SIMPÒSIUM INTERNACIONAL QUALITAT AMBIENTAL DE LES AIGÜES LITORALS

12 novembre 2010

Determinació de compostos d'arsènic en macroalgues marines del Golf Termaic (Egeu Nord) mitjançant LC-IPC/MS

Albert Pell[1], Giannis Kokkinis[2], Paraskevi Malead[3], Spiros A. Pergantis[2], José Fermín López Sánchez[1,4], Roser Rubio[1,4]

Email: albertpell@ub.edu

[1]Department de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Barcelona
[2]Laboratori de Processos Químics Ambientals, Departament de Química, Universitat de Creta, Rethymnon, Grècia
[3]Department de Biologia, Universitat Aristotèlica de Tessalònica, Tessalònica, Grècia
[4]Institut de l'Aigua, Universitat de Barcelona, Barcelona

Introducció

La contaminació mediambiental provocada per metalls es pot monitoritzar mitjançant organismes que bioacumulin certs metalls. Per a poder avaluar la contaminació d'arsènic, s'estudia la possibilitat de fer servir macroalgues com a bioindicadors, però cal tenir en compte que les diferents espècies químiques en les quals aquests compostos es poden trobar tenen toxicitat diferents, per exemple, l'arsènic inorgànic és molt tòxic mentre que l'arsenobetaïna no ho és gens. Tanmateix, les formes més comunes d'arsènic a les algues són els arsenosucres, la toxicitat dels quals, tot i no estar ben definida, s'admet que és molt baixa. Per tal de poder identificar i quantificar els compostos d'arsènic en una mostra cal utilitzar tècniques analítiques acoblades, tal com LC-ICP/MS.

Part experimental

Mostreig



Zona de mostreig del Golf Termaic, Egeu Nord.

Es van rocllir vint mostres d'algues a la part més interior del Golf Termaic, Egeu nord, a prop de la ciutat de Tessalònica on el corrent gira en el sentit de les agulles del rellotge. Es van dur a terme tres preses de mostra els mesos de juny, setembre i desembre a tres zones diferents del golf. Es van seleccionar deu espècies que es van mantenir a -80ºC fins l'anàlisi.
Els punts de mostreig corresponen a una zona industrial, Kalohori; una zona comercial on hi havia hagut agricultura, Viamyl; i una zona turística amb platges, Agia Triada.

Preparació de les mostres

- Identificació de la mostra
- Eliminació manual d'epífits i sorra
- Rentat amb aigua doblement desionitzada
- Assecat a 40ºC
- Molturació manual amb nitrogen líquid
- Emmagatzematge en ampolles de PET

Algues brunes: *Padina pavonica, Cystoseira barbata i Cystoseira compresa*
Algues vermelles: *Gracilaria verrucosa, gracilaria sp, Hypnea musciformis*
Algues verdes: *Ulva rigida, Enteromorpha instestinalis, Codium fragile*

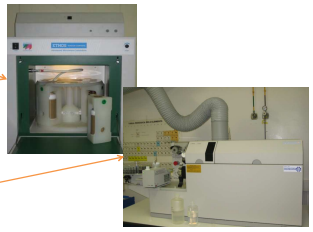

C. barbata


E. intestinalis



Anàlisi de l'arsènic total

- Digestió assistida per microones
  0,1 g mostra, 8 ml d'àcid nítric, 2 ml d'agua oxigenada
- Filtració amb paper de cel·lulosa i enrasament a 20ml
- Conservació a 4ºC fins el moment de l'anàlisi
- Anàlisi amb ICP/MS



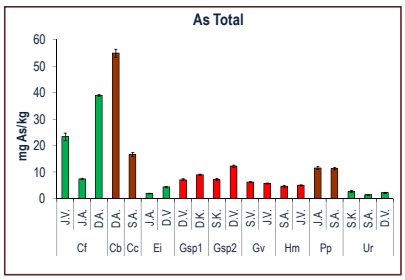
Especiació d'arsènic: LC-ICP/MS

- Extracció "end-over-end"
  0,1g mostra, 10ml aigua, 16h
- Centrifuació i filtració del sobrenedant
- Especiació d'arsènic del sobrenedant
- Digestió del pèl·let
- Anàlisis de l'arsènic total del sobrenedant i del pèl·let.



Resultats

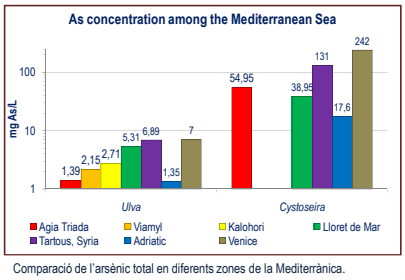
Arsènic total



Arsènic total de les mostres analitzades. El color de la barra indica el tipus d'alga, les lletres J, S i D el mes de mostreig i les lletres A,K i V la zona de mostreig.

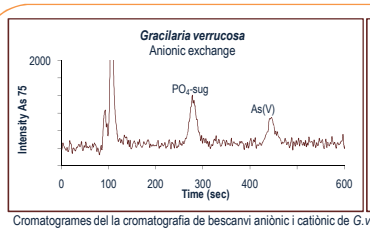
La concentració total d'arsènic de les algues brunes és superior a la de les verdes i vermelles. La mostra amb més arsènic és una alga bruna del gènere *Cystoseira*, els individus del qual presenten normalment elevades concentracions d'arsènic.
Aquelles mostres recollides al desembre presenten una concentració superior de les recollides al juny o al setembre. Tot i que hi ha mostres dels tres punts de mostreig, tan sols hi ha una espècie que s'hagi trobat als tres indrets però són de preses diferents. Tenint en compte els diversos comportaments enfront l'acumulació d'arsènic, no es possible obtenir dades concloents que correlacionin les tres zones de mostreig.

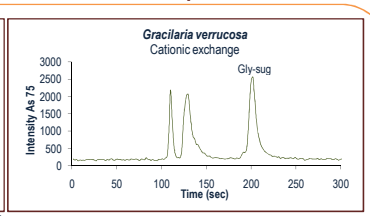
La concentració total d'arsènic de les algues del Golf Termaic tenen una concentració inferior a la trobada en altres estudis realitzats a la conca mediterrània.
Les concentracions trobades d'arsènic en espècies que pertanyen al gènere *Ulva* són inferiors a la meitat en l'estudi realitzat a la Llacuna de Venècia, una zona molt contaminada. Tanmateix, és al gènere *Cystoseira* on s'hi troba més diferència, essent la concentració de les algues de la llacuna cinc cops superior a la mostra d'Agia Triada.



Comparació de l'arsènic total en diferents zones de la Mediterrànica.

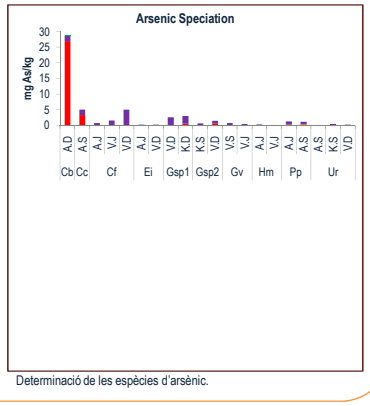
Especiació d'arsènic





Cromatogrames del la cromatografia de bescanvi aniònic i catiònic de *G.verrucosa*

Les anàlisis d'especiació d'arsènic es realitzen amb dos sistemes cromatogràfics diferents de bescanvi iònic, un de catiònic i un d'aniònic. La identificació dels compostos es realitza mitjançant comparació de temps de retenció amb patrons i un extracte de *F. serratus* que té identificats el arsenosucres.
Com es pot veure al gràfics de barres, totes les mostres contenen arsenosucres i tretze d'elles tenen arsènic inorgànic, les formes tòxiques. En algunes mostres s'hi ha determinat formes metilades d'arsenat que tenen una toxicitat inferior a aquest compost. Els pics no identificats en els cromatogrames corresponen a espècies amb temps de retenció no atribuïbles amb certesa a cap compost.
La espècie d'alga amb més concentració d'arsènic pertany al gènere *Cystoseira* i el principal compost d'arsènic és l'arsenat.



Determinació de les espècies d'arsènic.

Conclusions

De l'estudi dels resultats obtinguts, es conclou que:

- les algues acumulen més arsènic durant l'hivern que durant altres èpoques de l'any.
- els nivells d'arsènic de les algues del Golf Termaic són inferior a les trobades en altres llocs de la conca mediterrània.
- l'elevada concentració d'arsènic de les algues d'Agia Triada indica que el corrent d'aigua té un paper important en el transport d'arsènic dins del golf.

Bibliografia

Ruiz Chancho MJ, López Sánchez JF, Rubio R. Occurrence of arsenic species in the seagrass Posidonia oceanica and in the marine algae Lessonia nigrescens and Durvillaea antarctica. J.Appl.Phycol. 2009:1-8.
Malea P, Haritonidis S. Seasonal accumulation of metals by red alga Gracilaria verrucosa (Huds.) Papens. from Thermaikos Gulf, Greece. J. Appl. Phycol. 1999;11(6):503-509.

Agraïments

Els autors agraeixen al DGICYT (Ptojecte nº CTQ.2007-62261/BQU) y al Grup de Recerca Consolidat (Projecte nº SGR2009-1188) pel suport econòmic. Agraïm al Dr. T. Padró dels Serveis Cientificotècnics (Universitat de Barcelona) per l'ajuda rebuda amb les mesures de l'ICP/MS. Als autors també agraeixen al Prof. Kevin Francesconi per la donació de l'extracte de F. Serratus. A.Pell està agraït al CUR del DIUE (Generalitat de Catalunya) i al Fons Social Europeu pel suport donat mitjançant una beca predoctoral. G. Kokkinis està agraït al Programa ERASMUS per la beca de mobilitat rebuda.