

Determinació de compostos d'arsènic en algues de la zona litoral del Mar Mediterrani Occidental

Toni Llorente-Mirandes ^a, Maria José Ruiz-Chancho ^{a,1}, Mercedes Barbero ^b, Roser Rubio ^{a,c}, José Fermín López-Sánchez ^{a,c}

^a Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, Barcelona E-08028, Spain. email: toni.llorente@ub.edu

^b Departament de Biologia Vegetal, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 645, Barcelona E-08028, Spain

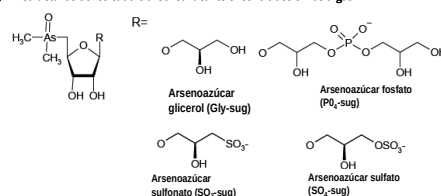
^c Institut de Recerca de l'Aigua, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 684, Barcelona E-08034, Spain

¹ Present address: Department of Geosciences, University of Bremen, Bremen, Germany.

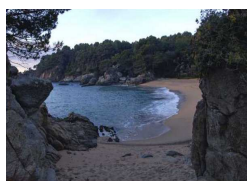
INTRODUCCIÓ

L'ús d'indicadors biològics de contaminació s'ha incrementat en els darrers anys, com una alternativa al monitoratge de la qualitat d'aigua. Un cas específic és l'ús d'algues com a bioindicadors de la contaminació per metalls en els ecosistemes aquàtics. L'objectiu d'aquest treball és l'estudi de l'especiació d'arsènic en una població natural d'algues d'una zona del litoral de la costa catalana (Mar Mediterrani). En particular l'estudi es va centrar en els comunament anomenats arsenosucres, els compostos d'arsènic que s'acostumen a trobar majoritàriament en algues. Es van prendre mostres de diverses espècies d'algues a les zones rocoses de la platja de Santa Cristina de Lloret de Mar (Costa Brava, Catalunya), al novembre de 2008. Algunes algues tenien gran quantitat de epífits dipositats en la seva superfície que van ser difícils d'eliminar. Així doncs, es va procedir a analitzar aquestes mostres sense epífits i amb epífits. El contingut total d'arsènic de les mostres es va determinar per ICP-MS després d'una digestió àcida utilitzant un equip de microones. Per dur a terme l'especiació d'arsènic es va aplicar una extracció amb aigua mitjançant agitació mecànica. Per a la separació de les espècies d'As presents en els extractes aquosos es van utilitzar dos tipus de separacions cromatogràfiques i es va utilitzar l'acoblament HPLC-ICP/MS. Percentatges significatius d'arsenobetaina s'han trobat en *Ulva rigida* i *Enteromorpha compressa*. La metodologia proposada es va validar amb l'anàlisi d'un Material de Referència Certificat.

Estructuras de los cuatro arsenozúcares encontrados en las algas

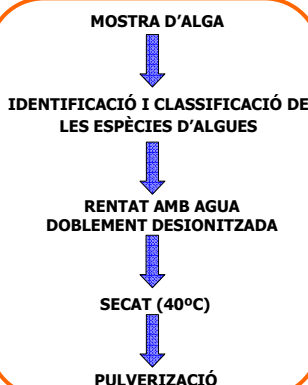


EXPERIMENTAL MOSTREIG

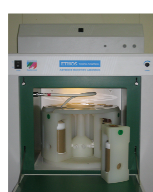
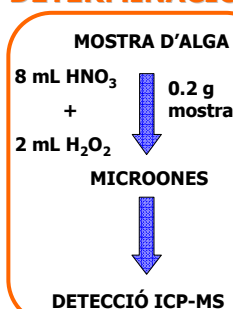


Zona de mostreig. Platja de Santa Cristina de Lloret de Mar (Novembre 2008)

PRETRACTAMENT DE MOSTRA



DETERMINACIÓ As TOTAL



MICROONES
Milestone Ethos Touch Control de potència 1000W i temperatura controlada

ICP-MS

- Agilent 7500ce equipat amb un nebulitzador BURGNER Ari Mist HP.
- Mode He (gas de col·lisió)



ACOBLAMENT HPLC-ICP/MS HPLC

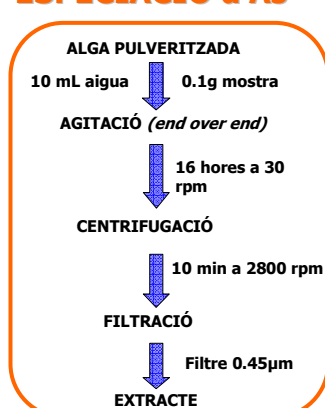
- Bomba quaternària model Agilent 1200
- Intercanvi aniònic: Hamilton PRP-X100. Fase mòbil dissolució de fosfats a pH=5.8.

- Intercanvi catiònic: Zorbax SCX300. Fase mòbil: piridina 20mM a pH=2.6.

ICP-MS

- Agilent 7500ce equipat amb un nebulitzador BURGNER Ari Mist HP i monitoritzat a m/z 75 i m/z 77 (⁴⁰As³⁷Cl i ⁷⁷Se).

ESPECIACIÓ d'As



As(III), As(V), DMA, MA, SO₃-sug, SO₄-sug i PO₄-sug

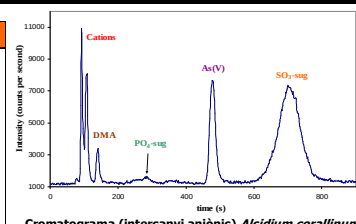
Identificació d'arsenosucres: extracte *Fucus serratus* [1]

RESULTATS

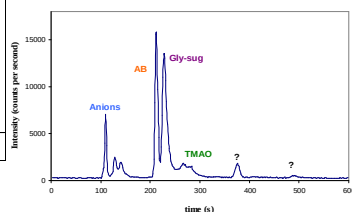
Nom Binomial	Tipus d'alga	Origen	As total (µg As kg ⁻¹)	Recuperació de columna %	Eficiència d'extracció %
<i>Ulva rigida</i>	Verda	Platja Santa Cristina	5.3 ± 0.8	78.7	45.6
<i>Codium effusum</i>	Verda	Platja Santa Cristina	20.43 ± 0.68	53.4	69.4
<i>Codium vernilara</i>	Verda	Platja Santa Cristina	27.0 ± 2.3	58.7	47.4
<i>Codium vernilara</i> epífits	Verda	Platja Santa Cristina	36.2 ± 5.8	78.4	56.8
<i>Halopteris flicina</i>	Bruna	Platja Santa Cristina	9.4 ± 2.3	83.2	55.6
<i>Halopteris scoparia</i>	Bruna	Platja Santa Cristina	9.1 ± 3.4	77.5	68.9
<i>Halopteris scoparia</i> epífits	Bruna	Platja Santa Cristina	11.5 ± 0.5	72.0	50.9
<i>Enteromorpha compressa</i>	Verda	Platja Santa Cristina	6.2 ± 0.2	75.3	46.7
<i>Jania rubens</i>	Vermella	Platja Santa Cristina	2.0 ± 0.1	86.9	52.3
<i>Cystoseira mediterranea</i>	Bruna	Platja Santa Cristina	39.0 ± 1.2	73.2	88.6
<i>Cladophora prolifera</i> epífits	Verda	Platja Santa Cristina	13.9 ± 0.8	74.7	53.4
<i>Alsidium corallinum</i>	Vermella	Platja Santa Cristina	11.0 ± 0.1	75.2	85.8
<i>Posidonia oceanica</i>	Verda (planta marina)	Platja Blanes	2.96 ± 0.09	77.4	43.2
<i>Sargassum vulvellum</i> *	Bruna	CRM	110.3 ± 0.7	85.0	92.1

* Valor certificat 115 ± 9 mg As kg⁻¹

Contingut d'arsènic total, recuperació de columna i eficiència d'extracció

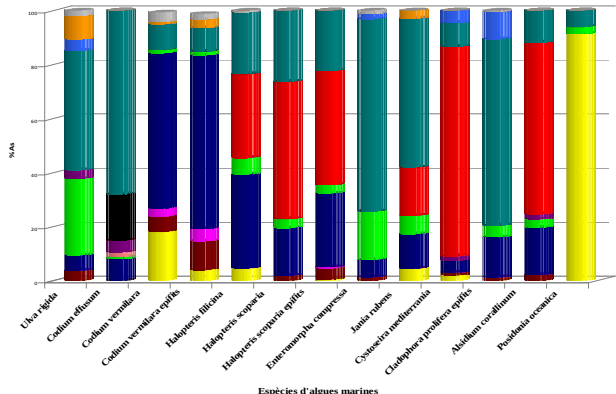


Cromatograma (intercanvi aniònic) *Alsidium corallinum*



Cromatograma (intercanvi catiònic) *Ulva rigida*

DISTRIBUCIÓ DE LES ESPÈCIES D'ARSÈNIC



CONCLUSIONS

- ✓ La zona de mostreig és apropiada per a fer un estudi d'especiació d'As en algues degut al contingut total d'aquest element i a la gran diversitat d'espècies d'algues trobades.
- ✓ En general, dins de les algues que es trobaven submergides a la mateixa profunditat, les algues que pertanyen a la divisió *Chlorophyta* contenen major concentració d'As total que les que pertanyen a les divisions *Rhodophyta* i *Heterokontophyta* (Cl. *Phaeophyceae*).
- ✓ S'han identificat i quantificat una gran proporció d'arsenosucres en la majoria de les algues, d'acord amb els valors reportats a la literatura per a algues marines.
- ✓ S'han trobat elevats percentatges d'As inorgànic a *Codium vernilara*.
- ✓ A la planta marina *Posidonia oceanica* s'han trobat baixos nivells d'arsènic, tal i com s'ha reportat a la literatura per aquesta planta marina.
- ✓ S'ha detectat arsenobetaina, en percentatges significants, a *Ulva rigida* i *Enteromorpha compressa*. Probablement el contingut d'AB és degut a la presència de microorganismes que transformen els arsenosucres a AB i no a la presència d'epífits a les algues [2].