	464,2	3300	621,05	50,511231	81,1803
Fluoranteno	2419,1	1524,1	17893	1971,6	45,3946034	88,98117
Benzo(b)fluoranteno						
Benzo(k)fluoranteno						
Benzo(a)pireno	598,5	517,3	8461	557,9	14,5545797	93,40622
Benzo(ghi)perileno	401,4	292	4149	346,7	31,5546582	91,64377
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	1206,8	1014,2	8461	1110,5	17,3435389	86,87507
Indeno(123cd)pireno	545,3	354,8	4000	450,05	42,3286302	88,74875

conc surrogate 20 ng/g

SETOC 2010 PERIODO 2 MUESTRA 3

ng/g

límite detección 5 ng/g

	Muestra			Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Valor real R			
	SET1023(1)	SET1023(2)				
Naftaleno	52,9	39,6	455,3	46,25	28,7567568	89,841863
Antraceno	361,4	187,1	819	274,25	63,5551504	66,514042
Fluoranteno	2450,4	1636,3	7283	2043,35	39,8414369	71,943567
Benzo(b)fluoranteno						
Benzo(k)fluoranteno						
Benzo(a)pireno	834,3	587	3572	710,65	34,7991276	80,104983
Benzo(ghi)perileno	698,9	372,3	2793	535,6	60,978342	80,823487
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	1689,9	1206,7	5894	1448,3	33,3632535	75,427553
Indeno(123cd)pireno	751,9	422,2	2718	587,05	56,1621668	78,401398

conc surrogate 20 ng/g

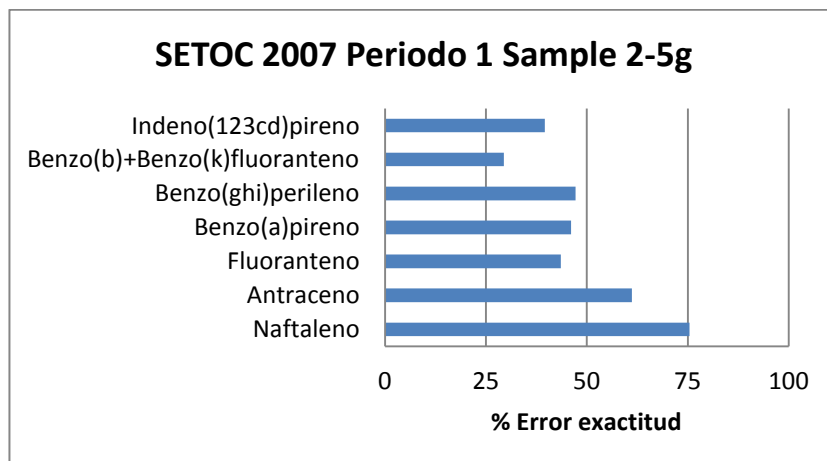
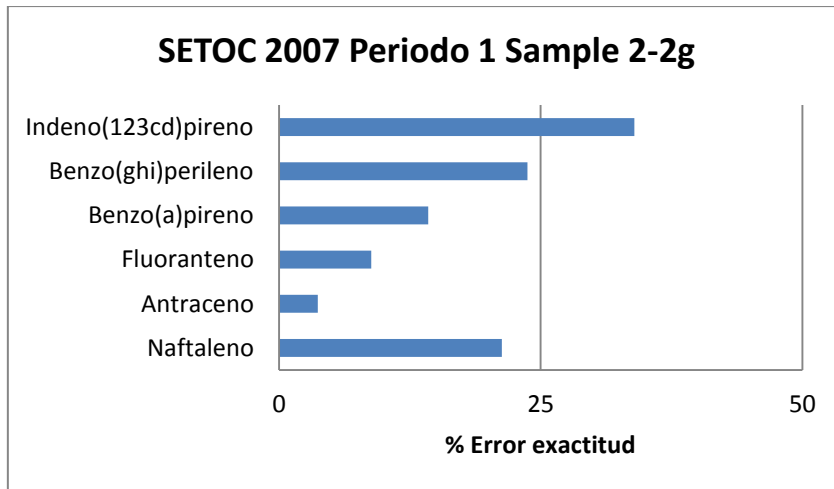
SETOC 2010 PERIODO 2 MUESTRA 4

ng/g

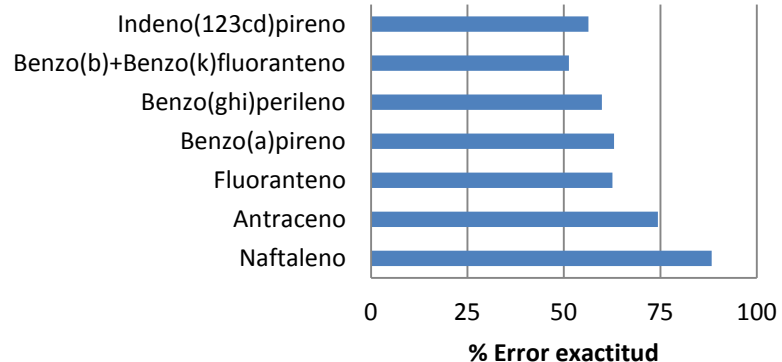
límite detección 5 ng/g

	Muestra		Valor real R	Media R1 y R2	Prec R (%)	Exact R (%)
	Réplica 1	Réplica 2				
	SET1024(1)	SET1024(2)				
Naftaleno	131	28,8	1015	79,9	127,90989	92,128079
Antraceno	857,8	141,7	1485	499,75	143,29165	66,346801
Fluoranteno	3639,5	938,43	15000	2288,965	118,00399	84,740233
Benzo(b)fluoranteno						
Benzo(k)fluoranteno						
Benzo(a)pireno	818,5	231,4	5220	524,95	111,83922	89,943487
Benzo(ghi)perileno	758,3	151	4317	454,65	133,57528	89,468381
Benzo(b)+Benzo(k)fluoranteno	1781,1	517,2	11294	1149,15	109,98564	89,825128
Indeno(123cd)pireno	855,3	183,4	4791	519,35	129,37326	89,159883

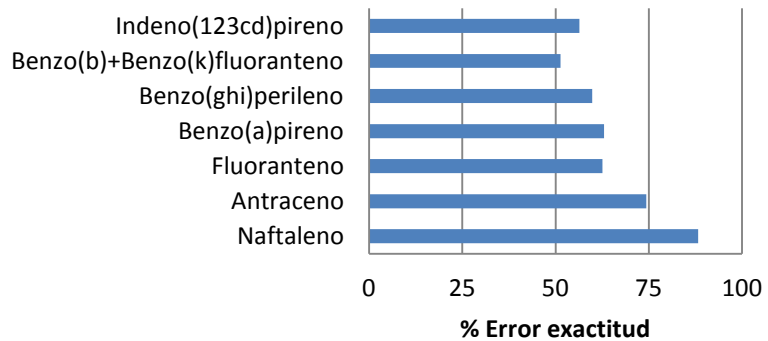
RESULTADOS EXACTITUD EN SEDIMENTOS.



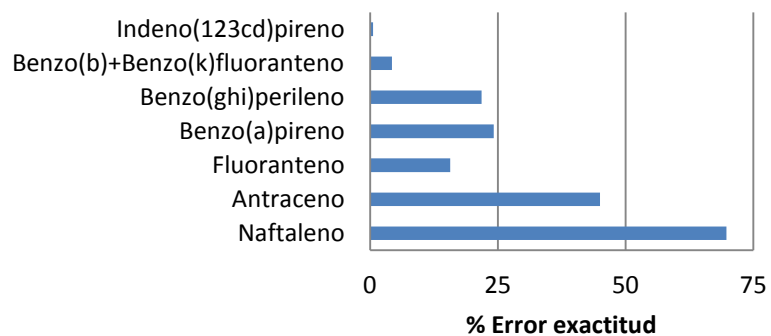
QUASIMEME Round 56 Sample 61



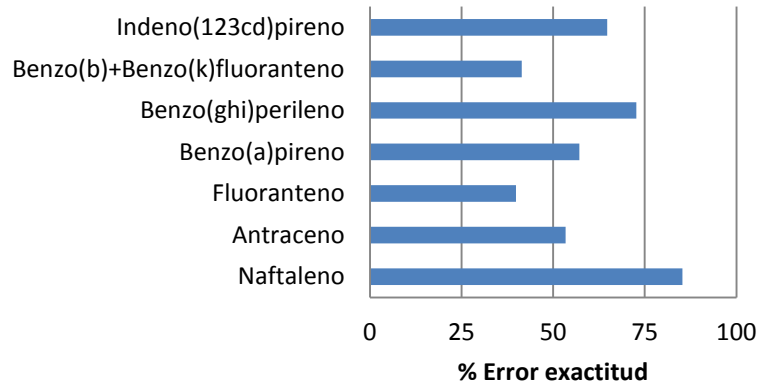
SETOC 2010 Periodo 1 Sample 1



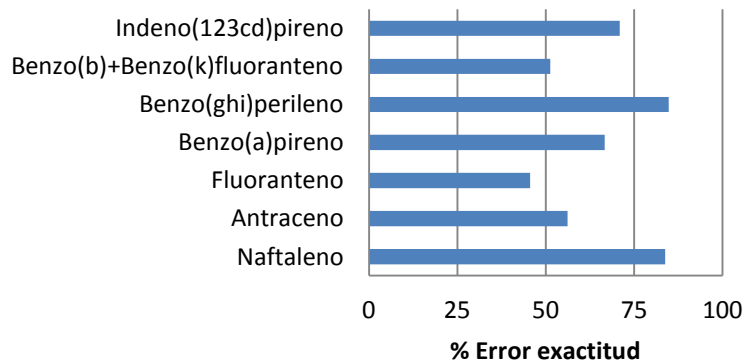
SETOC 2007 Periodo 1 Sample 1 dilución 1/2



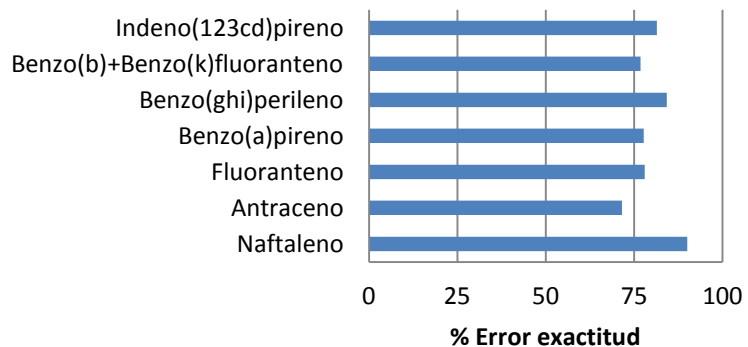
SETOC 2010 Periodo 1 Sample 2



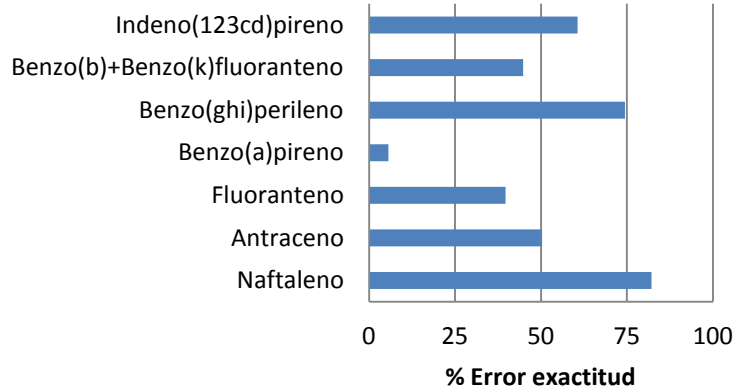
SETOC 2010 Periodo 1 Sample 3



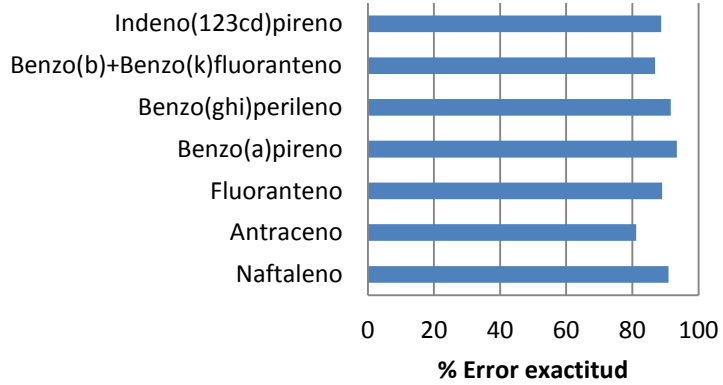
SETOC 2010 Periodo 1 Sample 4



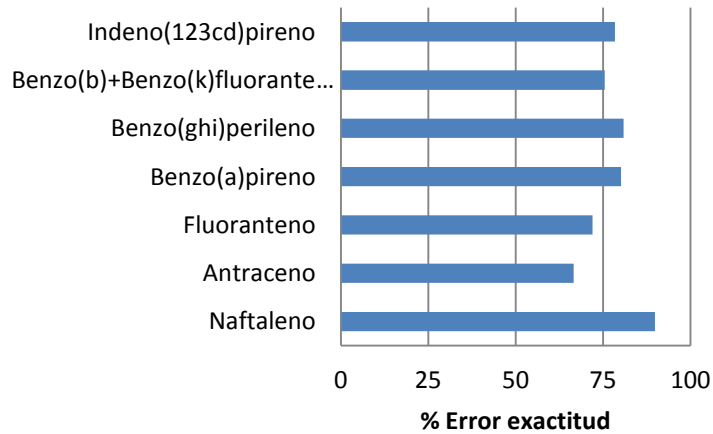
SETOC 2010 Periodo 2 Sample 1



SETOC 2010 Periodo 2 Sample 2



SETOC 2010 Periodo 2 Sample 3



SETOC 2010 Periodo 2 Sample 4

