

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS



**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA**

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE CONTAMINANTES ORGANICOS Y METALES
PESADOS EN LAS COSTAS DE GRAN CANARIA**

JAVIER GRACIA MARTÍN

Las Palmas de Gran Canaria, 2010

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento: INGENIERÍA DE PROCESOS

Programa de Doctorado: INGENIERÍA AMBIENTAL Y DESALINIZACIÓN

Título de la Tesis

ESTUDIO DE CONTAMINANTES ORGANICOS Y METALES
PESADOS EN LAS COSTAS DE GRAN CANARIA

Tesis Doctoral presentada por D/D^a Javier Gracia Martín

Dirigida por el Dr/a. D/D^a. Juan Emilio González González

El/la Director/a,

(firma)

El/la Doctorando/a,

(firma)

Las Palmas de Gran Canaria, a 29 de Enero de 2010

Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. D. Juan Emilio González González, Catedrático de Universidad, mi director de esta Tesis Doctoral, la dedicación que me ha prestado durante todos los años de realización de este estudio y la ayuda que me han proporcionado para la redacción de esta memoria. Por los consejos, sugerencias y por el ánimo que me han dado en los momentos difíciles.

También quiero mostrar mi gratitud a todo el grupo CAFMA del Departamento de Ingeniería de Procesos por su apoyo incondicional hacia mi persona. Gracias de todo corazón.

A mis compañeros de trabajo, por haberme hecho pasar los días más llevaderos y por apoyarme tanto en los días buenos como en los malos.

Finalmente, deseo agradecer especialmente a mi familia y, por supuesto, a mi mujer, Sonia, por el apoyo que me han dado en todo momento para que esta Tesis haya llegado a su fin. Sin su apoyo no lo habría logrado.

A todos, muchas gracias.

A mi familia,
A Sonia.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.-	1
1.1. Antecedentes.-	1
1.2. Introducción general.-	3
1.3. Islas Canarias.-	6
1.3.1. Gran Canaria.-	7
1.3.1.1. Origen del nombre de la isla.-	8
1.3.1.2. Descripción.-	10
1.3.1.3. Población.-	11
1.3.1.4. Clima.-	12
1.3.1.5. Vías de comunicación.-	12
1.3.1.6. Economía.-	12
1.4. La industria en Gran Canaria.-	13
1.5. Objetivos.-	19
1.6. Metodología general de la investigación.-	20
1.6.1. Laboratorio.-	20
1.6.2. Campo.-	20
1.6.3. Gabinete.-	20
1.7. Situación del área de estudio.-	21
1.8. Directiva marco de aguas.-	26
2. CONTAMINANTES ORGÁNICOS.-	31
2.1. Introducción contaminantes orgánicos.-	33
2.2. Pesticidas.-	34
2.2.1. Pesticidas organoclorados.-	38
2.2.1.1. DDT y análogos.-	40
2.2.1.2. Hexaclorociclohexano.-	41
2.2.1.3. Ciclodienos clorados.-	42
2.2.1.4. Toxafeno.-	43
2.2.2. Pesticidas organofosforados.-	43
2.2.3. Otros pesticidas.-	45
2.2.4. Toxicología de pesticidas.-	48
2.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.-	50
2.3.1. Origen de los PAH's.-	54
2.3.2. Toxicidad de los PAH's.-	57

2.4. Bifenilos policlorados.-	59
2.4.1. Toxicología de PCB's.-	63
2.5. Fenoles.-	65
2.5.1. Toxicología de fenoles.-	70
2.6. Compuestos orgánicos volátiles.-	73
2.6.1. Toxicología de VOC's.-	78
2.7. Transporte de contaminantes orgánicos.-	80
3. METALES PESADOS.-	83
3.1. Introducción.-	85
3.2. Ciclo biogeoquímico.-	87
3.3. Toxicidad.-	89
3.3.1. Grado de toxicidad y biodisponibilidad.-	90
3.4. Antimonio.-	92
3.5. Arsénico.-	93
3.6. Cadmio.-	94
3.7. Cinc.-	94
3.8. Cobre.-	95
3.9. Cromo.-	96
3.10. Estaño.-	97
3.11. Hierro.-	98
3.12. Manganeseo.-	99
3.13. Mercurio.-	100
3.14. Níquel.-	101
3.15. Plomo.-	102
3.16. Selenio.-	103
3.17. Vanadio.-	104
4. METODOLOGÍA.-	107
4.1. Método de toma y preparación de muestras.-	109
4.2. Preparación de las muestras.-	111
4.3. Materiales y reactivos.-	111
4.4. Extracción líquido-líquido.-	112
4.5. Microextracción en fase sólida.-	115
4.5.1. Fibras elegidas para el análisis en modo SPME.-	118
4.5.2. Optimización de la adsorción.-	120
4.6. Cromatografía de gases.-	121

4.7. Espectrómetro de masas.-	124
4.8. Absorción atómica.-	129
4.8.1. Sistema de atomización.-	130
4.8.1.1. Atomización con llama.-	130
4.8.1.2. Atomización electrotérmica.-	134
4.8.1.3. Generación de hidruros.-	137
4.8.2. Fuente de radiación.-	138
4.8.3. Monocromador.-	139
4.8.4. Detector.-	140
4.8.4.1. Métodos de corrección de fondo.-	143
4.9. Metodología analítica para determinar compuestos metálicos.-	145
4.10. Metodología analítica para determinar compuestos orgánicos.-	150
4.10.1. Automuestreador.-	150
4.10.2. Inyector.-	152
4.10.3. Horno de columna.-	155
4.10.4. Detector.-	158
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.-	175
5.1. Introducción.-	177
5.2. Cuantificación de analitos.-	177
5.2.1. Cuantificación de analitos: contaminantes orgánicos.-	177
5.2.1.1. Calibración de pesticidas.-	179
5.2.1.2. Calibración de PAH's.-	180
5.2.1.3. Calibración de PCB's.-	181
5.2.1.4. Calibración de fenoles.-	181
5.2.1.5. Calibración de VOC's.-	182
5.2.2. Cuantificación de analitos: metales pesados.-	194
5.3. Validación.-	196
5.4. Cálculo de incertidumbres.-	275
5.5. Resultados obtenidos y discusión de los mismos.-	295
6. CONCLUSIONES.-	353
7. BIBLIOGRAFÍA.-	355
8. ANEXOS.-	371

8.1. Rectas de calibrado de los pesticidas.-	373
8.2. Rectas de calibrado de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. -	397
8.3. Rectas de calibrado de los PCB's.-	407
8.4. Rectas de calibrado de los fenoles.-	415
8.5. Rectas de calibrado de los compuestos orgánicos volátiles.-	427
8.6. Cromatogramas.-	443
ÍNDICE DE TABLAS.-	449
ÍNDICE DE FIGURAS.-	463

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes.

En Gran Canaria hay más de 32 emisarios submarinos sobre el litoral, largas tuberías que se adentran al mar soltando aguas residuales en muchos casos sin depurar y muchos de ellos industriales, Canarias está al borde de la posible degradación de su litoral. Acabar con los vertidos al mar, debería ser uno de los principales objetivos para las Administraciones de Gran Canaria.

Existen varios antecedentes en el estudio la isla de Gran Canaria, uno de ellos es una tesis doctoral del año 2003 [1] en el que se hace un diagnóstico del Puerto de la Luz y Las Palmas desde el punto de vista de identificar las posibles incidencias medioambientales, reconocimiento del cumplimiento de la legislación y proponer medidas correctoras para disminuir el impacto ambiental de industrias y empresas.

Es por ello que se indica el muelle deportivo como contaminación por hidrocarburos debido a derrames por reparación y mantenimiento de embarcaciones *in situ*, el muelle pesquero debido a emisiones de gases de las chimeneas de los buques y el muelle Reina Sofía donde hay contaminación por reparación de naves y se producen partículas en suspensión por este hecho, así como aceites de talleres. A todo esto se le suma el hecho de que la mayoría de las empresas del puerto no disponen de SGMA (Sistema de Gestión Medio-Ambiental).

Otro antecedente importante son los estudios de L. D. Boada y M. Zumbado en los que encuentran residuos de pesticidas organoclorados en la población de las islas canarias, siendo el estudio de población para personas comprendidas entre los seis y los setenta y seis años. En sus artículos [2], [3] y [4] justifican la aparición de pesticidas organoclorados a la utilización en el pasado de estos para la agricultura, esto viene corroborado por el alto número de derivados y metabolitos del DDT. Dichos pesticidas fueron ampliamente usados por los agricultores en los años 70 del siglo XX.

Otro antecedente son los artículos de J.J. Santana Rodríguez [5] en el estudio de clorofenoles, compuestos que son ampliamente usados por la industria química para la fabricación de polímeros, telas, drogas, tintes, ... en sedimentos de Gran Canaria y Fuerteventura.

Otro antecedente es un artículo de Carmen Rubio [6] en el que se hace un estudio del plomo que nos entra a través de la dieta en la población canaria. Las altas concentraciones de plomo pueden afectar a disfunciones en el sistema nervioso de fetos, niños y adultos, así como disfunciones en el sistema reproductivo, tracto gastrointestinal y alzheimer. Los grupos de alimentos con mayor plomo son el pescado, las bebidas alcohólicas y los fiambres y salchichas. Se concluye que la ingesta diaria de plomo es superior a 72.8 µg de Pb/día en La Gomera, Lanzarote, Tenerife y Gran Canaria, estando este valor por debajo de la ingesta semanal tolerable provisional.

Otro antecedente [7] es un proyecto de la Dirección General de Aguas del Gobierno de Canarias realizado en el Valle de Guerra, Tenerife y en el Barranco de La Aldea, Gran Canaria en el que se constata contaminación por pesticidas en aguas subterráneas, en el que además dan una gran importancia a la forma realizar la toma de muestra.

Otro antecedente [8], que aunque no se deba a Gran Canaria porque se ha llevado acabo en la isla de Tenerife, es un artículo de Gonzalo Lozano en el que se analiza cadmio y plomo en algas, y en el que se concluye que a la salida de las aguas urbanas del polígono industrial de Puertito de Güímar y Punta Barbero las contaminación por estos metales es mayor

1.2. Introducción general.

Cuentan los científicos que la vida se inició en el mar y que cuando apenas se estaba formando La Tierra el mar la abarcaba por completo; no permitía que sobresaliera ninguna montaña de tierra. Sin embargo, cuando se presentaron las glaciaciones, las aguas se fueron concentrando en lugares determinados hasta dejar superficies de tierra al descubierto.

Allí los investigadores han encontrado, como fósiles, las huellas del oleaje sobre las rocas, depósitos de agua salada y gran cantidad de esqueletos y conchas. Estas tierras emergidas forman los actuales continentes, las islas grandes y los islotes, y abarcan el 30 % de la superficie terrestre. En cambio el total del área cubierta por océanos y mares es del 70 % de su superficie de la Tierra. El agua que cubre un 70% de la superficie del planeta, se encuentra distribuido de la siguiente forma:

- Océanos y mares 97.2%
- Hielos y glaciares 2.15%
- Aguas subterráneas 0.62%
- Lagos y ríos 0.017%
- Atmósfera 0.001%
- Seres vivos 0.0001%



Fig. 1.- Imagen de La Tierra.

Desde su origen, los mares han sufrido una transformación constante. Las lluvias arrastraban hacia La Tierra gases atmosféricos, que por medio de las reacciones químicas fueron integrando los compuestos característicos tanto de la tierra como de las aguas. La composición del agua de mar se fue complementando debido a la acumulación de sales y minerales, lo que produjo la salinidad del mar, que actualmente tiene un promedio de 35 gramos de sales en un litro de agua.

La característica principal del medio oceánico es que se halla poblado en las tres dimensiones del espacio, es decir, a lo largo, a lo ancho y en profundidad, mientras la fauna (con excepción de las aves y algunos insectos) y la flora terrestre sólo ocupan la superficie de los continentes, lo que hace que la distribución de los vegetales y animales de los mares y océanos siga pautas muy especiales. La disposición de los organismos caracterizará diferentes regiones del océano, y se puede observar que la mayor concentración y cantidad de organismos marinos se presenta cerca de los continentes o de las islas, y que, también varía esta cantidad de seres vivos en relación con su distribución vertical.

Los términos mar y océano se emplean a menudo como sinónimos para referirse a las extensiones de agua salada. Sin embargo, desde el punto de vista geográfico, el mar es una masa de agua sustancialmente menor que un océano. Los océanos han sido divididos -de manera convencional y utilizando un criterio geográfico que en realidad no existe- en Océano Glacial Ártico, Océano Atlántico, Océano Pacífico, Océano Indico y Océano Glacial Antártico.

Los mares son, por otra parte, porciones determinadas en los océanos; tienen dimensiones menores que éstos y, según sus características, han recibido diferentes nombres, aunque tal nomenclatura es completamente arbitraria y se utiliza indistintamente y con tal precisión. Sin embargo, los mares se pueden clasificar en tres grandes grupos: mares cerrados o interiores, mares litorales, y mares continentales.

El fondo del mar es un mundo aparte en sí mismo. Los científicos han dividido el fondo del mar en tres zonas:

La plataforma continental: A las aguas de la plataforma continental, las penetran fácilmente los rayos del Sol, creándose un ambiente favorable para la vida vegetal y animal. En esta zona del océano se concentra la mayor diversidad de especies vivas, pues en ese lugar se presentan diferentes condiciones de ambiente y, por lo tanto, pueden encontrarse organismos que se adaptan a las aguas calientes o frías y a la alta o baja salinidad, o los que buscan las rocas azotadas por las olas, o los cientos depositados en aguas tranquilas.

El talud continental: Estos marcan los verdaderos límites entre los dominios terrestres y marinos; se puede así considerar que allí termina la tierra y comienza la zona oceánica.

Los reinos abismales: El maravilloso panorama de las profundidades oceánicas está formado por un variado terreno que presenta llanuras, cordillera, altas montañas marinas, empinados cañones, asombrosas trincheras y hendiduras. Los científicos han clasificado las formas submarinas en tres grandes grupos, para estudiarlas: *formas planas*, que comprenden la mayor parte de las cuencas oceánicas; *formas salientes*, que pueden ser de dos tipos: unas forman cordilleras de gran extensión y longitud que, según sus características y relieve, se denominan *dorsales* o *macizos*, y los *pitones* o picos submarinos que son montañas marinas aisladas.

Las aguas de los océanos del mundo están sometidas a amplios movimientos durante los cuales el mar aparece surcado por corrientes: unas de gran velocidad, otras muy lentas; unas periódicas, otras intermitentes.

A veces, las corrientes se convierten, tanto por su anchura, extensión y profundidad como por su permanencia, en los agentes principales de transporte del calor ecuatorial hacia los polos y del frío polar hacia las regiones tropicales, es decir, aportan el calor y la vida y, en ocasiones, el frío y la desolación.

También se tienen que considerar que en las profundidades del océano se producen, a veces, grandes corrientes que no se reflejan en la superficie. Al océano lo recorren fuertes "olas internas" que no han provocado ni el viento, ni las tormentas.

Las mareas también intervienen en la modificación de las características de las costas, pues depositan o se llevan material. En la desembocadura de los ríos, el material se puede depositar cerca de la orilla, formando los llamados *bajos*; o puede ser transportado y dispersado por las corrientes paralelas a la costa.

Las características que tomarán las diferentes costas modificarán también la vida tanto vegetal como animal que en ese lugar se desarrolle, allí se encontrarán seres cuya forma de vida sufre una exposición cíclica al mar y al aire, a causa de las mareas.

1.3. Islas Canarias

El archipiélago está formado por siete islas principales y algunos islotes. Su origen es volcánico y son el resultado de fenómenos eruptivos surgidos bajo el mar con una gran diferenciación geológica y topográfica, que se ha ido incrementando a lo largo del tiempo por procesos de erosión fluvial, marina y eólica.

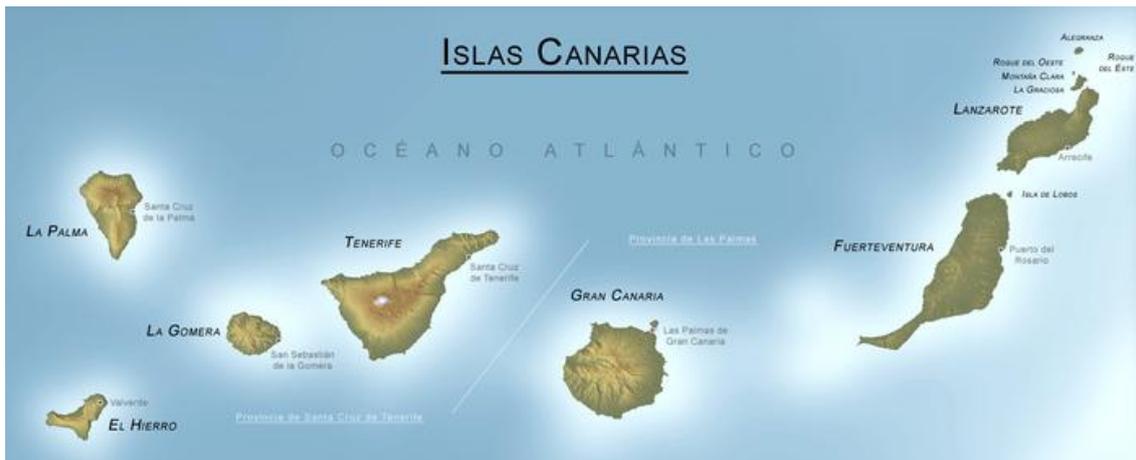


Fig. 2.- Mapa de las Islas Canarias.

El relieve de la mayoría de las islas es muy accidentado. El clima es subtropical cálido y oceánico, las temperaturas son templadas y la pluviometría escasa. Las islas más occidentales, especialmente en el norte de las mismas, son más húmedas gracias a la influencia de los vientos alisios.

De manera general, en cada isla se distinguen la costa norte, formada por altos acantilados, y la costa sur, de carácter abierta y arenosa con una mayor cantidad de playas. Un rasgo característico de todo el archipiélago es la estrechez de la plataforma continental.

El archipiélago canario, por razones orográficas, geológicas y climáticas, presenta ecosistemas únicos en el continente europeo, enmarcados dentro de la Región Macaronésica.

1.3.1. Gran Canaria

Gran Canaria es una isla del Archipiélago Canario situada en el Océano Atlántico, junto a las costas del norte de África y que pertenece políticamente a España. Junto con las islas de Lanzarote y Fuerteventura forma la provincia de Las Palmas, integrada además por los islotes de La Graciosa, Alegranza, Montaña Clara, Roque del Este, Roque del Oeste e Isla de Lobos. La capital de la isla es Las Palmas de Gran Canaria, siendo también capital de la provincia

oriental (Las Palmas) y de la Comunidad Autónoma de las Islas Canarias, compartida con Santa Cruz de Tenerife. Gran Canaria se encuentra en la región central de Canarias.



Fig. 3.- Imagen de la isla de Gran Canaria.

1.3.1.1 Origen del nombre de la isla.

No existe unanimidad entre los historiadores sobre el origen del nombre de la isla. Durante años se aceptó como más probable la teoría de que el nombre aborigen de la isla fuese Tamarán o Tamarant, y que ésta estaba dividida en los guanartematos de Telde y Gáldar. Sin embargo, la tradicional aceptación de dicha denominación está siendo cuestionada en fechas recientes, desde el momento en que la palabra Tamarán aparece por primera vez en el siglo XIX, no constatándose su presencia en ninguna fuente clásica ni de la época de la Conquista. Es más probable que Canaria sea la versión latinizada del verdadero nombre aborigen de la isla o de la comunidad que la habitaba.

En el texto de Plinio el Viejo donde se relata la expedición mandada por Juba II, rey títere puesto por el Imperio Romano en la Mauritania, la isla aparece ya denominada como Canaria. El origen etimológico de *Canaria* se suele explicar debido a los perros o canes que aparecen en el propio relato de Plinio; otros estudios lingüísticos e históricos señalan que el origen de este topónimo está en el antropónimo *canarii*, una tribu bereber norteafricana que curiosamente aparece también mencionada en otro texto de Plinio.

El nombre de Canaria, que con la conquista sería extendido al conjunto del archipiélago (en plural: Canarias), siguió utilizándose para referirse a la isla durante mucho tiempo, si bien, convivió con la denominación Gran Canaria aparecida ya en el siglo XIV, siendo el uso de uno u otro apelativos válidos durante siglos.

Para el surgimiento del apelativo "Gran" hay distintas versiones, todas coincidentes en que fueron los conquistadores los que añadieron dicha palabra, con una mezcla de temor y admiración, a la vista de la valentía y buen hacer de los nativos de la isla en la batalla y en su rutina diaria, así, como por la riqueza paisajística de la isla. La primera referencia ("Canaria la Grande") aparece en la Crónica de Enrique III, que alude a 1393, pero que data de las primeras décadas del siglo XV. Es en *Le Canarien*, obra escrita en los primeros años del siglo XV sobre las campañas de los normandos en las islas, donde aparece por primera vez de forma inequívoca este término aplicado a la isla.

Aunque errónea por el hecho de que se ve precedida por alusiones a "Gran Canaria" o "Canaria la Grande" en escritos anteriores, es de muchos conocida también la versión de que el origen del apelativo de "Gran" que se le da a la Isla de Canaria tiene su origen en una disposición de la Reina Isabel I de Castilla, llamada La Católica en el siglo XVI, en la que se puede leer como sigue: "[...] y desde ahora mando que aquesta, mi ínsula de Canaria, sea llamada Grande". Esto dispuso la soberana de Castilla, habida cuenta del empeño puesto por los conversos aborígenes grancanarios a las órdenes de su

rey Fernando Guanarteme en la conquista del último reducto por someter del archipiélago canario que era la Punta de Anaga, en la vecina isla de Tenerife.

Los antiguos nativos de la isla eran los denominados canarios, gentilicio que, por otro lado, ha seguido utilizándose para hacer referencia a los habitantes de esta isla hasta hace pocas décadas. Actualmente, el gentilicio es "grancanario" y, de manera informal y coloquial, podemos encontrarnos con el término *canarión*.

1.3.1.2. Descripción.

La isla de Gran Canaria es la tercera en extensión y la segunda en población del archipiélago canario, con 807.049 habitantes (Instituto Nacional de Estadística, enero de 2006). Gran Canaria, con sus casi 1.600 km², se encuentra a 28° latitud Norte y 15° 35' longitud Oeste y ha sido bautizada como "continente en miniatura" por la diversidad de su clima, su geografía, su flora y su fauna.

Tiene una forma circular con un macizo montañoso en el centro. Su altitud máxima es el Pico de las Nieves con 1.949 metros. Destacan también algunos monumentos naturales como el Roque Nublo (1.813 metros) y el Roque Bentayga.

Gran Canaria es Reserva de la Biosfera declarada por la UNESCO el 29 de Junio de 2005 abarcando un 46% del territorio terrestre y 100.458 has. de zona marina.

En la isla podemos distinguir dos zonas o regiones: El *Noreste* (Neocanaria) de formación más reciente y donde aparecen algunos terrenos sedimentarios y de formación submarina. En esta zona encontramos terrazas y algunos conos volcánicos como la Montaña de Arucas, el Pico y Caldera de Bandama, así como otras calderas de erosión en el este, en Tenteniguada, Temisas y

Tirajana. También encontramos en esta zona algunos llanos. En esta región se ubican los barrancos de Telde, Guayadeque y Tirajana.

En el extremo Noreste se encuentra una pequeña península llamada La Isleta, unida al resto de la isla por el Istmo de Guanarteme, con las playas de Las Canteras y Las Alcaravaneras situadas a sus márgenes.

La zona *Suroeste* (Tamarán). La parte más antigua de la isla, hecho que puede constatarse fácilmente por la cantidad de barrancos que aparecen. A esta región pertenece también el centro de la isla, donde encontramos las altitudes máximas. Destaca por otro lado el macizo de Tamadaba con sus acantilados. El Risco Faneque, situado a pocos metros de la costa, tiene una altitud de 1.096 metros sobre el nivel del mar. En esta región se ubican los barrancos de la Aldea, Agaete, Arguineguín y Fataga, entre otros. Cabe destacar también la reserva natural especial de las Dunas de Maspalomas, una de las zonas turísticas más importantes de Canarias, junto con la anexa Playa del Inglés.

Gran Canaria posee 32 Espacios Naturales protegidos, entre los que destacan el Parque Rural del Nublo, la Selva de Doramas, el Barranco de Azuaje, Tamadaba, Pino Santo, Inagua, etc. Los roques son formaciones volcánicas de tipo rocoso que se erigen en el paisaje. Destacan el Roque Nublo, con 1.813 m de altitud (símbolo de la isla), el Cura (también conocido como El Fraile), La Rana, El Dedo de Dios, Bentayga, el Roque de Gando, y el Peñón Bermejo. Algunas playas de la isla son Maspalomas, Playa del Inglés, playa de Las Canteras, Puerto Rico, La Laja, San Agustín, etc.

1.3.1.3. Población.

La isla tiene una población censada de 807.049 habitantes (2006), de la cual el 47% vive en su capital, Las Palmas de Gran Canaria (377.056). Las ciudades que le siguen en población son Telde (97.525), Santa Lucía de Tirajana (57.211), San Bartolomé de Tirajana (47.902), Arucas (34.874), Ingenio

(27.934) y Agüimes (26.593), entre otras. Además al ser el turismo la principal actividad de la isla, cuenta con un importante número de población flotante

1.3.1.4. Clima.

En cuanto al clima, presenta una gran diversidad debido tanto a la gradiente latitudinal como la orientación y el efecto de los vientos alisios, que originan acusadas diferencias paisajísticas entre barlovento y sotavento. No obstante Gran Canaria es conocida como “continente en miniatura”. La capital de la isla, Las Palmas de Gran Canaria, es la ciudad con el mejor clima del mundo, según un estudio de la Universidad de Syracuse, y Mogán, en el sur de la isla, el lugar de Europa con más días despejados.

1.3.1.5. Vías de comunicación.

Las principales vías de comunicación de la isla con el exterior son el Puerto de La Luz, situado en la capital; el Puerto de Las Nieves, en el municipio de Agaete, vía de comunicación marítima interinsular; y el Aeropuerto de Gran Canaria, antiguamente conocido como Aeropuerto de Gando, situado a unos 18 km de la ciudad en el sureste de la isla, en los municipios de Telde, uno de los principales núcleos de población de la Isla, e Ingenio. La red viaria de la isla es muy densa y tiene como punto neurálgico la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria, aunque las carreteras interiores tienden a organizarse siguiendo la propia orografía de la isla, por los barrancos principales hasta la zona central, tal como hacía la red de caminos premodernos.

1.3.1.6. Economía.

El gran motor económico de la isla es el turismo, que a la vez ha sido el artífice del desarrollo del sector de la construcción.

1.4. La industria en Gran Canaria

Las dificultades que se ofrecieron en Canarias para el desarrollo de un proceso industrializador durante los siglos XIX y XX y, por supuesto, en épocas anteriores, han sido contrastadas por la historiografía isleña. En consonancia con esta situación de “imposible industrialización” o de crecimiento económico sin industria, dicha historiografía ha basculado fundamentalmente hacia temas relacionados con los flujos interiores y exteriores de mercancías.

La carencia de materias primas, de recursos energéticos y de agua, la falta de tradición empresarial e iniciativa y cultura industrial [9], tiene como consecuencia el hecho de que sean los intereses foráneos los que introduzcan las formas de organización empresarial en este territorio.

A esta razón se añade la singularidad del mercado canario –compartimentación insular, lejanía, etc., con los consabidos problemas de distribución añadidos, como argumentos esgrimidos para explicar los rasgos definitorios de una historia económica de Canarias sin industria.

El Archipiélago [10] seguirá en este sentido una evolución peculiar, pues la industria alimentaria mantendrá su hegemonía en torno a 1900, (Tabla 1) dando al sector fabril canario un perfil absolutamente desequilibrado desde mediados del siglo XIX hasta principios de nuestro siglo; a la altura de 1933, el peso de los alimentos se habrá reducido sensiblemente, permitiendo una reestructuración más equilibrada; en 1973, cuarenta años después, el porcentaje apenas ha variado a nivel regional, pero sí ha modificado su posición relativa en el sector alimenticio nacional, ya que del 0'31 % de 1856 y el 0'72% de 1900 habríamos pasado al 4'10%; finalmente, en 1992, sin contar energía y agua, su posición volvería a ser absolutamente dominante, con un porcentaje del 56'50% de participación en el VAB (valor añadido bruto) y un 44'94% del empleo, situación que justifica plenamente su consideración de rasgo definitorio histórico de la estructura industrial canaria.

Tras la segunda guerra mundial, pasaríamos del crecimiento sin industria a la “industrialización posible” [11] que debería ser inducida por inversiones básicas del Estado. Téngase en cuenta que, en el Primer Plan de Desarrollo [12] la posibilidad de desarrollar una política industrializadora para Canarias ni siquiera había sido considerada; sin embargo, a fines de los sesenta, la iniciativa de las corporaciones locales tuvo como resultado la realización de estudios que postulaban soluciones mucho más “industrializadoras”.

Los subsectores clave de la economía canaria al filo de los setenta eran: el refinado de petróleos, la construcción, el tabaco y las conservas de pescado; y, sin embargo Canarias tenía ante sí cincuenta y tres industrias viables y diez subsectores con futuro: cinco directamente relacionados con la pesca (conservas, congelación, frío para barcos, redes y reparación naval), otros dos alimentarios (conservas vegetales y cárnicas), el tabaco y, finalmente, el papel.

Quisiera destacar el hecho de que el subsector de industrias alimentarias (alimentación, bebida y tabaco) es uno de los pivotes, junto a energía y agua, sobre los que bascula la actividad de la empresa industrial en la actualidad; esta situación puede considerarse un rasgo estructural de la historia contemporánea de Canarias, que se ha visto reforzado en los últimos años.

**INDUSTRIA FABRIL EN CANARIAS (1856-1973).
DISTRIBUCIÓN SECTORIAL EN PORCENTAJES**

	1856	1900	1933	1973	1992
Alimenticios	85,67	86,07	37,93	35,28	56,46
Textiles y cuero	4,58	0,10	8,87	9,09	0,37
Metalúrgicas	0,00	3,67	12,06	11,39	8,69
Química	5,09	3,67	3,72	16,33	2,72
Artes Gráficas	0,00	0,86	11,65	7,96	9,38
Cerámica y vidrio	4,66	5,63	14,95	9,74	13,31
Madera y corcho	0,00	0,00	10,82	10,21	5,88
Otros	0,00	0,00	0,00	0,00	3,19
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 1.- Evolución de la industria desde 1856 hasta 1973.

Las empresas canarias pueden ser caracterizadas, en primer lugar, por su extrema juventud. En su gran mayoría, habrían comenzado a operar en el mercado canario en las dos últimas décadas. El desarrollo del tejido empresarial sería consecuencia directa, entonces, de la expansión de la actividad turística. La edad media de las empresas industriales, objeto preferente de este estudio, entre 20 y 30 años, sería de las relativamente más altas. La isla, en segundo lugar, se presenta como el ámbito preferente de actuación, con una concentración empresarial notable en Tenerife y Gran Canaria. Elementos definitorios en consonancia con lo anterior, serían la especialización territorial insular, de un lado, y la escasa proyección exterior de las actividades isleñas.

Desde el punto de vista de la empresa-industrial, superarían estas restricciones las tabaquerías, las conservas de pescado, el refinado de petróleo y la construcción y reparación naval. Si ampliamos el panorama al conjunto de la economía canaria, los renglones principalmente volcados hacia el exterior habría que buscarlos en el turismo y en el sector agro-exportador. No debe extrañarnos, en tercer lugar, la especialización de las firmas canarias en torno a los servicios, en consonancia con la regresión espectacular de la agricultura y la debilidad del tejido industrial. En relación al resto del país, la actividad manufacturera y la construcción ocupan un espacio menor y, a la inversa, el comercio, pero sobre todo los servicios, son atendidos por mayor número de empresas.

También es oportuno que destaquemos [10] la reducida presencia de sociedades extranjeras, en cualquier caso una parcela inferior al 10% del universo empresarial. Las multinacionales de servicios (distribución, hoteles etc.,) tendrían el mayor protagonismo mientras que la inversión en empresas industriales sería más moderada y selectiva.

Quizá las notas que explican mejor la realidad empresarial haya que referirlas a la dimensión de las empresas. El número de trabajadores y la facturación nos conducen a tamaños y volúmenes reducidos.

Así pues en el primero de los aspectos, Canarias no se alejaría de la norma nacional; no obstante, el Archipiélago ofrece una proporción menor de empresas sin asalariados, compensada, sin embargo, por el porcentaje mayor de entidades que no sobrepasan los 20 trabajadores. En cuanto al volumen de facturación tampoco las diferencias son significativas. El estudio de la Cámara de Comercio nos permite identificar a las primeras empresas insulares y considerar, entre ellas, el papel principal de la empresa industrial. Así pues de las 43 principales entidades, las 13 propiamente industriales ocupan el primer lugar del escalafón con el 40'87% de la facturación y el 36'67% del empleo.

La relativa juventud de las empresas canarias que antes indicábamos puede contrastarse, del mismo modo, midiendo la edad de las más importantes. Tan solo nueve de ellas habrían sido fundadas antes de 1940.

La comparación de Canarias con el conjunto nacional ofrece también interés. El Archipiélago se diferencia claramente por el predominio ocupacional en las industrias de bienes de consumo, en especial en los renglones de alimentación (conservas, bebidas y tabaco), que han marcado las pautas de la evolución industrial canaria del siglo XX.

En este apartado, su diferencial positivo con respecto al conjunto nacional, que ya era alto en 1958 (+15'95 puntos), no hace más que incrementarse veinte años después (+21'01). En estas variaciones, junto a un peso relativo semejante al nacional de energía y agua, hay que buscar las características singulares de la empresa industrial isleña.

En cuanto al número de establecimientos, en tercer lugar, Canarias presenta igualmente peculiaridades que deben encontrarse, otra vez, en el mayor peso

relativo de las empresas que producen bienes de consumo (+8'21 en 1958 y +9'61 en 1978). En correspondencia, transformados metálicos y mecánica de precisión, aumentan en sentido negativo sus diferencias; y no tanto los grupos de bienes intermedios y energía como puede verse en la tabla 2.

Finalmente, un indicador general, de la mayor o menor atomización empresarial, puede ser el ratio empleados/establecimiento. La lectura del mismo nos muestra una tendencia manifiesta –aunque poco pronunciada – al aumento de tamaño de las empresas canarias; no obstante, debe señalarse la excepción de energía y agua, ya comentada. De todas formas, el incremento relativo del ratio empleados/establecimiento es menor que en el resto del país, donde el crecimiento industrial bascula en estas mismas fechas del lado de la industria pesada y mecánica [13], lo cual no es óbice para que algunas plantas industriales (vidrios, cemento, química) de las islas empiecen a tener plantillas notables.

**ESTABLECIMIENTOS INDUSTRIALES POR GRUPOS,
COMPARACIÓN CANARIAS-ESPAÑA (1958-1978)**

	1958					1978				
	Canarias	%	España	%	Dif.%	Canarias	%	España	%	Dif.%
I	65	0,54	5.153	1,05	-0,51	278	7,78	14.492	7,71	0,07
II	748	6,20	39.713	8,09	-1,89	297	8,32	17.101	8,83	-0,51
III	1.175	9,74	76.342	15,55	-5,81	402	11,26	39.596	20,44	-9,18
IV	10.076	83,52	369.646	75,31	8,21	2.594	72,64	122.118	63,03	9,61
TOTAL	12.064	100,00	490.854	100,00		3.571	100,00	193.757	100,01	

I. Energía y agua

II. Extracción y transformación de minerales no energéticos. Industria química.

III. Transformación de metales. Mecánica de precisión

IV. Elaboración de bienes de consumo

Tabla 2.- Evolución de la industria Canaria y Peninsular.

Actualmente, la contribución de los distintos sectores productivos al VAB de la Comunidad Autónoma de Canarias en 2005 fue de un 80,3% del sector

Servicios, un 11,7% de Construcción, 6,6% de Industria y Energía, y un 1,5% del sector de Agricultura, Ganadería y Pesca, según el ISTAC.

La estructura de la economía canaria se encuentra más orientada hacia el sector Servicios que el promedio de la economía española, lo que reduce el peso relativo de los sectores de Industria y Energía. Las altas tasas de crecimiento del sector de Construcción han contribuido a aumentar en los últimos años su peso en el conjunto de la economía canaria.

NÚMERO DE EMPRESAS INDUSTRIALES SEGÚN RAMAS DE ACTIVIDAD			
	2003	2004	2005
TOTAL	3.776	3.700	3.803
Industrias extractivas petróleo, energía y agua	157	185	173
Alimentación, bebidas y tabaco	784	782	701
Textil, confección, cuero y calzado	131	143	133
Madera y corcho	479	369	416
Papel, artes gráficas y edición	412	414	435
Industria Química	54	57	54
Manufacturas de caucho y plástico	55	51	63
Productos minerales no metálicos	247	263	252
Metalurgia y fabricación de productos metálicos	772	746	871
Maquinaria y equipo	124	116	119
Material eléctrico, electrónico, óptico y similares	122	124	130
Material de transporte	128	120	115
Otras industrias manufactureras	310	331	341

Tabla 3.- Número de empresas canarias en diferentes sectores.

Finalmente un signo claro de modernización de las empresas puede buscarse en la reducida dimensión societaria de las mismas, por otro lado, no muy diferente de la norma nacional [14]. Queremos cerrar este sumario balance, matizando la calificación de anecdótica que ha merecido la empresa industrial muy ligada, por otra parte, [10] a sectores relacionados con la demanda interna y la coyuntura turística.

1.5. Objetivos

El objetivo fundamental de la presente tesis es realizar un estudio del agua de mar que rodea a las costas de Gran Canaria, el interés que supone tener unas aguas de calidad es vital para el buen desarrollo de la vida en la isla de Gran Canaria, por ello se va a hacer el seguimiento de compuestos tóxicos como son los metales pesados y los contaminantes orgánicos.

Para ello se buscaran las zonas que se estimen potencialmente mas contaminadas o con mayor riesgo de ello, de ahí la situación de la zona de estudio.

Para alcanzar el objetivo principal se detallan los siguientes objetivos específicos

- Determinación de compuestos fitosanitarios, ya sean compuestos organoclorados, organofosforados, organonitrogenados o carbamatos, en agua de mar.
- Determinación de compuestos aromáticos tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos y policlorobifenilos, en agua de mar.
- Determinación de fenoles, nitrofenoles y clorofenoles en agua de mar.
- Determinación de compuestos orgánicos volátiles en agua de mar.
- Determinación de metales pesados en agua de mar.

A partir de estos objetivos se espera poder evaluar la calidad de las aguas de las costas de Gran Canaria desde el punto de vista de compuestos orgánicos y metales pesados.

1.6. Metodología general de la investigación.

La metodología general de esta investigación comprende labores llevadas a cabo en tres ámbitos distintos: gabinete, campo y laboratorio.

1.6.1. Gabinete.

Este trabajo de investigación comenzó a partir de octubre de 2005 con la recopilación bibliográfica de la zona de estudio y de la isla de Gran Canaria, así como la búsqueda de antecedentes y el estado actual.

La parte final de este estudio comprende el trabajo e interpretación de los datos obtenidos en el campo y los resultados químicos de laboratorio.

1.6.2. Campo.

Desde el principio del estudio se empezó el trabajo de campo con la ubicación de los diferentes puntos de muestreo de agua de mar. En cada punto de agua se procedió a la medición de las distintas características del agua de mar, medición de parámetros físicos y químicos del agua en campo y toma de muestras de las aguas los análisis químicos. En total se realizaron 3 campañas de campo.

1.6.3. Laboratorio.

Las muestras tomadas en campo se llevaron al laboratorio donde se realizaron las determinaciones analíticas, que corresponden a análisis físico-químicos y orgánicos de las muestras de agua de mar. Todos los análisis se realizaron en el laboratorio del grupo CAFMA.

1.7. Situación del área de estudio

El archipiélago canario se extiende a 115 km de la costa occidental africana, entre los 27° y 30° de latitud norte, y 13° y 19° de longitud oeste. Dicho archipiélago está formado por siete islas mayores que son: Tenerife, Fuerteventura, Gran Canaria, Lanzarote, La Palma, La Gomera y El Hierro. La isla de Gran Canaria, objeto de la presente tesis, tiene una superficie de casi 1600 Km² y su altitud máxima es el Pico de las Nieves a 1949 m en la cumbre de la isla.

La intervención humana en el litoral de Gran Canaria está causando un importante impacto en el mismo. El desarrollo de complejos industriales en el entorno del litoral ha generado un deterioro de la calidad de las aguas litorales. También el crecimiento de los núcleos urbanos próximos al litoral supone un notable impacto por el vertido de sus aguas residuales al medio marino y, por último, el uso de abonos y plaguicidas en la agricultura está suponiendo un incremento de la contaminación de las aguas.

Para realizar el trabajo de investigación se han seleccionado trece puntos de la costa de Gran Canaria y once puntos del Puerto de La Luz en Las Palmas de Gran Canaria. La elección de estos puntos se debió bien a la presencia de zonas industriales como puertos o polígonos industriales o a la salida de vertidos de depuradoras. Se podían haber elegido muchos más puntos de muestreo pero consideramos que debido al alto número de parámetros a analizar con los elegidos ya suponían un gran esfuerzo económico y humano. Especial interés tuvo el Puerto de La Luz en el que se hizo un seguimiento con 11 puntos de muestreo. Cada punto de muestreo se le asignó un mínimo de tres replicas en diferentes épocas del año.

En la Tabla 4 y 5 se pueden ver las coordenadas geográficas de los puntos de muestreo tanto de la costa como del Puerto de La Luz, además se muestran

algunas observaciones aclarando si se trata de un puerto o la zona de vertido de polígonos industriales o depuradoras.

Punto	Localización	Coordenadas Geográficas	Observaciones
1	Tinocas	N28°08'06,18" O15°29'06,60"	Depuradora Tenoya
2	Arucas	N28°08'54,72" O15°32'29,88"	Salida desaladora
3	Bocabarranco	N28°05'54,72" O15°42'41,82"	Depuradora Gáldar
4	Agaete	N28° 05'54,78" O15°42'41,76"	Puerto de las Nieves
5	La Aldea	N28°00'23,70" O15°49'05,88"	Puerto
6	Arguineguín	N27°45'22,92" O15°41'05,16"	Puerto
7	Maspalomas	N27°44'04,68" O15°35'56,34"	Depuradora El Tablero
8	Las Burras	N27°45'45",60 O15°33'32,16"	Depuradora Las Burras
9	Castillo del Romerol	N27°47'43,32" O15°27'46,80"	Central Térmica Juan Grande
10	Arinaga	N27°50'54,18" O15°24'13,50"	Puerto
11	El Goro	N27°57'51,12" O15°22'53,40"	Polígono Industrial
12	Salinetas	N27°58'33,00" O15°22'34,50"	Polígono Industrial
13	Jinámar	N28°02'39,60" O15°24'48,66"	Central Térmica

Tabla 4.- Situación de los puntos de muestreo en las costas de Gran Canaria.

Punto	Localización	Coordenadas Geográficas	Observaciones
P1	Puerto de La Luz	N28°07'36,12" O15°25'28,80"	Gasolinera
P2	Puerto de La Luz	N28°07'39,24" O15°25'36,24"	Muelle Deportivo
P3	Puerto de La Luz	N28°07'19,80" O15°25'25,44"	Muelle Deportivo
P4	Puerto de La Luz	N28°08'22,80" O15°25'23,22"	Muelle Santa Catalina
P5	Puerto de La Luz	N28°08'37,68" O15°25'39,18"	Muelle del Refugio
P6	Puerto de La Luz	N28°08'48,18" O15°25'10,56"	Muelle Primo de Rivera
P7	Puerto de La Luz	N28°08'19,38" O15°25'02,58"	León y Castillo
P8	Puerto de La Luz	N28°08'12,60" O15°24,43,50"	Dársena Exterior
P9	Puerto de La Luz	N28°08'31,62" O15°24'42,30"	Muelle Elder
P10	Puerto de La Luz	N28°08'56,28" O15°24'51,36"	Muelle Gran Canaria
P11	Puerto de La Luz	N28°08'59,64" O15°24'26,34"	Dique R. Sofía (Astilleros)

Tabla 5.- Situación de los puntos de muestreo en el Puerto de La Luz de Gran Canaria.

En los planos siguientes, figuras 4 y 5, se pueden observar la posición de los puntos de muestreo de la isla de Gran Canaria y del Puerto de La Luz.

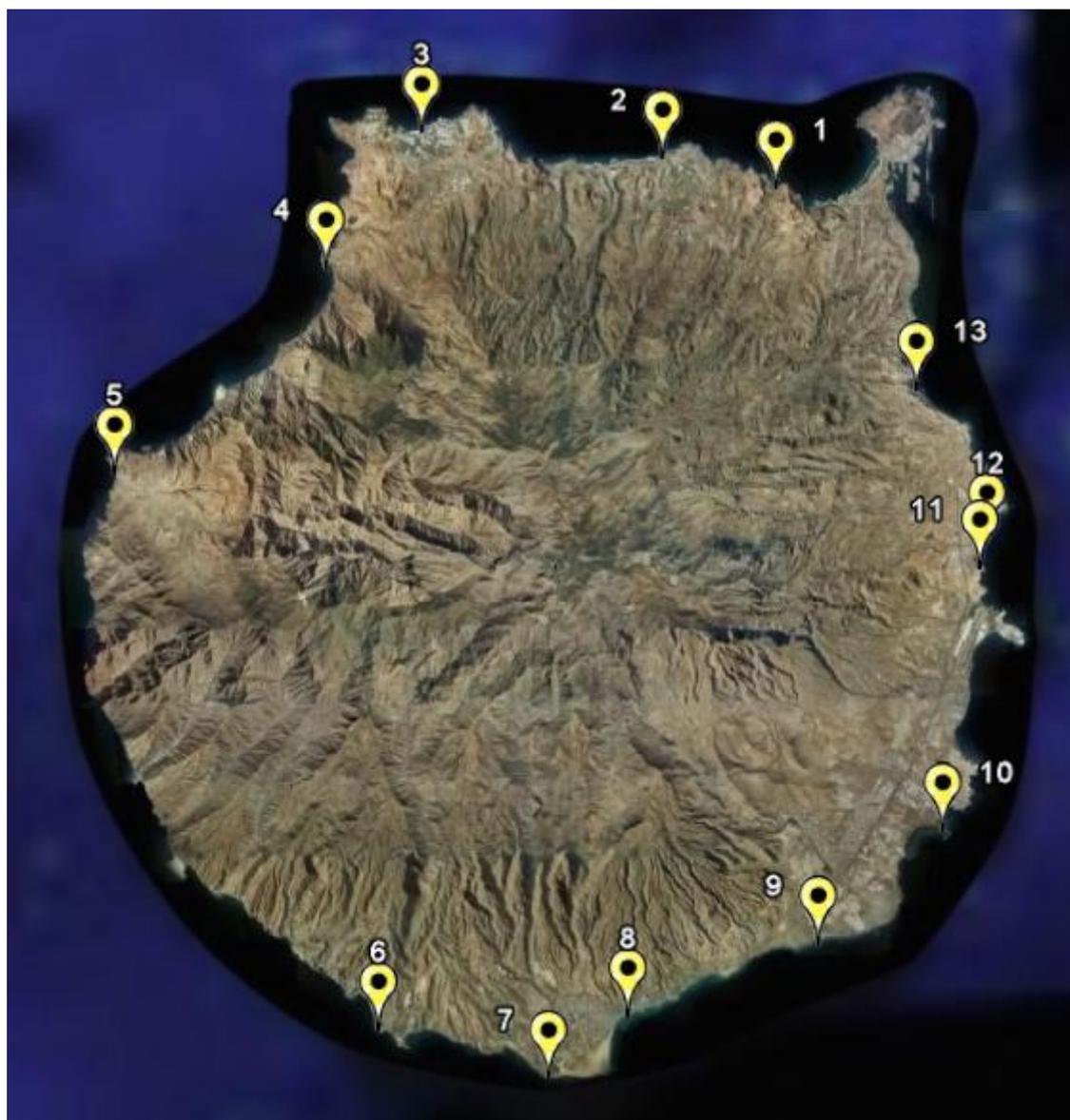


Fig. 4.- Ubicación de los puntos de muestreo en la costa de Gran Canaria.



Fig. 5.- Ubicación de los puntos de muestro en el Puerto de La Luz.

1.8. Directiva marco de aguas.

La Directiva Marco de Aguas (DMA) es considerada la normativa de aguas más importante de los últimos tiempos. Es el resultado de experiencias previas obtenidas en normativas anteriores.

El agua es una de las áreas más regulada por la legislación ambiental de la Unión Europea. La normativa europea del agua comenzó en los años 70 del siglo XX y desde entonces, hasta la aparición de la Directiva Marco de Aguas, se pueden diferenciar dos periodos. El primero, correspondiente a los años 70 y 80, se centró en legislar sobre los niveles de calidad de determinados tipos de aguas. El segundo periodo tuvo lugar en los años 90, y en él la legislación se preocupó especialmente del control y reducción de las fuentes de contaminación en su origen.

Al primer periodo corresponde la Directiva 76/160/CEE (1976), sobre la calidad de las aguas de baño, indicando que en los lugares de baño el agua debe tener un mínimo de calidad. Según esta directiva los Estados Miembros deben realizar un seguimiento de las aguas durante la temporada de baño, y llegado el momento, tomar medidas para mejorar el agua o prohibir el baño.

En este primer periodo también se creó la directiva 80/778/CEE (1980) en la que se establecieron las concentraciones máximas permisibles para ciertas sustancias no deseables en aguas potables.

En 1980 nace la Directiva sobre la protección de las aguas subterráneas Directiva 80/68/CEE (1980), en la que se prohibió el vertido directo de ciertas sustancias especialmente peligrosas y sometió a los vertidos indirectos al requisito de disponer de una autorización previa.

También en este primer periodo apareció la Directiva 76/464/CEE (1976), para la protección del medio ambiente acuático frente a la contaminación de ciertas

sustancias peligrosas divididas en dos listas, una con sustancias peligrosas por su toxicidad, persistencia y bioacumulación, y otra, incluía a otras sustancias peligrosas.

En el segundo periodo surgió la Directiva 91/271/CEE (1991) sobre tratamiento de aguas residuales urbanas, en la que se requería que antes del año 2005, todas las poblaciones de más de 2000 habitantes estuvieran dotadas de sistemas de canalización y recogida de aguas residuales urbanas, que deberían someterse a tratamiento secundario antes de su vertido, lo que supuso una serie de inversiones muy costosas. También se aprobó la Directiva 91/676/CEE (1991) sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura.

En este segundo periodo de los años 90 la normativa comunitaria era heterogénea y poco coherente [15]. Algunas directivas se referían a vertidos, otras solo a estándares de calidad, algunas reducían los vertidos de contaminantes y otras proteger las aguas a las que llegaban los contaminantes.

En el año 1997, la Comisión, a instancias del Parlamento Europeo, presentó una propuesta de Directiva Marco de Aguas que ofrecía una visión integradora de la política del agua y también propuso la derogación o modificación de varias directivas que estaban vigentes, mostrando así un cambio de rumbo tajante.

En un largo proceso, la Comisión concretó las distintas propuestas legislativas y entre los años 1998 y 2000, se produjeron las negociaciones con el Parlamento y el Consejo Europeo, hasta que finalmente el 22 de diciembre del 2000 entró en vigor la denominada Directiva Marco de Aguas, Directiva 2000/60/CE, que se publicó en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Así pues se estableció un marco comunitario para la protección de las aguas superficiales continentales, de transición, costeras y subterráneas, para prevenir o reducir su contaminación, promover su uso sostenible, proteger el

medio ambiente, mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos y atenuar los efectos de las inundaciones y sequías.

La DMA extiende el campo de la protección acuática a todas las aguas: establece el objetivo claro de que en el año 2015 se debe conseguir un buen estado ecológico para todas las aguas europeas y el uso sostenible del agua. De esta forma, la nueva Directiva representa un planteamiento ambicioso e innovador de la gestión del agua [16]. Un elemento esencial de ésta lo constituye la planificación hidrológica. En la Directiva se establece que se ha de elaborar un plan para cada cuenca fluvial europea, siendo este plan el principal instrumento para la programación y seguimiento de las actuaciones en materia de aguas. Los elementos principales de esta Directiva incluyen:

- La protección de todas las aguas (ríos, lagos, aguas costeras y subterráneas).
- El establecimiento de objetivos ambiciosos con el fin de asegurar que todas las aguas se encuentren en buen estado ecológico en el año 2015
- La necesidad de establecer una cooperación transfronteriza entre países, y también entre todas las partes implicadas.
- El asegurar la participación activa de todos los interesados, incluidas ONG y comunidades locales, en todas las actividades de gestión del agua.
- El contar con políticas de fijación de precios del agua y garantizar que el que contamine pague.
- La búsqueda de un equilibrio entre los intereses del medio ambiente y los que dependen de él.

Una tarea importante en el desarrollo de la Directiva Marco de Aguas es el establecimiento del estado de las masas de agua. A continuación [17], se expone un breve resumen de los pasos a seguir para llevar a cabo tal fin:

1. Delimitar la demarcación hidrográfica.
2. Identificar las categorías de masas de aguas presentes.
3. Establecer los tipos de aguas que hay utilizando para ello los parámetros indicados en la DMA.
4. Seleccionar los parámetros que hay que medir según la DMA.
5. Normalizar los protocolos de muestreo para todos los parámetros a medir.
6. Fijar, para cada tipo de agua, las condiciones de referencia de acuerdo con las especificaciones de la DMA.
7. Establecer para cada tipo las cinco categorías de estado ecológico y las dos de estado químico para cada uno de los parámetros biológicos, hidromorfológicos y químicos establecidos en la DMA.
8. Delimitar las clases de forma clara.
9. Si es necesario, implantar un control de investigación para resolver todos los problemas que no queden aclarados en este momento. También, elaborar los ejercicios de intercalibración necesarios entre Estados para asegurar que las cinco categorías de estado ecológico son comparables entre diferentes tipos.
10. A partir del momento en que se tengan los tipos de aguas y la forma de medir el estado ecológico, establecer un control de vigilancia con una frecuencia y densidad de puntos regulada.

Con todo esto se tendrá una herramienta para establecer cuál es el estado ecológico de cualquier masa de agua de la Unión Europea. La DMA establece un plazo para cada obligación que impone a los Estados Miembro que se puede apreciar en la tabla 6.

FECHA	ASUNTO	REFERENCIA
22/12/2000	Entrada en vigor de la directiva	Art. 25
22/12/2003	Transposición de la DMA a la legislación de los Estados miembros. Identificación de las Cuencas hidrográficas y Autoridades competentes.	Art. 24 y Art. 3
22/12/2004	Deben completarse los análisis de las presiones e impactos que afecten al agua y el análisis económico.	Art. 5
22/12/2006	Los programas de vigilancia deben ser operativos para servir de base a la gestión del agua. Debe comenzar la información y consulta pública desde esta fecha como límite.	Art. 8 y Art. 14
22/12/2008	Presentación al público de los Planes de Gestión de las Cuencas Hidrográficas provisionales.	Art. 13
22/12/2009	Publicación de los Planes de gestión de las Cuencas Hidrográficas y programas de medidas.	Art. 11 y Art. 13
2010	Implantación de la política de precios.	Art. 9
22/12/2012	Comienzan a ser operativos los programas de medidas.	Art. 11
22/12/2015	Habrán de conseguirse los objetivos medioambientales desde esta fecha.	Art. 4

Tabla 6.- Plazos de implementación de la DMA.

2. CONTAMINANTES ORGÁNICOS

2.1. Introducción contaminantes orgánicos.

Se define contaminante orgánico persistente a las sustancias químicas que persisten en el medio ambiente, se bioacumulan en la cadena alimentaria y suponen un riesgo de causar efectos adversos a la salud humana y al medio ambiente. Este grupo de contaminantes prioritarios está compuesto de pesticidas (como DDT), químicos industriales (como los bifenilos policlorados, los PCB's), y de forma no intencionada de productos derivados de procesos industriales (como las dioxinas y los furanos). Estos son transportados y llevados lejos de la fuente, atravesando fronteras internacionales, llegando incluso a regiones donde nunca se han utilizado o producido.

Entre los muchos efectos de los COP's (contaminantes orgánicos persistentes) sobre la salud figuran los defectos congénitos en seres humanos y animales, el cáncer, un amplio ámbito de efectos biológicos, alergias e hipersensibilidad y enfermedades del sistema nervioso central y periférico. Se considera que los trastornos reproductivos son causados por productos químicos que alteran las funciones endocrinas. Las doce sustancias tóxicas (conocidas como la lista negra) persistentes incluidas como prioritarias en la Convención de Estocolmo son Aldrin, Bifenilos policlorados, Clordano, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Hexaclorobenceno, Mirex, Toxafeno, Dioxinas y Furanos.

Los COP's son compuestos orgánicos con características particulares de toxicidad. Las más importantes:

- Sumamente estables y resisten la degradación fotolítica, química y biológica.
- Se acumulan en el tejido adiposo del organismo pasando a través de los alimentos; además, pueden ser transferidos de la madre al feto.
- Tóxicos y constituyen un grave riesgo para la salud y el ambiente.

- Persisten en el ambiente.
- Se trasladan largas distancias en el ambiente mediante el viento y las corrientes de agua.

La mayor parte de la exposición humana a los COP's se atribuye a la cadena alimenticia. La contaminación de los alimentos puede producirse mediante la contaminación ambiental del aire, agua y suelo o por el uso no autorizado de COP's.

Dentro de la presente tesis estudiaremos diferentes grupos de contaminantes orgánicos como son los pesticidas, PAH's (hidrocarburos aromáticos policíclicos), PCB's (bifenilos policlorados), VOC's (compuestos orgánicos volátiles) y fenoles. A continuación describiremos cada uno de ellos.

2.2. Pesticidas.

Los pesticidas se pueden definir como sustancias que sirven para combatir los parásitos de los cultivos, del ganado, de los animales domésticos, del hombre y de su ambiente [19].

Otra definición de pesticidas es aquella sustancia, mezcla de sustancias o ingredientes activos, cuyo propósito es prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga, ya sea debida a insectos, roedores, nemátodos, hongos, algas u otras formas de plantas terrestres o acuáticas, animales, bacterias o virus; además cabe incluir también, los productos que favorecen o regulan la producción vegetal con excepción de los nutrientes y los destinados a la corrección de suelos.

La Reglamentación Técnico-Sanitaria para la fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas en España [20], define los plaguicidas como “las

sustancias o ingredientes activos, así como las formulaciones o preparados que contengan uno o varios de ellos, que se destinan a cualquiera de los fines siguientes:

- Combatir los efectos nocivos para los vegetales y productos vegetales, o prevenir su acción.
- Favorecer o regular la producción vegetal, con la excepción de los nutrientes destinados a la enmienda de suelos.
- Conservar los productos vegetales, incluida la protección de las maderas.
- Destruir los vegetales indeseables.
- Destruir parte de los vegetales o prevenir un crecimiento indeseable de los mismos.
- Hacer inofensivos, destruir o prevenir la acción de otros organismos nocivos o indeseables distintos a los que atacan a los vegetales”.

El agua es una vía muy importante a través de la cual los plaguicidas se extienden por el medio ambiente, bien por el uso de plaguicidas destinados a la higiene pública (por ejemplo la lucha contra larvas de mosquitos en charcas y aguas estancadas), o indirectamente por la movilización de contaminaciones de aire y suelos (por ejemplo, arrastres por agua de lluvia). De este modo, el plaguicida disuelto en el agua puede ser desplazado horizontalmente, por escorrentía superficial, o verticalmente a través de la zona no saturada (lixiviación) pudiendo alcanzar el agua subterránea; durante su paso a través del suelo, el plaguicida puede quedar adsorbido, y/o sufrir transformaciones químicas o microbianas (dependiendo de la reactividad intrínseca de sus grupos funcionales), así como degradación, proceso que reduce o elimina la presencia del plaguicida en el medio ambiente [21].

La preocupación por los efectos nocivos derivados de la utilización de plaguicidas en las actividades agrícolas es una constante de nuestra sociedad actual. Como ya es conocido, la isla de Gran Canaria tiene una gran tradición

en cultivos intensivos, con lo que el consumo de estos productos de síntesis es muy elevado. Además, el número de plaguicidas usados en la actualidad es muy alto y su composición química muy variada, con lo que los efectos tóxicos y los problemas ambientales derivados de su amplia utilización en la agricultura son complejos y muy variados.

En la siguiente lista muestra los pesticidas analizados en este estudio, identificándolos por su familia y por su número CAS. El número registrado CAS es una identificación numérica única para compuestos químicos, polímeros, secuencias biológicas, preparados y aleaciones. Chemical Abstracts Service (CAS), es una división de la Sociedad Química Americana, asigna estos identificadores a cada compuesto químico que ha sido descrito en la literatura. La intención es realizar una búsqueda en la base de datos unificada, dado que a menudo se asignan distintos nombre para el mismo compuesto.

Pesticida	Familia	Número CAS
4,4'-DDD	Organoclorado	72-54-8
4,4'-DDE	Organoclorado	72-55-9
4,4'-DDT	Organoclorado	50-29-3
Aldrín	Organoclorado	309-00-2
Azinphos Ethyl	Organofosforado	2642-71-9
Azinphos Methyl	Organofosforado	86-50-0
Benfuracarb	Carbamato	82560-54-1
Bromophos Ethyl	Organofosforado	4824-78-6
Bromophos Methyl	Organofosforado	2104-96-3
Cadusafos	Organofosforado	95465-99-9
Carbophenothion	Organofosforado	786-19-6

Tabla 7.- Lista de los pesticidas analizados.

Pesticida	Familia	Número CAS
Carbofuran	Carbamato	1563-66-2
Chlorfenvinphos	Organofosforado	470-90-6
Chlorpyrifos	Organofosforado	2921-88-2
Chlorpyrifos Methyl	Organofosforado	5598-13-0
Diazinon	Organofosforado	333-41-5
Dichlofenthion	Organofosforado	97-17-6
Dichlorvos	Organofosforado	62-73-7
Dieldrín	Organoclorado	60-57-1
Endosulfán-Alpha	Organoclorado	959-98-8
Endosulfán-Beta	Organoclorado	33213-65-9
Endosulfán-Sulfate	Organoclorado	1031-07-8
Endrín	Organoclorado	72-20-8
Ethion	Organofosforado	563-12-2
Ethoprophos	Organofosforado	13194-48-4
Etrimfos	Organofosforado	38260-54-7
Fenamiphos	Organofosforado	22224-92-6
Fenchlorphos	Organofosforado	299-84-3
Fonofos	Organofosforado	944-22-9
HCH-Alpha	Organoclorado	319-84-6
HCH-Beta	Organoclorado	319-85-7
HCH-Delta	Organoclorado	319-86-8
HCH-Gamma	Organoclorado	58-89-9

Tabla 8.- Lista de los pesticidas analizados.

Pesticida	Familia	Número CAS
HCH-Gamma	Organoclorado	58-89-9
Heptachlor	Organoclorado	76-44-8
Heptachlor-endo-epoxide	Organoclorado	213-831-0
Linuron	Urea	330-55-2
Malathion	Organofosforado	121-75-5
Methacrifos	Organofosforado	62610-77-9
Methoxychlor	Organoclorado	72-43-5
Methidathion	Organofosforado	950-37-8
Pyrimiphos Ethyl	Organofosforado	23505-41-1
Pyrimiphos Methyl	Organofosforado	29232-93-7
Propetamphos	Organofosforado	31218-83-4
Propyzamide	Benzamida	23950-58-5
Sulfotep	Organofosforado	3689-24-5
Tetrachlorvinphos	Organofosforado	22248-79-9

Tabla 9.- Lista de los pesticidas analizados.

2.2.1. Pesticidas organoclorados.

La historia de los pesticidas organoclorados comienza con el descubrimiento del DDT (diclorodifeniltricloroetano). El primero en sintetizar un organoclorado (el DDT) fue Zeidler en 1874, pero las propiedades insecticidas del DDT fueron realmente descubiertas por Müller en 1939. Más tarde, el compuesto se patentó en Suiza en 1942, convirtiéndose pronto en el insecticida más utilizado en el mundo [22].

Los organoclorados conforman un grupo de pesticidas artificiales desarrollados principalmente para controlar las poblaciones de insectos plaga. Los

insecticidas organoclorados son moléculas orgánicas cloradas, su estructura cíclica y su gran peso molecular los hace muy parecidos químicamente a los compuestos hidrocarburos clorados utilizados como disolventes. Pero los insecticidas organoclorados se diferencian de los hidrocarburos clorados en que los primeros son estimulantes del sistema nervioso central y los segundos son depresores del mismo, aunque hay algunas excepciones. Pueden introducirse en el cuerpo por los órganos respiratorios en forma de polvo o como aerosol, por vía digestiva y a través de la piel.

El gran tamaño y masa del átomo de cloro lo convierte en una gran molécula que tiene una presión de vapor muy reducida, incrementa el punto de ebullición y reduce la solubilidad en agua [23]. La adición de átomos de Cloro incrementa así la partición en los lípidos y por consiguiente, la bioconcentración. La liposolubilidad y la estabilidad de estos compuestos facilitan su acumulación en los tejidos grasos: cerebro, hígado, tejido adiposo y médula ósea.

Las principales propiedades físico-químicas de los pesticidas organoclorados son las siguientes:

- Gran estabilidad química, por una baja reactividad química.
- Estabilidad frente al aire, la luz y el calor (algunos son sensibles a la luz UV).
- Muy poca solubilidad en agua.
- Solubles en disolventes orgánicos y lípidos.
- Resistencia a la biodegradación.
- Baja tensión de vapor.
- Compatibles con la mayoría de los plaguicidas, sólo están contraindicados en soluciones alcalinas.

Los pesticidas organoclorados son muy persistentes, ejemplos que prueban la persistencia de estos compuestos, son los residuos de plaguicidas organoclorados detectados actualmente en animales marinos de zonas

subantárticas, se ha encontrado residuos de DDT en pingüinos y focas de la Antártica [24], lugares estos inhabitados por el hombre y que sólo han podido llegar los pesticidas organoclorados gracias a las corrientes marinas o aéreas, o a las migraciones de animales intoxicados.

También por este motivo [25], la población de las regiones polares está expuesta a los compuestos organoclorados debido a su elevado consumo de mamíferos marinos, principalmente de focas, ballenas, pájaros de mar y peces.

Se pueden dividir en varios grupos según su estructura molecular: Grupo del DDT y análogos como metoxicloro; Grupo del Hexaclorociclohexano, con sus isómeros; Grupo de los Ciclodienos, aldrín, endrín, dieldrín, clordano, endosulfán y heptaclor; y Grupo de los Canfenos clorados o Toxafeno, toxafeno y clordecona.

2.2.1.1. DDT y análogos.

El DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-clorofenil) etano) ha sido el más importante de todos los insecticidas sintéticos, y sigue teniendo interés toxicológico, pues la gran mayoría de los seres vivos, incluido el hombre, estudiados hasta el momento contienen en su tejido adiposo y en el sistema nervioso central, cantidades medibles de este compuesto o sus productos de degradación [21].

Es una sustancia que es tóxica, en concentraciones muy bajas, a un espectro muy amplio de organismos, afectando a prácticamente todos los integrantes de la fauna silvestre. Es muy poco reactivo y por lo tanto permanece en el ambiente inalterado durante períodos muy prolongados, y los productos de degradación, tanto en el ambiente como dentro de los organismos, son también sustancias muy estables. Es un compuesto lipofílico muy poco soluble en agua y tiene la propiedad de bioacumularse en el tejido adiposo provocando su ingreso en la cadena trófica de los ecosistemas y de esta forma se acumula y concentra en los animales, por ello se tilda de bioacumulativo.

El DDT mediante una reacción de deshidrohalogenación tiene lugar la conversión enzimática de DDT a DDE. El uso continuado del DDT provocó el desarrollo de resistencia en insectos primeramente sensibles al DDT, que se atribuye a la presencia de una enzima específica, capaz de deshidroclorarlo y transformarlo en el derivado etilénico DDE, inocuo al organismo [26].

Por otra parte, el DDT puede también sufrir una decloración reductiva a DDD, siendo ésta última menos rápida que la primera. Ambos metabolitos son muy estables, y se estima que pueden perdurar en la naturaleza muchos años. Además del DDT, DDD y DDE también pertenecen a este grupo el dicofol y metoxicloro ya que todos tienen la misma estructura en común siendo derivados de hidrocarburos aromáticos.

2.2.1.2. Hexaclorociclohexano.

No debe ser confundido con el hexaclorobenceno. Las propiedades insecticidas del HCH (hexaclorociclohexano) fueron descubiertas en 1940 por entomólogos franceses y británicos. Hay cinco isómeros, alpha, beta, gamma, delta y epsilon. Es sorprendente que solo el isómero gamma tiene propiedades insecticidas. En consecuencia, el isómero gamma fue aislado en el proceso de manufactura y se vendió como el insecticida inodoro lindano [27]. Como es de muy bajo costo, el HCH aún se usa en muchos países en desarrollo. Mientras que el isómero γ es el que presenta mayor toxicidad aguda, el β es el de mayor toxicidad crónica, gracias a su mayor estabilidad.

El modo de acción del HCH se parece a los del DDT, pero ocurren mucho más rápido. El isómero gamma es un neurotóxico cuyos efectos normalmente se ven en pocas horas como aumento de la actividad, temblores, y convulsiones que llevan a la postración. También exhibe una correlación de temperatura negativa, pero no es tan pronunciada como la del DDT.

El HCH son derivados de hidrocarburos alicíclicos, los enlaces del carbono de la molécula del HCH no están en un mismo plano sino que ocupan dos clases de posiciones: unos son casi perpendiculares al plano ideal del ciclohexano (enlaces axiales) y otros casi paralelos al mismo (ecuatoriales). Las isomerías del HCH se deben a las posiciones de los átomos de cloro e hidrógeno en los enlaces axiales. Estas isomerías condicionan la actividad insecticida del HCH, cuya obtención consiste en un proceso de cloración del benceno, originándose así la mezcla de los isómeros alfa, beta, gamma, delta y épsilon, de los que el isómero alfa es el predominante (60-70%).

2.2.1.3. Ciclodienos clorados.

Los ciclodienos aparecieron después de la II Guerra Mundial: clordano, en 1945; aldrin y dieldrin, en 1948; heptacloro, en 1949; endrin, en 1951; mirex, en 1954; endosulfán, en 1956; y clordecona, en 1958. Hubo otros ciclodienos de menor importancia desarrollados en los EEUU y Alemania. La mayoría de los ciclodienos son insecticidas persistentes y son estables en el suelo y relativamente estables en presencia de luz ultravioleta. Como resultado, las mayores cantidades fueron usadas como insecticidas del suelo (especialmente clordano, heptacloro, aldrín, y dieldrín) para control de termitas e insectos que viven en el suelo cuyos estados larvales se alimentan de las raíces de las plantas. En este grupo también podemos encontrar al endosulfán entre otros.

El modo de acción de los ciclodienos, a diferencia del DDT y el HCH, los ciclodienos tienen una correlación de temperatura positiva, es decir, su toxicidad aumenta al incrementar la temperatura del ambiente. Sus modos de acción tampoco son comprendidos claramente. Sin embargo, se sabe que este grupo actúa sobre el mecanismo inhibitor del receptor llamado GABA (ácido g-aminobutírico). Este receptor opera incrementando la permeabilidad de los iones cloro de las neuronas. Los ciclodienos impiden que los iones cloro entren en la neuronas, y por tanto antagonizan los efectos "calmantes" del GABA. Los ciclodienos parecen afectar a todos los animales de manera similar, primero en

la actividad del sistema nervioso, seguido por temblores, convulsiones y postración.

2.2.1.4. Toxafeno.

Es un derivado de hidrocarburos terpénicos clorados. Solo fueron desarrollados dos policloroterpenos, el toxafeno en 1947, y estrobano en 1951. El toxafeno tuvo el mayor uso, mientras que el estrobano fue relativamente insignificante. El toxafeno fue usado en algodón, primero en combinación con el DDT, ya que solo tenía mínimas cualidades insecticidas. Luego, en 1965, después que varias de las principales plagas del algodón se volvieron resistentes al DDT, el toxafeno fue formulado con paratión metilo, un insecticida organofosforado que será mencionado más adelante [28]. El toxafeno es un insecticida que contiene más de 670 productos químicos. Generalmente se encuentra en forma de sólido o gas y en su forma natural es un sólido ceroso de color amarillo a ámbar que huele a trementina.

Estos materiales persisten en el suelo, aunque no durante tanto tiempo como los ciclodienos y desaparecen de la superficie de las plantas en 3-4 semanas. Esta desaparición es atribuida más a volatilidad que a fotólisis o a metabolismo vegetal. El toxafeno es metabolizado de manera relativamente fácil por los pájaros y los mamíferos, y no es almacenado en la grasa corporal en la proporción en que lo son el DDT, HCH y los ciclodienos. A pesar de su baja toxicidad a los insectos, mamíferos y aves, los peces son altamente susceptibles al envenenamiento por toxafeno, en el mismo orden de magnitud que con los ciclodienos.

2.2.2. Pesticidas organofosforados.

La segunda guerra mundial trajo aparejada una gran revolución de la industria química. En dicho marco aparecieron los organofosforados como desarrollo exclusivamente militar (gases neurotóxicos) y después de la guerra, con un

amplio uso agrícola. El primer compuesto fue el tetra etilpírofosfato (TEPP) que no era adecuado para la agricultura por su alta toxicidad para mamíferos y su rápida degradación en medios húmedos y alcalinos. Así aparecieron en los años 50 el paratión y el malatión, organofosforados que se consolidaron como insecticidas principalmente agrícolas y su uso se incrementó enormemente con la prohibición del uso de los organoclorados [29].

Los organofosforados son sustancias orgánicas de síntesis, conformadas por un átomo de fósforo unido a 4 átomos de oxígeno o en algunas sustancias a 3 de oxígeno y uno de azufre. En general se hidrolizan fácilmente. La estabilidad frente a la reacción de hidrólisis de estos compuestos aumenta según la naturaleza de los enlaces, así de menor a mayor sería halogenuro, alcohoxi, amido, oxifosfatos, tiofosfatos y fosfonatos [30]. Una de las uniones fósforo-oxígeno es bastante lábil y el fósforo liberado de este “grupo libre” se asocia a la acetilcolinesterasa inhibiendo la transmisión nerviosa y provocando la muerte. Sus características principales son su alta toxicidad, su baja estabilidad química y su nula acumulación en los tejidos, característica ésta que lo posiciona en ventaja con respecto a los organoclorados de baja degradabilidad y gran bioacumulación. Estos compuestos son sólidos cristalinos o líquidos translúcidos de color amarillo parduzco y muchos de ellos tienen olor desagradable, y solubles tanto en disolventes orgánicos como en el agua. Se hidrolizan en medios alcalinos y a elevadas temperaturas, la mayoría de las veces, son sumamente volátiles.

Los efectos biológicos de los plaguicidas organofosforados y también de los carbamatos están mediados por una inhibición de la acetilcolinesterasa (AChE), enzima que cataliza la hidrólisis del neurotransmisor acetilcolina y es responsable de acabar la transmisión de los impulsos nerviosos que van desde las fibras nerviosas hasta las células musculares, glandulares y hacia otras células nerviosas en los ganglios del sistema nervioso, tanto autónomo como central [31].

La AChE es una de las enzimas más eficientes ya que es capaz de hidrolizar de 2000 a 15000 moléculas de acetilcolina por segundo [32]. Así, la inhibición de la AChE produce una acumulación de acetilcolina en el espacio presináptico que sobreestimula los receptores de acetilcolina tanto en las uniones neuroefectoras como en las uniones neuromusculares del músculo y en los ganglios. Dependiendo del grado de inhibición se observan varios efectos tóxicos, tales como hipersecreciones, convulsiones, insuficiencias respiratorias, coma y, en última instancia, la muerte. Esta sobreestimulación hace que se produzca un influjo excesivo de Ca^{2+} extracelular, que activa las enzimas proteolíticas y la óxido nítrico sintetasa, que genera óxido nítrico y otros radicales libres, culminando finalmente en deterioro celular [33].

Muchos organofosforados se convierten con facilidad de tionos (P=S) a oxones (P=O). La conversión ocurre bajo la influencia de oxígeno y luz, si están al aire libre y en el cuerpo, por la acción de los microsomas hepáticos. Los oxones son mucho más tóxicos que los tionos, pero se inactivan con más facilidad que éstos. Por último, tanto los tionos como los oxones se hidrolizan en la unión éster para producir fosfatos de alquilo y grupos salientes, los cuales son de relativa baja toxicidad. Éstos se excretan o sufren una transformación posterior antes de que el cuerpo los elimine. Los metabolitos se excretan principalmente en la orina, es decir, no tienen acción acumulativa [31].

2.2.3. Otros pesticidas.

En nuestra lista de pesticidas a analizar nos queda hacer mención al Linuron, Benfuracarb, Carbofuran y Propyzamida.

El Linuron es un herbicida de la familia de las ureas, más concretamente de las benzoilureas. En los países industrializados los herbicidas se aplican sobre el 85-100% de todos los cultivos principales. Usados juiciosamente, dentro de un sistema integrado de manejo de malezas, los herbicidas son de uso seguro para el agricultor y de riesgo mínimo para el medio ambiente. El primer

herbicida orgánico: DNOC (dinitro-ortocresol), no fue introducido hasta 1932. El uso extensivo de herbicidas de dosis relativamente bajas comenzó en 1945 con el lanzamiento de los herbicidas reguladores de crecimiento 2,4-D y MCPA. El éxito de éstos condujo a una intensificación de la investigación y las inversiones, lo cual, a su vez, produjo nuevos grupos de herbicidas y compuestos en desarrollo. El Linuron se usa con tensoactivo o en mezcla con glifosato o paraquat y posee más actividad foliar que el diuron [34].

Un herbicida de preaparición es aquel que se aplica antes de la aparición de la hierba en el suelo. El producto químico se aplica durante o poco después de la siembra de la cosecha. En algunos casos es necesario que el herbicida de preaparición se mezcle con la tierra para una actividad óptima; otros son muy activos y basta con depositarlos sobre la superficie. Un herbicida de posaparición es aquel que exhibe su actividad destruyendo o impidiendo el crecimiento de especies de hierbas cuando se aplica después de la siembra.

Las benzoilureas son una clase de insecticidas enteramente diferente que funciona como regulador del crecimiento de los insectos. En lugar de ser el veneno típico que ataca el sistema nervioso del insecto, interfieren con la síntesis de la quitina y son tomados más por ingestión que por contacto. Su mayor valor está en el control de orugas y larvas de escarabajos. Las benzoilureas funcionan sobre los estados larvales de la mayoría de los insectos inhibiendo o bloqueando la síntesis de la quitina, una parte vital y casi indestructible del exoesqueleto del insecto. Los efectos típicos en las larvas en desarrollo son la ruptura de cutícula malformada o muerte por inanición.

El benfuracarb y el carbofuran son carbamatos. Los carbamatos son herbicidas que se introdujeron a mediados de los años cuarenta y son los más extensamente usados a nivel mundial. Son aplicados principalmente al follaje, pero también pueden ser absorbidos por las raíces, mientras que el ingrediente activo se transloca a través del apoplasto y el simplasto. Estos herbicidas controlan muchas malezas de hoja ancha en cultivos gramíneos, como maíz,

sorgo, trigo, cebada, avena, centeno, arroz, caña de azúcar y pastos. También se usan para controlar plantas leñosas de hoja ancha. Estos compuestos son degradados por los microorganismos del suelo y tienen una persistencia relativamente breve en el suelo. A continuación del tratamiento en plantas susceptibles, se produce epinastia, seguida de torción de la planta dentro de pocas horas, pero la muerte puede demorar varias semanas. Existen muchas formulaciones de estos herbicidas, sea solos o en mezclas con otros herbicidas. Debido a que los herbicidas carbámicos tienen corta persistencia en el suelo son ideales en climas más fríos, donde la degradación en el suelo es más lenta [34].

Los carbamatos deben su actividad a la interferencia que producen con la enzima colinesterasa, que regula la concentración de acetilcolina en la sinapsis neurónica. Muchos de estos carbamatos compiten con el sustrato normal de acetilcolina, en cuanto a las posiciones en la superficie enzimática, con lo cual impiden su saponificación. A su vez, este efecto regula los impulsos través de las uniones sinápticas del sistema nervioso. Por lo tanto, su mecanismo de acción es similar, aunque no idéntico, al de los organofosforados.

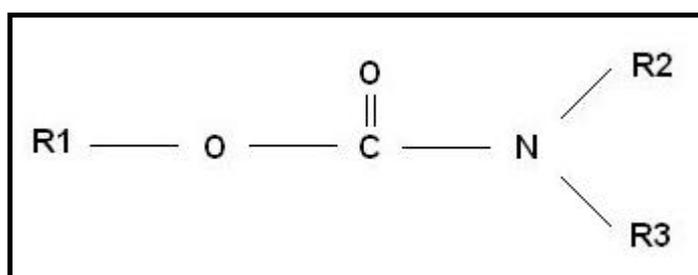


Fig. 6.- Estructura del carbamato.

En muchos de estos carbamatos, R1 es un grupo aromático tal como un fenilo sustituido o un grupo naftilo (carbarilo). Algunas de las estructuras de carbamatos de desarrollo más reciente contienen grupos oximino, por ejemplo, el metomilo y el temik, así como las variantes heterocíclicas como el carbofurano. Por lo general, R2 es metilo y R3 es hidrógeno, aunque algunas veces ambos pueden ser metilo. En ciertas estructuras pesticidas muy

recientes, el protón de R3 se sustituye por un grupo acilo, sulfenilo o fosforilo. La misma estructura genérica completamente oxigenada también produce composiciones herbicidas muy importantes cuando R2 es un arilo o un arilo sustituido, R3 es un hidrogeno y R1 es un alifático o un alifático sustituido.

Por último la propizamida (3,5-dicloro-N-(1,1-dimetilprop-2-inil) benzamida) es un herbicida de la familia de las benzamidas. Son inhibidores generales del crecimiento al afectar el metabolismo de los lípidos, la síntesis de proteínas y la formación de ceras de la cutícula. En gramíneas se absorben por el coleóptilo y en hojas anchas por las raíces y el brote. Afectan el crecimiento principalmente de las raíces.

2.2.4. Toxicología de los pesticidas.

Prácticamente todos los plaguicidas son tóxicos para los mamíferos y esto acarrea unos riesgos de intoxicación, especialmente en las personas que los manipulan [35].

Los riesgos derivados de la utilización de pesticidas pueden tener como causa su toxicidad u otros efectos (corrosivos, irritantes, inflamabilidad, explosivos). Estas causas de riesgo son comunes con la generalidad de los productos químicos, pero presentan una particularidad destacable en cuanto a la toxicidad, cuyo grado y características son especialmente importantes en los pesticidas.

Los efectos de los pesticidas dependen de la dosis, del tipo de pesticida, de la forma de exposición al pesticida, la sensibilidad de cada individuo ante los pesticidas y de los coadyuvantes (como el disolvente). Podemos considerar tres clases de toxicidad en los pesticidas:

- *Toxicidad oral aguda.* Se refiere a la ingesta, de una sola vez, de un producto tóxico y se expresa en términos de dosis letal media LD₅₀

(mg/Kg), que significa la dosis necesaria para que muera el 50% de una población.

- *Toxicidad Subaguda.* Se refiere a exposiciones repetidas durante un mes o menos. La dosis administrada es más baja y no se produce la muerte del animal pero se registran todas las alteraciones producidas en todos los tejidos y fluidos corporales.
- *Toxicidad dérmica.* Se refiere a los riesgos tóxicos debidos al contacto y absorción del plaguicida por la piel, también se expresa como LD₅₀.
- *Toxicidad crónica.* Está provocada por la acción prolongada e inadvertida de dosis pequeñas. Se establece incorporando el pesticida a la dieta de los animales en un periodo largo de tiempo. Así se puede evaluar si es o no cancerígeno.

La industria de los pesticidas está regulada en España por la “Reglamentación Técnico Sanitaria” que clasifica a los pesticidas en función de su peligrosidad como sigue:

Baja Peligrosidad > Nocivos > Tóxicos > Muy Tóxicos

Se puede establecer una composición de los pesticidas comerciales, es decir del producto que sale de la fábrica, la formulación o preparado como el que está compuesto por:

- *Ingrediente activo-técnico.* Todo producto orgánico o inorgánico, natural, sintético o biológico, con determinada actividad plaguicida, con un grado de pureza establecido.
- *Ingredientes inertes.* Aquellas sustancias o materiales que, unidos a los ingredientes activos para la preparación de formulaciones, permiten modificar sus características de dosificación o de aplicación.
- *Coadyugantes.* Las sustancias tales como tensoactivos, fluidificantes, estabilizantes y demás, que sean útiles en la elaboración de plaguicidas

por su capacidad de modificar adecuadamente las propiedades físicas y químicas de los ingredientes activos.

- *Aditivos.* Aquellas sustancias tales como colorantes, repulsivos, eméticos, y demás que, sin tener influencia en la eficacia de los plaguicidas, sean utilizadas en la elaboración de los mismos con objeto de cumplir prescripciones reglamentarias u otras finalidades.

Cada uno de estos elementos tiene efectos en la toxicidad de cada pesticida, pero también pueden manifestarse efectos combinados, tanto de potenciación como de inhibición. Así mismo también se debe prestar interés a la toxicidad de las impurezas de los pesticidas [36].

Los mecanismos de acción de los pesticidas sobre el organismo presentan entre sí grandes diferencias. Para algunos productos estos mecanismos son bien conocidos, incluso a nivel molecular, pero para otros son prácticamente desconocidos. Por otra parte, incluso dentro de una misma familia química pueden encontrarse compuestos clasificables desde escasamente peligrosos hasta muy tóxicos. Todo ello hace muy difícil establecer generalidades en lo concerniente a la toxicidad de los pesticidas.

Puede decirse que muchos compuestos organoclorados afectan al sistema nervioso central, así como al hígado y al riñón. Los compuestos organofosforados y los carbamatos también afectan principalmente al sistema nervioso central, en este caso mediante un proceso de inhibición de la enzima colinesterasa. Los primeros actúan en forma irreversible, mientras que los segundos son inhibidores reversibles de esta enzima.

2.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) son compuestos orgánicos hidrocarbonados (contienen exclusivamente átomos de hidrogeno y carbono) que contienen dos o más anillos bencénicos unidos en diferentes

configuraciones y que pueden tener sustituyentes en diferentes posiciones. Normalmente los anillos son de benceno, pero algunos hidrocarburos están basados en estructuras que contienen grupos alquilo (grupo derivado de un alcano por eliminación de uno de sus átomos de hidrógeno. Tienen como fórmula general $C_nH_{(2n+1)}$).

Existen más de 100 PAH's diferentes. Los PAH's se consideran compuestos orgánicos persistentes (COP's), por lo que pueden permanecer en el medioambiente durante largos periodos de tiempo sin alterar sus propiedades tóxicas. Las propiedades semivolátiles de los PAH's les otorga gran movilidad. Como característica común presentan una baja solubilidad en agua, además de ser la mayoría de ellos lipofílicos. Esta familia de compuestos está muy difundida en el ambiente como consecuencia de ciertos procesos, tanto naturales como originados por el hombre [37].

Hace más de dos siglos se detectó cáncer de piel en los deshollinadores y posteriormente en los trabajadores de las fábricas de alquitrán debido al contenido en hidrocarburos aromáticos policíclicos, cuyo poder cancerígeno y mutagénico se había probado en animales. En 1930 se atribuyó al dibenzo (a,h) antraceno poder cancerígeno y en 1933 se aisló en benzo (a) pireno del alquitrán [38].

La solubilidad en agua decrece según aumenta su peso molecular y el tamaño de la molécula, con el consiguiente aumento del carácter lipofílico. La persistencia en el medio también aumenta con el tamaño. Por su carácter lipofílico se pueden bioacumular y concentrar en sedimentos y suelos, permaneciendo largos periodos de tiempo, garantizando su biodisponibilidad. Está comprobado que la toxicidad aumenta al aumentar el peso molecular y el carácter lipofílico del compuesto. La lentitud de su degradación da lugar a que estos compuestos se acumulen en plantas, peces e invertebrados acuáticos y terrestres, incorporándose a la cadena alimentaria [39].

Algunos de los PAH's son manufacturados. Estos PAH's puros, generalmente son sólidos incoloros, blancos o amarillo-verde pálido y tienen un olor leve y agradable. Los PAH's se encuentran en alquitrán, petróleo crudo, creosota y alquitrán para techado, aunque unos pocos se usan en medicamentos o para fabricar tinturas y pesticidas [40].

Los PAH's pasan al aire principalmente por emisiones volcánicas, incendios forestales, combustión de carbón y del escape de automóviles; pueden encontrarse en el aire adheridos a partículas de polvo. Los PAH's pasan al agua a través de desechos de plantas industriales y de plantas de tratamiento de aguas residuales. La mayoría de los PAH's no se disuelven fácilmente en agua.

Microorganismos pueden degradar PAH's en el suelo o en el agua después de un período de semanas a meses. En el suelo, es probable se adhieran firmemente a partículas; ciertos PAH's se movilizan a través del suelo y contaminan el agua subterránea. La cantidad de PAH's en plantas y en animales puede ser mucho mayor que la cantidad en el suelo o en el agua donde viven estos organismos.

Aunque los efectos de salud causados por cada uno de los PAH's individuales no son exactamente los mismos, se han considerado los siguientes 17 PAH's como los más significativos:

Acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, fenantreno y pireno.

Estos 17 PAH's fueron destacados debido a que se sospecha que son más dañinos que los otros y exhiben efectos nocivos que son representativos de los PAH's; existe una mayor posibilidad de que usted esté más expuesto a estos

PAH's que a los otros; y de todos los PAH's analizados, éstos fueron los que se identificaron como los que tenían las mayores concentraciones presentes en los sitios de desechos peligrosos de las lista de prioridades nacionales de la EPA (Environment Protection Agency) [40].

En la siguiente lista se muestra los PAH's analizados en este estudio, identificándolos por su familia y por su número CAS.

Compuesto	Familia	Número CAS
Acenaphthene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	83-32-9
Acenaphthylene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	208-96-8
Anthracene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	120-12-7
Benzo[a]Anthracene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	56-55-3
Benzo[b]Fluoranthene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	205-99-2
Benzo[k]Fluoranthene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	207-08-9
Benzo[g,h,i]perylene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	191-24-2
Benzo[a]Pyrene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	50-32-8
Chrysene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	218-01-9
Dibenzo[a,h]Anthracene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	53-70-3
Fluoranthene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	206-44-0
Fluorene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	86-73-7
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	193-39-5
Naphthalene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	91-20-3
Phenanthrene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	85-01-8
Pyrene	Hidrocarburo Aromático Policíclico	129-00-0

Tabla 10.- Lista de PAH's analizados.

2.3.1. Origen de los PAH's.

Existen una gran variedad de fuentes de estos hidrocarburos. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son un grupo de más de cien sustancias químicas diferentes que se forman durante la combustión incompleta del carbón, petróleo y gasolina, basuras y otras sustancias orgánicas como tabaco y carne preparada en la parrilla. Los PAH's se encuentran generalmente como una mezcla de dos o más de estos compuestos, tal como el hollín [41]. Si la materia orgánica sufriera una combustión completa, se obtendría como resultado dióxido de carbono y agua. Esto tendría lugar en condiciones de elevada temperatura y suficiente oxígeno. Pero la mayor parte de las veces el oxígeno no está en las cantidades necesarias como para garantizar que esta reacción ocurra totalmente, y como consecuencia algunos fragmentos orgánicos reaccionarán con otros cercanos pudiéndose formar una gran variedad de PAH's.

Aunque son muchos los mecanismos propuestos para la formación de PAH's se propone, como primera etapa del proceso, el craqueo de complejas moléculas orgánicas en radicales libres de bajo peso molecular. En una segunda y rápida etapa, se produciría la pirosíntesis de estos compuestos mediante recombinación de los radicales libres formados [42].

Hay una gran variedad de fuentes naturales de PAH's, entre ellos principalmente los incendios forestales y la actividad volcánica. Debido a la naturaleza esporádica de estos casos, es difícil estimar la aportación de estos focos a la contaminación. Las principales fuentes antropogénicas de mayor contribución a la presencia de PAH's en el entorno son debido a los procesos industriales, calefacciones domésticas, fuentes móviles de emisión (transporte), incineradoras y plantas de generación eléctrica [43].

De las fuentes antropogénicas de PAH's podíamos concretar un poco más, así pues podemos decir:

- Elaboración de carbón, petróleo crudo y gas natural, incluida la coquificación de carbón, el refinado de petróleo y la producción de negro de humo, de creosota, de alquitrán de hulla y de betún. (Hay que destacar que las emisiones de PAH's en suspensión en el aire procedentes de la coquificación del carbón han disminuido considerablemente en los últimos años gracias a las mejores técnicas de las instalaciones existentes, al cierre de otras antiguas y a la menor producción de coque.)

- Producción de aluminio, de hierro y de acero en fábricas y fundiciones.

- Calefacción en centrales de energía y en residencias: Los principales componentes que se emiten son fenantreno, fluoranteno, pireno y criseno. Las emisiones de hornillos de leña son muy superiores a las que se producen en los de carbón, y en las zonas donde predomina el uso de leña en las viviendas la mayor proporción de PAH's puede derivarse de esta fuente, especialmente en invierno. Así las concentraciones de contaminantes atmosféricos perjudiciales para la salud, entre estos los PAH's, tienden a ser más altas en lugares cerrados en los países en desarrollo, contrario a la creencia común de que esto es ante todo un fenómeno urbano asociado con los vehículos motorizados y las industrias. Una gran proporción de los hogares en países en desarrollo dependen de combustibles de biomasa (como leña, estiércol y residuos de sus cultivos) para cocinar y calentar sus viviendas.

- Cocinado: Pueden emitirse PAH's durante la combustión incompleta de los combustibles, del aceite de cocinar y de los alimentos que se cocinan.
- Tráfico de vehículos de motor: Los principales compuestos que se liberan de los vehículos de gasolina son el fluoranteno y el pireno, mientras que en los gases diesel abundan el naftaleno y el acenafteno. Aunque los motores de gasolina emiten una proporción elevada de ciclo[c,d]pireno, su concentración en los gases de escape de los motores diesel es casi imperceptible. Las tasas de emisión, que dependen de la sustancia, el tipo de vehículo, el estado de su motor y las condiciones de prueba, oscilan entre unos pocos nanogramos por kilómetro y >1000 mg/km. Las emisiones de PAH's de los vehículos de motor se reducen enormemente con la instalación de catalizadores.
- Incineración de basuras: Las emisiones de PAH's en los gases procedentes de este tipo de incineración no son despreciables.
- Centrales eléctricas de carbón: Los PAH's que se liberan en la atmósfera a partir de dichas centrales son sobre todo compuestos de dos y tres anillos.

Los vertidos de petróleo y sus derivados, intencionados o accidentados, son una fuente importante de PAH's en el medioambiente. Un petróleo crudo puede contener entre 0,2% y 7,0% de PAH's, mientras que un asfalto puede contener porcentajes mayores de los mismos [44].

Algunos autores apuntan a un origen de PAH's mediante la biosíntesis por plantas y microorganismos, sin embargo otros autores las achacan a la acumulación que se produce de los PAH's en el medio ambiente en las plantas y microorganismos, por tanto no hay una evidencia de peso que lo confirme [45], [46].

2.3.2. Toxicidad de PAH's.

Cuando una sustancia química es liberada, entra al medio ambiente como emisión química. Esta emisión no siempre causa exposición. Se está expuesto a una sustancia química solo cuando entra en contacto con la misma. La exposición a una sustancia química en el medio ambiente puede darse al respirar, consumir o beber sustancias que contienen la sustancia química o al tocar la sustancia con la piel. Hay varios factores que determinan si se presentan efectos dañinos, los tipos de efectos que ocurrirán y la gravedad de los mismos. Estos factores incluyen la dosis, la duración, la ruta o vía de exposición, las otras sustancias químicas a las cuales está expuesto y sus características individuales como edad, sexo, estado nutricional, características familiares, estilo de vida y estado de salud.

Generalmente, no se está expuesto a un HAP individual sino a una mezcla de ellos. Las fuentes de exposición son, entre otras, el humo del cigarrillo, los gases de los tubos de escape de los vehículos, las carreteras de asfalto, el carbón, el alquitrán, los incendios forestales, los incendios agrícolas, la quema de madera en las casas, la incineración de desechos industriales y municipales y los sitios de desechos peligrosos [40].

En ciertas circunstancias, los PAH's pueden ser dañinos para la salud. Varios PAH's han causado tumores en los animales de laboratorio. La EPA ha determinado que el benzo[a]antraceno, el benzo[a]pireno, el benzo[b]fluoranteno, el benzo[k]fluoranteno, el criseno, el dibenzo[a,h]antraceno y el indeno[1,2,3,c,d]pireno son probables carcinógenos

humanos y que el acenaftileno, el antraceno, el benzo[g,h,i]perileno, el fluoranteno, el fluoreno, el fenantreno y el pireno no son clasificables como carcinógenos en los seres humanos. Muchos PAH's son carcinógenos, producen tumores en el tejido epitelial en prácticamente todos los animales testados. Otros efectos en organismos terrestres están poco probados pero pueden incluir efectos adversos en la reproducción, desarrollo e inmunidad.

Dentro de las fuentes antropogénicas cabe destacar el consumo de tabaco que, si bien es insignificante como fuente en general, es de gran importancia como fuente de exposición directa de fumadores y de los cercanos a éstos. El cáncer inducido por el tabaco no es únicamente efecto de la exposición a la nicotina, aunque ésta sea tóxica, sino a la exposición a PAH's producidas por la combustión del tabaco.

Los PAH's pueden entrar a todos los tejidos del cuerpo que contienen grasa y tienden a almacenarse principalmente en los riñones, el hígado y la grasa. En el bazo, las glándulas suprarrenales y los ovarios se acumulan cantidades más pequeñas. Los tejidos del cuerpo transforman los PAH's en muchas sustancias diferentes. Algunas de estas sustancias son más dañinas y algunas de ellas menos dañinas que los PAH's originales. Los resultados de estudios realizados en animales demuestran que los PAH's no tienden a acumularse en el cuerpo durante largo tiempo. La mayor parte de los PAH's que entran al cuerpo salen del mismo en unos cuantos días, principalmente en las heces y en la orina.

Desde el momento que el tóxico entra en el organismo hay un conjunto de reacciones que lo convierten en especies químicas distintas. Si son más dañinas que el toxico original se ha producido una bioactivación y al contrario se conoce como destoxificación. Este último proceso suele consistir en aumentar la polaridad del tóxico para que no se difunda a través de membranas biológicas y podamos excretarlo en forma de solución acuosa (orina sobretodo, y en menor medida sudor, saliva y leche materna). Para medir esto se utilizan los biomarcadores que son cambios medibles ya sean

bioquímicos, fisiológicos o morfológicos que se deben o manifiestan debido a la exposición de un tóxico.

2.4. Bifenilos policlorados.

Los bifenilos policlorados (PCB's) son una familia de 209 congéneres que poseen una estructura química orgánica similar y que se presentan en una variedad de formas que va desde líquidos grasos hasta sólidos cerosos. Los PCB's son sintéticos. Se producen en forma de congénere aislado, grupo homogéneo o mezcla. Son no inflamables, estables y presentan un elevado punto de ebullición así como propiedades de aislante eléctrico. Por ello, los PCB han sido empleados como refrigerantes y lubricantes en transformadores y otros equipos eléctricos; como fluidos hidráulicos; y como plastificantes, pigmentos, tintes y en la tinta de los papeles autocopiantes. Los PCB también se generan y liberan al medioambiente como subproductos indeseados en la fabricación e incineración de sustancias químicas [47].

Los PCB's son resistentes al fuego, muy estable, no conduce electricidad y tiene baja volatilidad a temperaturas normales. Son solubles en grasa, químicamente estables, altamente aislantes, con el punto de ebullición a alta temperatura, y no inflamables. En teoría existen 209 congéneres, aunque en realidad sólo se han encontrado unos 130 congéneres en las formulaciones químicas comerciales. Es característico que de cuatro a seis de los diez posibles sitios de sustitución estén ocupados por un átomo de cloro. A mayor número de cloros más insolubles en agua son y más resistentes a la degradación.

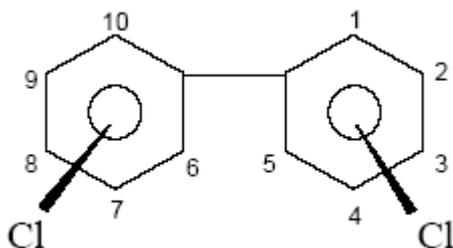


Fig. 7.- Estructura de los PCB's.

Las fuentes de PCB's en la naturaleza proceden exclusivamente de la actividad humana. Son sustancias poco biodegradables y se acumulan en los organismos; el ser humano las ingiere sobre todo a través del pescado. Algunos de los efectos que producen son: la inhibición del crecimiento de organismos marinos, mayor probabilidad de aparición de tumores y la disminución de la resistencia a parásitos. En el caso del ser humano, las exposiciones repetidas pueden dar lugar a irritación de piel, afecciones hepáticas, neurológicas y bronquitis crónica. En la mayoría de países, la fabricación de PCB's está totalmente prohibida y también se han dictado normas en relación al transporte, almacenamiento y etiquetado; además, es preciso una autorización para gestionar y eliminar los residuos de PCB. Fueron sintetizados por primera vez en 1881 por Schmitt-Schulz en Alemania.

La regulación de la eliminación de los aparatos que contienen estos compuestos está determinada por la Directiva 96/59/CE del Consejo, transpuesta mediante el RD 1378/1999, modificado por el RD 228/2006. Esta normativa [48] establece diversas obligaciones, entre las cuales se encuentran:

- Declarar la posesión y la descontaminación/eliminación de aparatos con PCB, adjuntando la documentación justificativa de los datos declarados.
- Informar de las previsiones de destrucción o descontaminación.
- Etiquetar convenientemente los aparatos y los locales donde se encuentran situados.

- Descontaminar o eliminar en las fechas indicadas, y en general antes del 1 de enero de 2011, aquellos equipos y su contenido con las características determinadas por la normativa.

En la siguiente lista se muestran los PCB's analizados en este estudio, identificándolos por su familia y por su número CAS.

Compuesto		Familia	Número CAS
2,4,4'-Trichlorobiphenyl	PCB 28	PCB	7012-37-5
2,4',5-Trichlorobiphenyl	PCB 31	PCB	16606-02-3
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	PCB 52	PCB	35693-99-3
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	PCB 77	PCB	32598-13-3
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	PCB 101	PCB	37680-73-2
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl	PCB 105	PCB	32598-14-4
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	PCB 118	PCB	31508-00-6
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	PCB 126	PCB	57465-28-8
2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphenyl	PCB 128	PCB	38380-07-3
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 138	PCB	35065-28-2
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 153	PCB	35065-27-1
2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl	PCB 156	PCB	38380-08-4
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 169	PCB	32774-16-6
2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl	PCB 170	PCB	35065-30-6
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	PCB180	PCB	35065-29-3

Tabla 11.- Lista de los PCB's analizados.

Los PCB's son compuestos químicos formados por cloro, carbono e hidrógeno. Son sustancias con fórmula general $C_{12}H_{10-n}Cl_n$. El número y posición de los átomos de cloro determina las propiedades biológicas y su comportamiento

ambiental de cada uno de los bifenilos policlorados (PCB's). En 1929, la empresa Monsanto (EE.UU.) inició la producción industrial.

Las características de los policlorobifenilos son:

- Su fórmula molecular es $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$
- Existen 209 isómeros individuales.
- Son líquidos y sólidos de alta temperatura de fusión.
- Son estables al ataque con ácidos y álcalis.
- Poseen estabilidad química y eléctrica.
- Resistentes a altas temperaturas.
- Fueron y "son" altamente usados en la industria.
- No son fácilmente biodegradables
- Se bioacumulan, biomagnifican y bioconcentran en organismos vivos.

Usos de los policlorobifenilos:

- Como refrigerantes y dieléctricos en transformadores y otros equipos eléctricos.
- Como fluidos hidráulicos y de transmisión del calor.
- Como plastificantes, pigmentos y tintas.
- Antiguos electrodomésticos
- Masillas y juntas de sellado
- Plaguicidas y productos agroquímicos
- Materiales de construcción (aislantes, selladores, retardantes del fuego)
- También se liberan al medioambiente como subproductos indeseados en la fabricación e incineración de sustancias químicas (PVC).

Son muchos los estudios que han asociado exposición a PCB's con ciertos tipos de cáncer tales como cáncer del hígado y del tracto biliar. Ratas que comieron alimentos con altos niveles de PCB's por dos años contrajeron cáncer del hígado. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y

la EPA han determinado que los PCB's son probablemente carcinogénicos en seres humanos [47].

A pesar de que los PCB's dejaron de fabricarse en USA en 1977 y la mayoría de los gobiernos de Europa Occidental prohibieron su uso en 1979, su decreciente pero continuada presencia en ciertas aplicaciones industriales han dejado como resultado los límites de exposición a los que se ve sometida la población en general. Los PCB's se evaporan lentamente y no son miscibles con el agua. Sin embargo, son fácilmente transportados por el viento y arrastrados por las aguas donde permanecen prácticamente inalterables, por lo que se pueden encontrar extendidos por todo el planeta. Por el contrario, son compuestos solubles en grasas, y por ello se incorporan a la cadena alimenticia a través de los tejidos adiposos de los animales, donde se acumulan, pudiendo provocar efectos adversos sobre la naturaleza, por lo que han sido clasificados como muy peligrosos.

2.4.1. Toxicología PCB's.

Estudios realizados en animales indican que los PCB's son oncogénicos (causan tumores) y también en las personas se ha determinado la probabilidad de que el PCB's y mezclas que contienen PCB's sean carcinogénicas. La piel absorbe el PCB's produciendo sequedad y enrojecimiento, en algunos casos se puede producir cloroacné (lesiones dérmicas severas) en el personal expuesto a PCB's en el lugar de trabajo; los casos severos de cloroacné son dolorosos y desfigurantes, pudiendo ser persistentes. La ingesta, produce dolor de cabeza y fiebre.

Se han detectado cambios en pacientes relacionados con desórdenes funcionales en el sistema nervioso, especialmente en la corteza cerebral, causando dolores de cabeza, vértigo, depresión, nerviosismo y fatiga.

Los PCB's son un grupo de compuestos químicos orgánicos que pueden causar muchos efectos adversos diferentes. Los productos de consumo que pueden contener PCB's incluyen tubos fluorescentes antiguos, dispositivos o artículos eléctricos que contienen condensadores con PCB's fabricados antes de que el uso de los PCB's cesara, aceite de microscopio y aceites hidráulicos antiguos.

En el agua, los PCB's pueden ser transportados por corrientes, pueden adherirse a sedimentos del fondo o a partículas en el agua, y pueden evaporarse al aire. Los PCB's pesados se depositarán preferentemente en sedimentos, mientras que es más probable que los PCB's más livianos se evaporen al aire. Los sedimentos que contienen PCB's también pueden liberar PCB's al agua que los rodea. Los PCB's se adhieren firmemente al suelo y pueden permanecer en el suelo durante meses o años. En general, mientras más átomos de cloro contienen, más lentamente se degradan.

Se pueden encontrar pequeñas cantidades de PCB's en casi toda muestra de aire libre o en el interior de viviendas, suelos, sedimentos, aguas superficiales y animales. La gente está expuesta a los PCB's principalmente a través de los alimentos y aire contaminados. Las principales fuentes de PCB's en la dieta son el pescado, la carne y los productos lácteos. Los adultos y los niños pueden entrar en contacto con los PCB's en agua contaminada cuando nadan en ella y al beberla accidentalmente cuando nadan. Sin embargo, estos dos tipos de exposiciones son mucho menos serias que la exposición por la ingestión de alimentos contaminados con PCB's (especialmente pesca deportiva y consumo de animales silvestres) o la inhalación de aire contaminado. Y en caso de estar cerca de sitios donde se almacenen también pueden entrar al cuerpo a través de la piel.

Una vez en el cuerpo, ciertos PCB's pueden ser transformados a otras sustancias químicas relacionadas llamadas metabolitos. Algunos metabolitos de los PCB's pueden ser tan perjudiciales como algunos PCB's inalterados.

Algunos metabolitos pueden abandonar su cuerpo en las heces en unos pocos días, en cambio otros pueden permanecer en la grasa del cuerpo durante meses. Los PCB's inalterados también pueden permanecer en el cuerpo durante años, almacenados principalmente en la grasa y en el hígado, aunque también se pueden encontrar cantidades más pequeñas en otros órganos. Los PCB's se acumulan en la grasa de la leche y pueden entrar al cuerpo de los niños a través de la alimentación con leche materna.

Los problemas de la piel, como por ejemplo el acné y los salpullidos, pueden ocurrir en gente expuesta a altos niveles de PCB's. La mayoría de los estudios en seres humanos sufren de numerosas limitaciones, lo que hace difícil para los científicos establecer una clara asociación entre los niveles de exposición a los PCB's y efectos a la salud. Algunos estudios de trabajadores sugieren que la exposición a los PCB's también puede producir irritación de la nariz y los pulmones, malestar gastrointestinal, alteraciones de la sangre y el hígado y depresión y fatiga.

Las ratas alimentadas de por vida con mezclas comerciales de PCB's desarrollaron cáncer del hígado. Basado en la evidencia de cáncer en animales, la EPA ha determinado que los PCB's son probablemente carcinogénicos en seres humanos. La forma más probable de exposición para niños en edad de lactar es a través de la leche materna que contiene PCB's. Los fetos en el útero también sufren exposición a los PCB's si la madre ha estado expuesta. Mujeres que consumieron grandes cantidades de pescado contaminado con PCB's y otras sustancias químicas tuvieron bebés de menor peso que mujeres que no consumieron pescado [47].

2.5. Fenoles.

El fenol es un hidroxiderivado del benceno que se utiliza para la fabricación de resinas sintéticas, colorantes, medicamentos (como antisépticos y anestésicos locales), plaguicidas, sustancias aromáticas, aceites lubricantes, plásticos,

reactivos químicos y antioxidantes. Es un compuesto orgánico de fórmula empírica C_6H_6O y peso molecular 94 g/mol.

Es un sólido cristalino incoloro o blanco rosado, de olor dulzón y sabor amargo, que funde a $40.8^{\circ}C$, con tendencia a adquirir una coloración rojiza en presencia de luz y aire que se acelera en medios alcalinos. Es soluble en agua (1 g en 15 ml), en benceno (1 g en 12 ml) y muy soluble en alcohol, cloroformo, éter, glicerol, en disoluciones acuosas de hidróxidos alcalinos y es prácticamente insoluble en éter de petróleo.

El fenol se presenta en la naturaleza en la madera y agujas de pino, en la orina de los herbívoros (como fenolsulfato) y en el alquitrán de hulla. Los fenoles sintéticos se obtienen a partir de la destilación del alquitrán de hulla (1 tonelada de hulla son 0.25 kg de fenol), aunque actualmente predomina la producción sintética por disociación del hidroperóxido de cumeno, obteniéndose acetona como producto secundario y en parte aún se recurre a la síntesis a partir del benceno, utilizando ácido benzenosulfónico o clorobenceno [49].

En la siguiente lista muestra los fenoles analizados en este estudio, identificándolos por su familia y por su número CAS.

Analito	Familia	Número CAS
2,3-Dimethylphenol	Fenoles	526-75-0
2,4-Dimethylphenol	Fenoles	105-67-9
2,5-Dimethylphenol	Fenoles	95-87-4
2,6-Dimethylphenol	Fenoles	576-26-1
3,4-Dimethylphenol	Fenoles	95-65-8
3,5-Dimethylphenol	Fenoles	108-68-9

Tabla 12.- Lista de fenoles analizados.

Analito	Familia	Número CAS
2-Methylphenol	Fenoles	95-48-7
3-Methylphenol	Fenoles	108-39-4
4-Methylphenol	Fenoles	106-44-5
Phenol	Fenoles	108-95-2
2,3,5-Trimethylphenol	Fenoles	697-82-5
2,3,6-Trimethylphenol	Fenoles	2416-94-6
2,4,6-Trimethylphenol	Fenoles	527-60-6
3,4,5-Trimethylphenol	Fenoles	527-54-8
4-Chloro-3-methylphenol	Fenoles	59-50-7
2-Chlorophenol	Fenoles	95-57-8
2,4-Dichlorophenol	Fenoles	120-83-2
Pentachlorophenol	Fenoles	87-86-5
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	Fenoles	58-90-2
2,3,4-Trichlorophenol	Fenoles	15950-66-0
2,3,6-Trichlorophenol	Fenoles	933-75-5
2,4,6-Trichlorophenol	Fenoles	88-06-2
2-Nitrophenol	Fenoles	88-75-5

Tabla 13.- Lista de fenoles analizados.

En las plantas inhibe la permeabilidad pasiva y el crecimiento. La biodegradación de los fenoles naturales es en general muy buena, de modo que casi no hay acumulación en las plantas o animales, ya que, la acción bacteriana provoca la descomposición del mismo en dióxido de carbono. Sin embargo, los fenoles sintéticos se degradan con menos facilidad, puesto que muchos de ellos son tóxicos para los microorganismos, permaneciendo por esta razón en el medio ambiente.

Las aguas naturales contienen pequeñas concentraciones de fenol, pero estas cantidades pueden verse incrementadas por la contaminación con aguas residuales industriales y domésticas, así como por la degradación de pesticidas, fungicidas o herbicidas [50].

Los cresoles se hunden en el agua y se disuelven muy lentamente. Aun estando muy diluidos, forman mezclas cáusticas que resultan tóxicas para los organismos acuáticos. Si los cresoles se infiltran hasta las napas subterráneas, estas aguas se contaminan y ya no pueden utilizarse como agua potable. Debido a que los cresoles se adsorben en los minerales arcillosos, puede producirse una acumulación de estas sustancias en el sedimento.

La exposición a cresoles ocurre principalmente al respirar aire con gases del escape de automóviles, aire en viviendas calentadas con carbón o madera o al respirar humo de cigarrillos. Los cresoles son compuestos hallados frecuentemente en efluentes de la industria petrolera, farmacéutica, cosmética y textil. También son utilizados como antisépticos, desinfectantes y preservantes de madera. Son compuestos tóxicos y persistentes; permanecen en el ambiente y producen efectos adversos sobre los organismos vivos en los ecosistemas [51].

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas producidas añadiendo cloro al fenol. La mayoría de los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente. Tienen un fuerte sabor y olor a medicamento que comunican al agua un sabor y olor desagradable. Es posible detectar el sabor de pequeñas cantidades de clorofenoles en agua. El grupo de los clorofenoles consta de 19 diferentes compuestos, siendo el pentaclorofenol el compuesto más importante del grupo.

Algunos clorofenoles se usan como pesticidas. Otros se usan como antisépticos. Pequeñas cantidades se producen cuando agua potable se

desinfecta con cloro. También se producen en el blanqueamiento de pulpa de madera para producir papel.

En el medio acuático, los clorofenoles pueden disolverse y quedar libres o formando compuestos; también pueden adsorberse a las partículas en suspensión. Se elimina principalmente por biodegradación, que es rápida cuando ya están presentes los microorganismos apropiados. Sin embargo, el pentaclorofenol se biodegrada con mucha mayor dificultad que otros clorofenoles. También se eliminan del agua por fotodescomposición y volatilización. Finalmente, la adsorción de los clorofenoles en partículas en suspensión determina la cantidad de clorofenoles en el agua: los clorofenoles livianos difícilmente se fijan, en tanto que el pentaclorofenol se fija muy fuertemente.

Los nitrofenoles incluyen a dos sustancias químicas, el 2-nitrofenol y el 4-nitrofenol, que son muy similares entre sí. Los nitrofenoles son productos químicos manufacturados que siempre son de origen antropogénico. Durante la producción de uno de ellos casi siempre se produce cierta cantidad del otro, por lo que generalmente se les considera en conjunto cuando se discuten sus propiedades y sus efectos perjudiciales.

El 2-nitrofenol es un sólido amarillo claro de olor dulce fácil de distinguir. El 4-nitrofenol es un sólido entre incoloro y amarillo claro casi sin olor. El 2-nitrofenol se usa principalmente para manufacturar tintes, pigmentos, productos de caucho y sustancias para matar hongos. El 4-nitrofenol es usado principalmente en la manufactura de medicamentos, fungicidas, tinturas, y para oscurecer cuero [52].

Estos agentes altamente tóxicos tienen muchos usos en la agricultura mundial, como herbicidas, acaricidas, nematocidas, y fungicidas. La mayoría de los productos técnicos son poco solubles en agua, se disuelven en disolventes orgánicos y se formulan como emulsiones para aplicarse como rocíos [53].

2.5.1. Toxicología de fenoles.

El fenol es tóxico para los seres vivos. En los humanos y otros mamíferos los vapores y los líquidos pueden ingresar fácilmente en el cuerpo por vía cutánea. Los vapores inhalados ocasionan lesiones en las vías respiratorias y en el pulmón, mientras que el contacto con los líquidos produce severas quemaduras en la piel y en los ojos. Además, una exposición prolongada paraliza el sistema nervioso central, pudiendo provocar la muerte, el fenol también puede causar efectos en el corazón y el riñón, dando lugar a convulsiones, alteraciones cardíacas, fallo respiratorio, colapso y coma. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.

El hígado, los pulmones y la mucosa gastrointestinal constituyen los sitios más importantes del metabolismo fenólico, su acción corrosiva mata las terminaciones nerviosas y causa necrosis muscular disritmias, acidosis metabólica, hiperventilación, disnea, insuficiencia y lesiones renales, metahemoglobinemia, colapso cardiovascular y trastornos neurológicos.

La dosis de exposición máxima del fenol es 5 mg/L y la dosis letal es 1,5 mg. Para los fenoles clorados resultantes de la cloración para consumo humano de aguas contaminadas estas dosis revisten gran importancia. En particular para el pentaclorofenol la dosis máxima de exposición es 0.0005 mg/L y la dosis fatal es 1mg. Respecto a los efectos a largo plazo, en células *in vitro* de mamíferos se han observado mutaciones, lesiones cromosómicas, y efectos en el ADN. Igualmente se encontró que el fenol tiene efectos activadores del cáncer [54].

Los metabolitos de los fenoles pueden ser también extraordinariamente tóxicos: la combustión incompleta del 2,4,5-triclorofenol puede desembocar en la formación de TCDD (2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina). Por regla general, la biodegradación produce ácido acético y CO₂ pasando por la pirocatequina, o-

chinona y ácidos dicarboxílicos. El fenol se elimina del organismo por vía urinaria, después de su oxidación o conjugación con ácido sulfúrico o glucónico.

Los cresoles actúan como antisépticos y corrosivos por descomposición de las albúminas. Se incorporan al organismo a través de la piel y de las mucosas y producen afecciones cutáneas. La parálisis resortiva del sistema nervioso central desemboca en lesiones hepáticas y renales. La asimilación de cantidades pequeñas puede producir desde obnubilación hasta pérdida del conocimiento, intoxicación, delirio y abundante secreción de saliva y transpiración. La intoxicación con cresoles presenta síntomas similares a los del fenol: se forman escaras en la piel, que primero son blancas y luego se tornan de un color pardo negruzco. Por otra parte la biodegradación de cresoles, no necesariamente tiene como resultado la detoxificación de los mismos; en algunos casos pueden formarse mezclas complejas con una toxicidad mayor que la de los compuestos originales.

En estudios en animales, un clorofenol, el 2,4,6-triclorofenol, produjo leucemia en ratas y cáncer al hígado en ratones. El Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU. ha determinado que es razonable predecir que el 2,4,6-triclorofenol es carcinogénico. La EPA recomienda que agua potable no contenga más de 0.04 miligramos de 2-clorofenol por litro (0.04 mg/L) para adultos expuestos de por vida, y 0.05 mg/L para exposiciones de 1 o 10 días o más en niños

Para el 2,4-diclorofenol, la EPA recomienda que el agua potable no contenga más de 0.03 mg/L para exposiciones de 1 o 10 días o más en niños [50].

Los clorofenoles pueden ser absorbidos por los pulmones, por el tracto gastrointestinal y por piel. Aproximadamente el 80% es expulsado por los riñones sin haber sufrido ninguna transformación. La toxicidad de los clorofenoles depende del grado de cloración, de la posición de los átomos de

cloro y de la pureza de la muestra. Los clorofenoles irritan los ojos y las vías respiratorias. Las dosis tóxicas de clorofenoles producen convulsiones, jadeo, coma y finalmente la muerte. Después de repetidas administraciones, las dosis tóxicas pueden afectar los órganos internos (en primer lugar el hígado) y a la médula ósea.

No hay estudios que hayan evaluado los efectos de los nitrofenoles en seres humanos. Toda la información disponible proviene de estudios en animales. Algunos estudios en animales han demostrado que el 4-nitrofenol es más perjudicial que el 2-nitrofenol cuando se administran en grandes cantidades por poco tiempo, sin embargo, poco sabemos sobre los efectos de las exposiciones prolongadas a niveles menores.

Las ratas que respiraron niveles moderados de 4-nitrofenol durante dos semanas desarrollaron una enfermedad de la sangre que redujo la capacidad de la sangre para transportar el oxígeno a los tejidos y órganos. Sin embargo, estas anormalidades desaparecieron pocos días después de que la exposición cesara. No se observaron otros efectos perjudiciales en otros sistemas u órganos.

Cuando se aplicaron grandes cantidades de 4-nitrofenol sobre la piel o en los ojos de animales se observó irritación en ambos lugares. Es muy posible que estos efectos se deban a la gran cantidad que se aplicó más bien que a un efecto adverso específico de los nitrofenoles [52].

No se observaron defectos de nacimiento en crías de animales que ingirieron grandes cantidades de 4-nitrofenol. No hay ninguna información en los estudios en animales sobre los efectos de ingerir bajos niveles de nitrofenoles. Las cantidades de nitrofenoles que produjeron efectos perjudiciales en animales son de cientos a miles de veces mayores que los niveles a los que la población general está expuesta normalmente.

2.6. Compuestos orgánicos volátiles.

Los compuestos orgánicos son sustancias químicas que contienen carbono y se encuentran en todos los elementos vivos. Los compuestos orgánicos volátiles, a veces llamados VOC's (Volatile Organic Compounds por sus siglas en inglés), se convierten fácilmente en vapores o gases. Junto con el carbono, contienen elementos como hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno.

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a dicha temperatura. Por definición, se denomina compuesto orgánico volátil a aquel cuya presión de vapor a 20 °C es inferior a 760 torr y superior a 1 torr. Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Su número supera el millar, pero los más abundantes en el aire son metano, tolueno, n-butano, isopentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno. Tienen un origen tanto natural (VOC's biogénicos) como antropogénico (debido a la evaporación de disolventes orgánicos, a la quema de combustibles, al transporte, etc.). Participan activamente en numerosas reacciones, en la troposfera y en la estratosfera, contribuyendo a la formación del smog fotoquímico y al efecto invernadero. Además, son precursores del ozono troposférico [56].

De todos los VOC's el benceno, el 1,2 dicloroetano y el cloruro de vinilo son los más peligrosos para la salud, del resto, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno pueden causar daños significativos al medio ambiente; mientras que acetona y etanol son menos peligrosos. Existe un amplio rango de halógenocarbonados que se utilizan a nivel industrial y que poseen alta toxicidad. Se han realizado muchos esfuerzos para encontrar sustituyentes efectivos de los solventes clorados, pero el uso de estos

compuestos continuará aún por mucho tiempo y en consecuencia su tratamiento y/o destrucción seguirá siendo un problema ecológico importante.

Los VOC's pueden tener diferentes impactos directos o indirectos sobre el medio ambiente, siendo los principales efectos:

- Efectos nocivos sobre la salud humana y sobre los ecosistemas naturales debido a su toxicidad, efectos carcinógenos y otros efectos psicológicos adversos.
- Desperfectos sobre los materiales.
- Formación de oxidantes fotoquímicos troposféricos y aumento del ozono troposférico.
- Olores.

El principal problema medioambiental de los VOC's es que al mezclarse con otros contaminantes atmosféricos (NO_x) y reaccionar con la luz solar, puede formar ozono a nivel del suelo, el cual contribuye al smog fotoquímico. Los VOC's y NO_x se denominan contaminantes precursores del ozono. Hay dos tipos de ozono, el ozono estratosférico y el ozono a nivel del suelo. El ozono estratosférico es vital para la salud humana porque filtra los rayos ultravioletas procedentes del sol. Es importante entender que los disolventes no toman parte en el problema estratosférico del ozono, esto es debido a que ellos, como las emisiones naturales de VOC's, desaparecen rápidamente de la atmósfera fotoquímicamente. Esto significa que la mayoría de ellos nunca alcanzan la estratosfera, aunque algunos si la alcanzarán debido a su gran estabilidad. Sin embargo, el ozono a nivel del suelo en la troposfera es un componente clave del smog fotoquímico (acrónimo de las palabras inglesas *smoke*-humo y *fog*-niebla), empobreciendo la calidad del aire, que puede tener un efecto perjudicial sobre la salud y la vida de las plantas.

La desinfección del agua mediante cloración es adecuada para la eliminación de agentes infecciosos causantes de enfermedades, pero tiene el inconveniente de originar una serie de subproductos tóxicos de la desinfección, siendo los más abundantes los trihalometanos (THM). Los THM se producen cuando el cloro reacciona con la materia orgánica presente, formada por sustancias húmicas y fúlvicas. Los THM originados mediante este proceso incluyen el cloroformo, el bromodiclorometano, el clorodibromometano y el bromoformo, todos ellos volátiles [56].

En la siguiente lista muestra los VOC's analizados en este estudio, identificándolos por su familia y por su número CAS.

Analito	Familia	Número CAS
1,1,1-Trichloroethane	VOC	71-55-6
1,1,2,2-Tetrachloroethane	VOC	79-34-5
1,1,2-trichloroethane	VOC	79-00-5
1,1-Dichloroethane	VOC	75-34-3
1,1-Dichloroethene	VOC	75-35-4
1,2,3-Trichlorobenzene	VOC	87-61-6
1,2,4-Trichlorobenzene	VOC	120-82-1
1,2-Dichlorobenzene	VOC	95-50-1
1,2-Dichloroethane	VOC	107-06-2
1,2-Dichloropropane	VOC	78-87-5
1,3,5-Trichlorobenzene	VOC	180-70-3
1,3-Dichlorobenzene	VOC	541-73-1
1,4-Dichlorobenzene	VOC	106-46-7

Tabla 14.- Lista de los VOC's analizados.

Analito	Familia	Número CAS
Benzene	VOC	71-43-2
Bromodichloromethane	VOC	75-27-4
Cis-1,3-Dichloropropene	VOC	10061-61-5
Chlorobenzene	VOC	108-90-7
Dibromochloromethane	VOC	124-48-1
Ethylbenzene	VOC	100-41-4
Tetrachloroethene	VOC	127-18-4
Tetrachloromethane	VOC	56-23-5
Toluene	VOC	108-88-3
Trans-1,2-Dichloroethene	VOC	156-60-5
Trans-1,3-Dichloropropene	VOC	10061-02-6
Tribromomethane	VOC	75-25-2
Trichloroethene	VOC	79-01-6
Trichloromethane	VOC	67-66-3

Tabla 15.- Lista de VOC's analizados.

El estudio de los VOC's [57] resulta de especial relevancia debido a que dichos contaminantes juegan un papel importante en muchos de los problemas medioambientales actuales, además de formar la mayor parte de las emisiones industriales:

- Agotamiento del ozono estratosférico. Algunos VOC's presentan gran estabilidad química y son capaces de alcanzar la estratosfera. Si contienen cloro o bromo en su estructura, los procesos de fotólisis estratosférica pueden conducir a la liberación de compuestos desencadenantes de la destrucción de ozono.

- Efectos tóxicos o carcinogénicos en la salud humana. Muchos VOC's causan efectos directos sobre la salud humana mediante su olor, o por su efecto narcótico. Especial interés tienen aquellos que presentan efectos carcinogénicos como el benceno y el 1,3-butadieno, que son agentes inductores de leucemia.
- Formación fotoquímica de ozono troposférico. En presencia de óxidos de nitrógeno y luz solar, los VOC's reaccionan formando ozono, que no solo resulta alarmante para la salud humana, sino también para cultivos y vegetación, receptores sobre los que ejerce un efecto fitotóxico. Por tanto, los VOC's no solo presentan problemas de acción directa, sino también como contaminantes secundarios, siendo precursores de sustancias oxidantes.
- Potenciación del efecto invernadero global. Si los VOC's que se acumulan en la troposfera tienen la capacidad de absorber radiación infrarroja terrestre o solar pueden potenciar el efecto invernadero. Algunos compuestos carecen de dicha capacidad pero pueden modificar las distribuciones globales de otros gases que sí la poseen. En consecuencia, pueden contribuir mediante la formación de ozono troposférico (gas de efecto invernadero que posee un potencial 2000 veces superior al CO₂) o aumentando o disminuyendo la distribución de radical hidroxilo troposférico y, por tanto, perturbando la distribución de metano.
- Acumulación y persistencia en el ambiente. Algunos VOC's, especialmente los de alto peso molecular, superan los procesos de oxidación y se vuelven persistentes, siendo adsorbidos sobre partículas y transportados a largas distancias.

Por último, decir que, en presencia de aguas residuales la formación de trihalometanos durante la cloración de aguas residuales es menor de lo esperado, a pesar de su elevado contenido en materia orgánica, radica en que la residual, a diferencia del agua potable, contiene concentraciones significativas de amonio, el cual reacciona con el cloro y promueve la formación

de cloraminas. Las cloraminas inorgánicas tienen un efecto desinfectante y, a la vez, una menor reactividad con la materia orgánica.

2.6.1. Toxicología de los VOC's.

La cloración del agua potable genera trihalometanos y otros subproductos con propiedades mutagénicas, cancerígenas y espermatotóxicas en experimentos con animales. La exposición humana a dichos compuestos ha estado asociada en estudios epidemiológicos principalmente a diversos tipos de cáncer y efectos adversos en neonatos de madres expuestas. El cáncer de vejiga se ha asociado consistentemente a la exposición a los subproductos de la cloración, para una exposición a trihalometanos superior a 75 mg/l durante 35 o más años. Los resultados de estudios de cáncer de colon y recto, páncreas, esófago, mama y otros tipos de cáncer no son consistentes [58].

Los principales efectos reproductivos investigados son aborto espontáneo, peso bajo al nacer, crecimiento intrauterino retardado, talla pequeña al nacer y defectos del tubo neural en embriones. La cloración del agua puede originar distintos efectos adversos sobre la salud. Las evidencias más consistentes que se han encontrado son el cáncer de vejiga. Durante los últimos años nuevos hallazgos asocian la cloración del agua con defectos del nacimiento en neonatos de madres expuestas. Dichos efectos se han asociado a niveles de trihalometanos similares a los que se encuentran actualmente en zonas extensas de España [59]. Es incuestionable que la desinfección de las aguas potables constituye una etapa esencial y necesaria para la potabilización de las aguas. Existen alternativas al tratamiento tradicional con cloro que supondrían una menor generación de subproductos clorados. Es necesario llevar a cabo una gestión integral y racional del ciclo del agua que permita que la calidad de las aguas en el punto de captación para su potabilización fuese la óptima. En países desarrollados como España no se debería considerar que la desinfección y la minimización de los subproductos de la cloración sean objetivos antagónicos.

Con respecto a la exposición por inhalación todos los BTEX causan efectos neurológicos, que consisten principalmente en la depresión del sistema nervioso central. En relación con su carácter carcinogénico, el benceno ha sido el único BTEX que ha sido clasificado como carcinogénico para humanos (Según la EPA, pertenece al Grupo A, que engloba a aquellos compuestos para los que existe evidencia de su influencia carcinogénica), especialmente está asociado con la leucemia. Tolueno y xileno han sido clasificados por la EPA como pertenecientes al Grupo D (no clasificables como carcinogénicos en humanos), por otra parte aunque etilbenceno ha sido clasificado también como perteneciente al Grupo D, estudios posteriores han evidenciado que son carcinogénicos en ratas y ratones, por lo que es necesario re-evaluación.

Por otra parte los estudios relativos a la exposición oral son menos numerosos, aunque muestran que los BTEX causan depresión del sistema nervioso central, especialmente para tolueno y p-xileno. Los BTEX pueden también causar efectos renales o hepáticos por vía oral. El benceno causa los mismos efectos hematológicos por vía oral que por inhalación y también es considerado como carcinogénico. Los otros BTEX son considerados como no carcinogénicos (Grupo D) por vía oral.

El benceno produce alteraciones en la médula de los huesos y puede producir una disminución del número de glóbulos rojos, lo que a su vez puede producir anemia. También puede producir hemorragias y puede afectar al sistema inmunitario, aumentando la probabilidad de contraer infecciones. El tolueno puede afectar al sistema nervioso. Niveles bajos o moderados pueden producir cansancio, confusión, debilidad, pérdida de la memoria, náusea, pérdida del apetito y pérdida de la audición y la vista. Estos síntomas generalmente desaparecen cuando la exposición termina. La exposición a niveles altos de xileno durante períodos breves o prolongados puede producir dolores de cabeza, falta de coordinación muscular, mareo, confusión y alteraciones del equilibrio. La exposición breve a niveles altos de xileno también puede causar

irritación de la piel, los ojos, la nariz y la garganta; dificultad para respirar; problemas pulmonares; retardo del tiempo de reacción a estímulos; dificultades de la memoria; malestar estomacal; y posiblemente alteraciones del hígado y los riñones. Niveles de xileno muy altos pueden causar pérdida del conocimiento y aun la muerte. Hay poca información acerca de los efectos del etilbenceno sobre la salud de seres humanos. En gente expuesta a altos niveles de etilbenceno en el aire, la información disponible describe mareo, irritación a la garganta y los ojos, opresión en el pecho, y una sensación de ardor en los ojos. Estudios en animales han descrito efectos sobre el sistema nervioso, el hígado, los riñones y los ojos al respirar etilbenceno en el aire [60].

2.7. Transporte de contaminantes orgánicos.

Las propiedades físico-químicas de la molécula y su mecanismo de transporte, así como las características medio ambientales y la geografía del lugar en el que se encuentran son fundamentales para comprender como se transporta.

El transporte ambiental involucra los movimientos de gases, líquidos y partículas sólidas dentro de un medio determinado y a través de las interfaces entre el aire, el agua, sedimento, suelo, plantas y animales.

La lixiviación es el parámetro más importante de evaluación del movimiento de una sustancia en el suelo. Está ligado a la dinámica del agua, a la estructura del suelo y a factores propios del contaminante. Los compuestos aplicados al suelo tienden a desplazarse con el agua y lixiviar a través del perfil, alcanzando las capas más profundas y el acuífero, que en consecuencia resulta contaminado [61].

La tasa de pérdida de un contaminante orgánico por volatilización depende de su presión de vapor, de la temperatura, de su volatilidad intrínseca y de la velocidad de difusión hacia la superficie de evaporación.

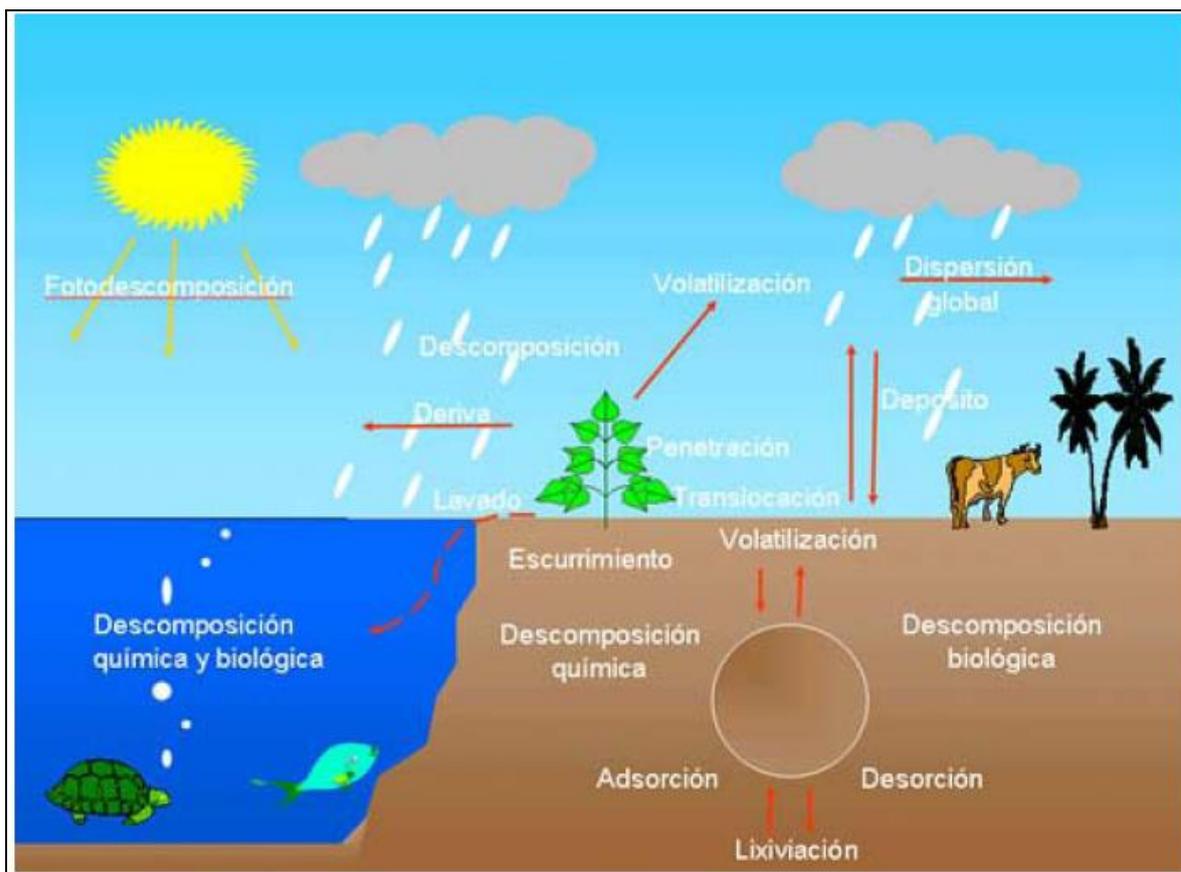


Fig.7B.- Posibles mecanismos de transporte y transformación de contaminantes orgánicos en el ambiente.

La volatilidad representa la tendencia del compuesto orgánico a pasar a la fase gaseosa. Todas las sustancias orgánicas son volátiles en algún grado dependiendo de su presión de vapor, del estado físico en que se encuentren y de la temperatura ambiente. La volatilidad se mide a partir de la constante de Henry que depende de la presión de vapor en estado líquido y de la solubilidad en agua. La constante de Henry describe la tendencia de un compuesto a volatilizarse del agua o suelo húmedo. El valor se calcula usando la presión de vapor, solubilidad en agua y peso molecular del contaminante orgánico [61].

La presión de vapor es una medida de volatilidad de una sustancia química en estado puro y es un determinante importante de la velocidad de volatilización al aire desde suelos o cuerpos de agua superficiales contaminados. La presión de vapor varía; se incrementa la presión cuando se incrementa la temperatura y disminuye cuando disminuye la temperatura.

Cuando el contaminante orgánico tiene una alta solubilidad en agua con relación a su presión de vapor, el contaminante se disolverá principalmente en agua. Un valor alto de la Ley de Henry, indica que un contaminante orgánico tiene un potencial elevado para volatilizarse del suelo húmedo; un valor bajo predice un mayor potencial de lixiviación del compuesto.

La vida media está definida como el tiempo (en días, semanas o años) requerido para que la mitad del contaminante presente después de una aplicación se descomponga en productos de degradación. La descomposición depende de varios factores incluidos la temperatura, el pH del medio, los microorganismos presentes en el suelo, clima, exposición del contaminante orgánico a la luz, agua y oxígeno.

El coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc}), también se le conoce como Coeficiente de adsorción suelo/agua o el Coeficiente de adsorción, es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico a ser adsorbido (retenido) por los suelos o sedimentos. Un K_{oc} elevado indica que el contaminante orgánico se fija con firmeza en la materia orgánica del suelo, por lo que poca cantidad del compuesto se mueve a las aguas superficiales [61].

El coeficiente de partición Octanol-Agua, K_{ow} , es una medida de cómo una sustancia química puede distribuirse entre dos solventes inmiscibles, agua (es un solvente polar) y octanol (es un solvente relativamente no polar, que representa a las grasas). El K_{ow} proporciona un valor de la polaridad de una molécula orgánica, que es frecuentemente utilizado en modelos para determinar como un contaminante orgánico puede distribuirse en tejido de grasa animal. Los contaminantes orgánicos con una vida media y un K_{ow} altos pueden acumularse en tejido graso y bioacumularse a lo largo de la cadena alimenticia.

3. METALES PESADOS

3.1. Introducción metales pesados.

Los metales siempre han formado parte de la composición natural de las aguas. Sin embargo, la carga metálica en los ecosistemas acuáticos, está aumentando continuamente, como consecuencia de los aportes provocados por las actividades humanas de producción y consumo. El hombre no se limita solo a incrementar los niveles metálicos en el medio ambiente, sino que al provocar deforestaciones, acidificaciones de aguas, etc., está alterando sustancialmente el comportamiento de los metales y ocasionando profundas perturbaciones en la forma natural de su distribución en los océanos.

Uno de los compuestos químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados. El origen de estos metales procede de diferentes fuentes, siendo una de ellas de origen geoquímico a partir de los minerales que por causas de erosión o lluvias, etc. son arrastrados al agua. No obstante, la mayor parte de la aportación es de origen antropogénica.

Se considera metal pesado, aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a 5 g/cm^3 cuando esta en forma elemental o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalinotérreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y por lo general, menor a 0.01%. Conjuntamente, hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales, pueden englobarse en la misma categoría al presentar orígenes y comportamientos semejantes, caso del As, Ba y Se. Dentro del concepto de metales pesados pueden diferenciarse:

- Oligoelementos o micronutrientes, aquellos que son requeridos en pequeñas cantidades, normalmente a nivel de trazas, por parte de los organismos para completar su ciclo vital. Sin embargo, estos se vuelven tóxicos al superar cierto valor límite. Principalmente As, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.

- Metales pesados sin función biológica conocida, de forma que la presencia en organismos vivos conduce a disfunciones de su sistema biológico. Son altamente tóxicos y tienden a acumularse en los organismos. Básicamente Cd, Hg, Pb, Sb y Bi.

También hay que tener en cuenta que existen elementos metálicos que siendo esenciales para unos organismos no lo son para otros; así por ejemplo, el cromo, que es necesario para los mamíferos no lo es para las plantas.

La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia muy importante a medio y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se halla reducida finamente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos.

Desde el punto de vista de la contaminación, los metales traza son más importantes que los abundantes debido a los efectos que producen en los seres vivos. Los animales y plantas han desarrollado diversos sistemas de adaptación para tolerar diversas concentraciones de metales en la naturaleza. El contacto limitado con los metales traza hizo innecesarios tales ajustes hasta que las actividades humanas aumentaron la concentración de los mecanismos en el ambiente.

Al contrario que muchos contaminantes orgánicos los metales pesados, generalmente, no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables, lo que determina que sus

efectos nocivos sobre el ecosistema sean muy superiores a los de otros contaminantes [62]. Hoy en día los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de agua debido a su toxicidad y muy especialmente al comportamiento bioacumulativo [63].

Asimismo los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares.

Estos elementos por otra parte, pueden pasar fácilmente de fases sólida y líquida de los sistemas acuáticos y viceversa, debido tanto a variaciones de los componentes bióticos como abióticos, lo que hace que los sedimentos no sean compartimentos estancos de metales. Pueden resolubilizarse por distintos fenómenos y así (generalmente en formas químicas diferentes) son directamente incorporados por el hombre, o bien llegan indirectamente hasta él a través de la cadena trófica.

3.2. Ciclo biogeoquímico.

Bajo los sedimentos acuáticos se incluye la materia que, habiendo estado suspendida en el agua, se deposita en el fondo por su mayor densidad. Los metales que entran a formar parte del medio acuático quedan atrapados en los sedimentos. Sin embargo, estos metales no tienen porque quedar permanentemente fijados en los sedimentos, sino que pueden reciclarse por la acción de diversos agentes químicos o biológicos y volver al agua, pudiendo ser incorporados a la cadena trófica, cuyo último eslabón es el hombre.

Los metales pesados forman parte de la corteza terrestre como constituyentes naturales y se distribuyen por la atmósfera, hidrosfera, litosfera y biosfera, a través de los ciclos biogeoquímicos [64] tal y como se representa en la figura 8.

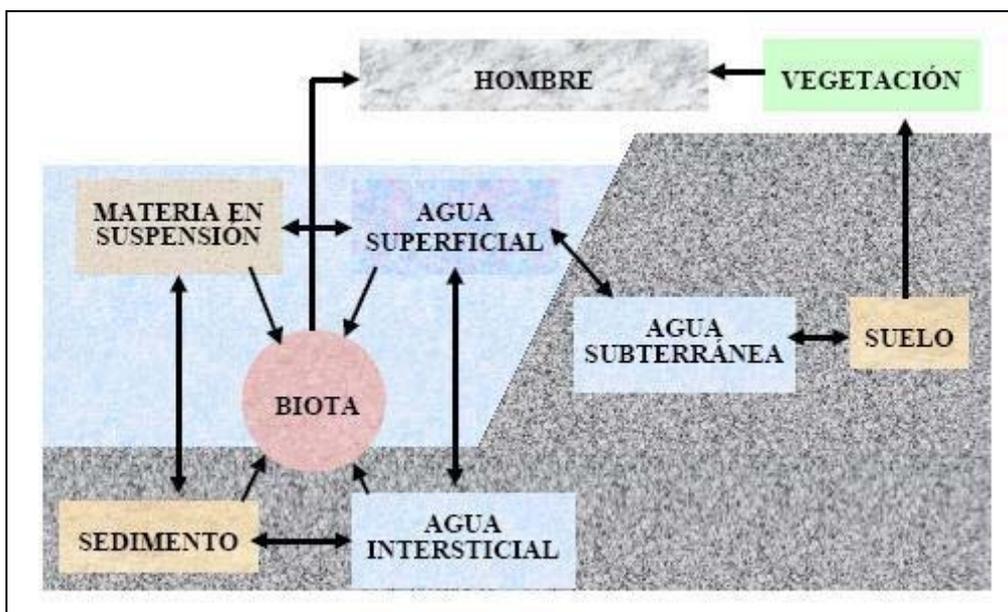


Fig. 8.- Esquema del ciclo biogeoquímico.

En los últimos años se han desarrollado diversos modelos de ciclos biogeoquímicos de metales en ecosistemas acuáticos. Entre ellos, uno de los más aceptados es el esquema propuesto por Hart [65], basado en la hipótesis de que los metales aportados a las aguas se encuentran distribuidos en compartimentos ambientales, entre los que pueden transferirse distintos mecanismos.

Existen tres compartimentos principales (sedimentos, partículas en suspensión y fase disuelta) y dos secundarios (organismos bentónicos, invertebrados y peces). Si bien la mayor parte de los metales se encuentra en los tres compartimentos ambientales principales anteriormente indicados, pueden transferirse a organismos bentónicos, invertebrados y peces, pudiendo ocasionar efectos nocivos, tras ser consumidos por el hombre.

El resultado de estos modelos indican que una gran parte de los metales que entran en el sistema quedan acumulados en los sedimentos mediante dos mecanismos principales: deposición de partículas sólidas y adsorción fisicoquímica. En estos fenómenos juegan un papel importante la superficie de

los sedimentos [66], el tamaño de partícula, la presencia de materia orgánica y las condiciones de medio (pH, salinidad, potencial redox, etc.).

3.3. Toxicidad.

Los metales se caracterizan por ser fácilmente absorbidos por el cuerpo humano, poseer tiempos de degradación elevados y ser altamente estables. La persistencia no implica movilidad, por lo que con frecuencia, es necesario evaluar la movilidad de los metales pesados, ya que la movilidad es un requisito para la biodisponibilidad

Cuando los niveles de metales en el medio ambiente exceden los límites tolerados por los individuos comienzan a ser perceptibles los efectos tóxicos, que están influenciados por una amplia gama de factores ambientales como la temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, sinergismo y antagonismo con otros metales, etc. Por otra parte, la mayor o menor incidencia de los efectos tóxicos también depende de la especie considerada, edad, sexo, estado reproductivo, etc. No obstante efectuando un control de la dosis proporcionada, algunos elementos considerados como tóxicos pueden ser utilizados terapéuticamente. Tal es el caso de los compuestos de Pt y Au que se utilizan en tratamientos contra el cáncer y la artritis respectivamente.

Una vez que los microorganismos y la microflora incorporan elementos metálicos a sus estructuras celulares, pueden transferirse a otras especies situadas en un nivel superior de la cadena trófica y, si el elemento es fácilmente retenido en los tejidos de los organismos, se produce el fenómeno de bioacumulación., esto ocurre de forma significativa en los bivalvos ya que tienen una gran capacidad para acumular metales en sus órganos [67].

Los mecanismos por los que los metales pesados actúan induciendo su toxicidad en los organismos vivos son:

- Desactivación de la actividad enzimática.

- Alteración de la permeabilidad de las membranas por interacción con éstas e inhibiendo sus grupos reactivos.
- Competencia con otras metaloenzimas.
- Alteración de la mutagénesis, carcinogénesis y teratogénesis.
- Reacción con grupos imino, amino, sulfidrilo de las proteínas. Metales blandos como el Cd, Pb o Hg, presentan una elevada afinidad por los grupos sulfidrilo que los residuos de cisterna, por lo que son altamente tóxicos.
- Actuación como antimetabolitos, formación de quelatos o precipitación con los metabolitos esenciales.

La asimilación de un metal por un organismo vivo, o bioadsorción, depende en gran medida de la disponibilidad de éste. Se entiende por disponibilidad la cantidad de una especie química que está disponible para la bioadsorción. Ésta depende de varios factores: concentración del metal disuelto, concentración disuelta del ligandos complejos y capacidad de reabastecimiento.

3.3.1. Grado de toxicidad y biodisponibilidad.

El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un ambiente dado depende de una serie de factores que si bien están muy interrelacionados, los hemos clasificado en dos grupos: factores abióticos y bióticos.

Los factores abióticos los vamos a subdividir en dos subgrupos:

- a) Factores inherentes al metal, como la naturaleza del metal, su abundancia en el medio, su estado molecular y su tiempo de permanencia en el sistema [68]. Así pues podemos a su vez clasificar los metales en:

- I. No Críticos: Na, K, Mg, Ca, Fe, S, Li, Rb, Sr, Mn y Al

- II. Tóxicos muy insolubles: Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, Os, Rh, Ir, Ru, Ba
 - III. Muy Tóxicos y relativamente disponibles: Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb y Bi.
- b) Factores físico-químicos ambientales, su efectos combinado tiene gran influencia sobre el grado de toxicidad y sobre la incorporación de los metales pesados por la biota acuática [69]. Entre ellos está:
- I. pH, afecta a la especiación química y a la movilidad de muchos metales pesados. Las diferentes especies del mismo metal pueden ejercer diferente toxicidad
 - II. Potencial Rédox, influye sobre los fenómenos de especiación metálica. A altos valores de potencial rédox se dan fenómenos oxidantes, mientras que a bajos valores del mismo lo hacen los reductores. El potencial rédox puede influir en los procesos de adsorción, incluso al propio contaminante.
 - III. Iones Inorgánicos, tanto aniones como cationes, tienen una gran influencia sobre la toxicidad de los metales pesados, debido a la formación de compuestos insolubles como carbonatos o a la adsorción sobre carbonato cálcico. Esto ocurre especialmente cuando se mezclan aguas de diferentes orígenes como son los vertidos industriales y el agua de mar [70].
 - IV. Minerales de arcilla e Hidróxidos de Metales, los silicatos alumínicos de las arcillas poseen superficies con cargas predominantemente negativas que pueden ser compensadas por cationes adsorbidos. A su vez estos cationes pueden ser desplazados por otros y de esta manera pueden ser extraídos los metales pesados. Los óxidos hidratados de hierro, manganeso y aluminio tienen la misma capacidad de intercambio [71].
 - V. Temperatura, influye sobre la solubilidad de los metales y el oxígeno disuelto.

- VI. Materia Orgánica, tanto la soluble como las partículas alteran la distribución de los metales pesados aumentando la concentración de metales en forma coloidal y disminuyendo los que están disueltos.
- VII. Sustancias Húmicas y Fúlvicas, se podrían incluir en el apartado anterior pero su capacidad de interacción con los metales es mucho mayor, formando complejos solubles o insolubles en el agua. Los ácidos fúlvicos tienen menor peso molecular y el complejo metálico es más soluble. Las sustancias húmicas acomplejan fuertemente a los metales polivalentes [72]. Generalmente la estabilidad del complejo aumenta con la valencia del catión y disminuye con el radio iónico.

Los factores abióticos, también los vamos a subdividir en dos subgrupos:

- a) El grado de bioasimilación por los mecanismos de defensa de los organismos frente a los metales
- b) La acción que la misma biota ejerce sobre la especiación química, como pueda ser la actividad metabólica de los microorganismos.

3.4. Antimonio.

El antimonio es un elemento que se encuentra en la corteza terrestre en un valor medio de 1.0 mg/Kg. En las aguas superficiales se encuentra en concentraciones bajas, procedente de la disolución de rocas y minerales sulfurosos estando normalmente asociado a minerales de sales de arsénico. Este metal se usa en la industria metalúrgica para conferir dureza y rigidez en aleaciones con plomo, mejorando igualmente la resistencia a la corrosión. También se utiliza en la industria del automóvil, baterías de plomo, vidrio, papel de estaño, barniz, compuestos de caucho, esmaltes cerámicos, como ignífugo (óxido de antimonio es retardante de la llama), en los tintes de tejidos y en la producción de pigmentos blancos [73].

El antimonio tiene comportamiento geoquímica similar al arsénico, este elemento está asociado comúnmente con depósitos no-ferrosos por tanto, es emitido al ambiente durante la extracción de estos yacimientos.

Ingerir grandes cantidades de antimonio puede causar vómitos, sin embargo, no se sabe que otros efectos pueden ocurrir al ingerir antimonio. Los estudios de larga duración en animales han demostrado lesiones del hígado y alteraciones en la sangre. El antimonio puede irritar la piel si no elimina rápidamente. El antimonio puede tener efectos beneficiosos cuando se usa por razones médicas. Se ha usado en medicina para tratar gente infectada con parásitos [74].

3.5. Arsénico.

El As es liberado al medioambiente por erupciones volcánicas o lixiviación de minerales que lo contengan. Antropogénicamente es liberado por procesos industriales. El As ha sido empleado fundamentalmente como preservante de la madera, en la industria de la microelectrónica, en la fabricación de semiconductores, como pesticida, herbicida o fungicida.

En seres vivos la mayor parte de arsénico esta presente en forma orgánica llamada arsenobetaína. Dependiendo del tipo y tiempo de exposición, han sido detectadas diferentes patologías, dando lugar a la “enfermedad del pie negro” manifestando nauseas, diarrea, desordenes del sistema nervioso, hiperpigmentación, queratosis, gangrena y cáncer de piel [75].

La eliminación de As de las aguas, generalmente, se produce por adsorción sobre óxidos de Fe y Al y partículas arcillosas, también puede precipitar en forma de arseniato de hierro FeAsO_4 . En presencia de sulfuro se puede formar sulfuro de arsénio (III) que precipita en los sedimentos. Un factor que afecta en la solubilización del arsénico es el potencial rédox, ya que la forma reducida As (III) es entre cuatro y diez veces más soluble que la forma oxidada As (V) [73].

3.6. Cadmio.

En la corteza terrestre se encuentra con una abundancia media de 0.2 mg/Kg. El Cd en el medio ambiente no aparece en forma pura y se obtiene siempre como producto secundario. Casi todos los yacimientos de Zn poseen entorno al 1% de cadmio. Se utiliza en baterías de Ni-Cd, en la producción de pigmentos amarillos a naranjas y de rosa a marrón, pinturas resistentes a la corrosión, como estabilizante de plásticos de PVC, en aleaciones,... También se puede encontrar en emisiones de incineradoras y fundiciones metálicas, en los lodos utilizados en agricultura, en pesticidas y en carburantes fósiles [76].

El cadmio es el metal más tóxico para la salud humana, exceptuando al mercurio. La vía principal de penetración del Cd en el organismo humano es la ingestión de moluscos y crustáceos. En el hombre se acumula el Cd, fundamentalmente, en la corteza renal causando lesiones renales, osteomalacia, y afecciones reumáticas con dolorosas deformaciones esqueléticas [75]. El hombre tarda entre 16 y 33 años en deshacerse de él.

La forma más común del cadmio es el CdS. Durante la erosión penetra en el medio ambiente sobretodo en forma de Cd^{2+} . El pH y el potencial rédox son los principales factores que controlan su movilidad. Tanto los carbonatos, como sulfuros, como hidróxidos de cadmio tienen baja solubilidad y por ello los niveles de Cd en sedimentos son mayores.

3.7. Cinc.

El cinc es un metal muy abundante en la corteza terrestre, con una concentración media de 70 mg/Kg. El cinc puro es un metal brillante blanco-azulado. En aguas se encuentra en forma inorgánica, iónica o coloidal, siendo las especies más frecuentes Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$ y $ZnCl_3^-$, siendo los hidróxidos y los carbonatos del metal los menos solubles. La forma química bajo la que aparece

en el medio ambiente es Zn(II), también puede darse el Zn(0) y el Zn(I). Este elemento puede presentar niveles significativos en el medio acuático ya que una persona adulta excreta entre 7 y 20 mg/l de cinc al día [77].

La toxicidad del cinc por ingesta excesiva es poco común pero provoca trastornos intestinales y vómitos. Por vía respiratoria produce la “fiebre de los metales” presentando síntomas de fiebres altas, sudoración, tos,... En los peces es muy tóxico ya que forma compuestos insolubles en la mucosa que recubre las branquias.

El cinc es considerado como un elemento esencial que interviene en la regulación de síntesis proteicas y de metaloenzimas, desempeñando una importante función durante el crecimiento. La deficiencia de cinc provoca síntomas como retraso del crecimiento, pérdida de apetito, alopecias y lesiones en la piel.

El cinc se emplea fundamentalmente como recubrimiento de metales y aleaciones para prevenir la corrosión, fabricación de fertilizantes, preservantes de la madera, insecticidas,...

3.8. Cobre.

El cobre es un elemento abundante en la corteza terrestre estimándose unos 24-55 mg/Kg. Se presenta principalmente en forma de sulfatos, carbonatos, sulfuros, bornita (Cu_5FeS_4), cuprita (óxido de cobre), malaquita y azurita (carbonatos de cobre). Las soluciones acuosas de cobre suelen ser de Cu^{2+} o Cu^+ , aunque este último tiende hacia el Cu^{2+} . Los hidróxidos y carbonatos de cobre los hacen precipitar [78].

El cobre se utiliza en la fabricación de cables, hilos conductores, bobinas de motores, calderas, alambiques, baterías de cocina, soldadores, colorear vidrios, pesticidas, antibacteriano, aleaciones,...

Es un elemento esencial para el organismo humano, siendo necesario un aporte de 30-80 ng/g. Mientras que en animales se conocen claros síntomas de deficiencia de cobre, no hay tal evidencia en seres humanos. La intoxicación por cobre es poco frecuente ya que no se puede asimilar de forma excesiva. No obstante, el envenenamiento puede producirse por ingestión de grandes cantidades de sales de cobre como sulfato. Los síntomas de intoxicación son vómitos, hematemesis, hipertensión, ictericia, anemia hemolítica y coma. Así como o la enfermedad de Menke y Wilson.

3.9. Cromo.

En condiciones naturales el Cr se suele presentar en forma de Cr (III), prácticamente todo el Cr (VI) es de origen antropogénico. El Cr en medio ácido se encuentra en forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que es muy oxidante, sin embargo a pH normales de aguas el predominante es el CrO_4^{2-} que es menos oxidante [79].

El Cr (III) tiene una fuerte tendencia a formar complejos con especies orgánicas o inorgánicas, por ello es poco probable que exista mucho cromo disuelto en una solución acuosa y además es poco soluble en el rango de pH de las aguas naturales. El cromo de origen antropogénico proviene principalmente de la elaboración de pigmentos, baterías, fungicidas, curtido de pieles, industria papelera, factorías textiles, cementeras,... Más del 60% del cromo usado por la industria metalúrgica lo es para la fabricación del acero.

Como elemento esencial, sus funciones biológicas dependen del estado de oxidación del elemento, siendo el Cr(III) el que desempeña un papel importante en el metabolismo de los carbohidratos y lípidos. La deficiencia de cromo causa intolerancia a la glucosa y enfermedades de corazón, su exceso, produce una anormal síntesis de material genético.

El Cr (VI) es un reconocido elemento tóxico ya que es cancerígeno y además produce disfunciones pulmonares, neumonía, bronquitis y otras enfermedades respiratorias. No obstante, no hay evidencia de que el cromo, a niveles normales presentes en los alimentos, suponga un problema para la salud dado que es un elemento que no se acumula en el organismo [80].

3.10. Estaño.

El estaño es un elemento natural en la corteza terrestre. Es un metal blando, blanco-plateado que no se disuelve en agua. Está presente en latón, bronce, peltre y en algunos materiales para soldar.

El estaño puede combinarse con otras sustancias químicas para formar compuestos. Las combinaciones con sustancias como el cloro, azufre u oxígeno se llaman compuestos inorgánicos de estaño como el cloruro de estaño, sulfuro de estaño y óxido de estaño. Estos se usan en pasta dental, perfumes, jabones, aditivos para alimentos y colorantes. El estaño también puede combinarse con carbono para formar compuestos orgánicos de estaño como el dibutilestaño, tributilestaño y trifenilestaño. Estos compuestos se usan para fabricar plásticos, envases para alimentos, cañerías plásticas, plaguicidas, pinturas y sustancias para repeler animales. Los compuestos orgánicos de estaño pueden ser degradados a compuestos inorgánicos por la luz solar o bacterias. El estaño inorgánico no puede ser destruido en el ambiente, sólo puede cambiar de forma. Se usa como revestimiento protector del cobre, del hierro y de diversos metales usados en la fabricación de latas de conserva y aerosoles, para disminuir la fragilidad del vidrio, para fungicidas, tintes, dentífricos (SnF_2), pigmentos, para hacer bronce, aleación de estaño y cobre y para la soldadura blanda.

El estaño metálico no es muy tóxico debido a que es pobremente absorbido en el tracto gastrointestinal. Los estudios de seres humanos y animales han demostrado que la ingestión de grandes cantidades de compuestos inorgánicos

de estaño puede producir dolores de estómago, anemia, y alteraciones del hígado y los riñones. Respirar o tragar ciertos compuestos orgánicos de estaño (por ejemplo, trimetilestaño y trietilestaño) puede interferir con el funcionamiento del sistema nervioso y el cerebro. En casos graves, puede causar la muerte. Otros compuestos orgánicos de estaño (por ejemplo, dibutilestaño y tributilestaño) afectan el sistema inmunitario en animales, pero esto no se ha evaluado en seres humanos. Algunos estudios en animales también han demostrado que estos compuestos afectan la reproducción. Esto tampoco se ha evaluado en seres humanos [81].

3.11. Hierro.

Este metal es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, representando un 5% y, entre los metales, sólo el aluminio es más abundante. Igualmente es uno de los elementos más importantes del Universo, y el núcleo de la Tierra está formado principalmente por hierro y níquel, generando al moverse un campo magnético. Se encuentra en la naturaleza formando parte de numerosos minerales, entre ellos muchos óxidos, y raramente se encuentra libre.

El hierro es el metal más usado, con el 95% en peso de la producción mundial de metal. Fundamentalmente se emplea en la producción de acero, la aleación de hierro más conocida, consistente en aleaciones de hierro con otros elementos, tanto metálicos como no metálicos, que confieren distintas propiedades al material.

El hierro es el oligoelemento más abundante, conteniendo el adulto unos 4-5 g, distribuidos entre hierro de reserva (1-1,5 g) depositado en forma de ferritina y hemosiderina en hígado, bazo y médula ósea, hierro funcional, en forma de hemoglobina (3 g) y otras heminas y enzimas celulares (0,5 g) y hierro circulante, unido a la transferrina (3 mg).

A diferencia de las intoxicaciones por otros metales, normalmente asociadas a la exposición profesional, la mayor parte de las intoxicaciones agudas por sales de hierro se observan en niños de corta edad que han ingerido grageas coloreadas de sulfato ferroso u otro preparado férrico. La toxicidad del hierro es debida de un lado a un efecto corrosivo directo sobre la mucosa gastrointestinal y por otro lado, a un efecto tóxico de las moléculas de hierro libre sobre el tracto gastrointestinal, sobre el sistema cardiovascular, sobre el hígado y sobre el sistema nervioso centra. Dentro de las células el hierro bloquea los mecanismos de oxidación que tienen lugar en las mitocondrias, dejando a las células sin su sustento de energía.

3.12. Manganeso.

El manganeso es un metal que se encuentra en muchos tipos de rocas. Es el duodécimo elemento más abundante en la corteza terrestre y está ampliamente distribuido. Se encuentra en cientos de minerales, aunque sólo una docena tiene interés industrial. Destacan: pirolusita (MnO_2), psilomelana ($MnO_2 \cdot H_2O$), manganita ($MnO(OH)$), braunita ($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$), rodonita ($MnSiO_3$), rodocrosita ($MnCO_3$), hubnerita ($MnWO_4$), etc. El manganeso puro es de color plateado. Se combina con otras sustancias tales como oxígeno, azufre o cloro. El manganeso también puede combinarse con carbono para producir compuestos orgánicos de manganeso. Algunos compuestos orgánicos de manganeso comunes incluyen pesticidas, tales como maneb o mancozeb, y metilciclopentadienil manganeso tricarbonil (MMT), un aditivo en ciertas gasolinas.

El manganeso es un elemento esencial poco abundante y es necesario para mantener buena salud. Es esencial para la vida porque forma parte de algunas enzimas como la arginasa o la piruvato carboxilasa. El manganeso cuando está presente como Mn (VII) posee un elevado poder oxidante y es letal para la vida. No obstante es difícil encontrarlo en dicho estado ya que se reduce con

facilidad a Mn (II), con tendencia a formar especies poco solubles y en consecuencia poco asimilables y de escasa toxicidad.

Personas expuestas a niveles de manganeso muy altos por largo tiempo en el trabajo sufrieron perturbaciones mentales y emocionales y exhibieron movimientos lentos y faltos de coordinación. Esta combinación de síntomas constituye una enfermedad llamada "manganismo". Los trabajadores generalmente no exhiben síntomas de manganismo a menos que hayan estado expuestos a manganeso por meses o años. El manganismo ocurre debido a que demasiado manganeso daña una parte del cerebro que ayuda a controlar los movimientos [82].

3.13. Mercurio.

La corteza terrestre contiene aproximadamente 50ng/g de Hg, principalmente como sulfuro. El mercurio habitualmente no se encuentra en el medio natural y su presencia significa una contaminación de carácter antropogénico. Este metal es considerado como el más tóxico de todos los metales pesados. El mercurio metálico es un líquido inodoro, de color blanco-plateado brillante. Al calentarlo se transforma en un gas inodoro e incoloro [83].

El mercurio se combina con otros elementos, por ejemplo cloro, azufre u oxígeno para formar compuestos de mercurio inorgánicos o "sales," las que son generalmente polvos o cristales blancos. El mercurio también se combina con carbono para formar compuestos de mercurio orgánicos. El más común, metilmercurio, es producido principalmente por organismos microscópicos en el suelo y en el agua. Mientras mayor es la cantidad de mercurio en el medio ambiente, mayor es la cantidad de metilmercurio que estos organismos producen.

El origen del mercurio son los pesticidas mercuriales, la amalgamación de oro, las industrias químicas, la minería y la industria en general. El mercurio

metálico se usa en la producción de gas de cloro y sosa cáustica y también se usa en termómetros, tapaduras dentales y pilas. Las sales de mercurio se usan en cremas para aclarar la piel y en cremas y ungüentos antisépticos [84].

Los compuestos del mercurio se presentan en tres formas interrelacionadas entre sí:

- Mercurio inorgánico, se caracteriza por su tendencia a acumularse en los tejidos hepáticos, renales y cerebrales. Suele presentar un tiempo de retención corto en los organismos.
- Compuestos arilmercuriales, poseen la propiedad de descomponerse fácilmente en especies inorgánicas, debido a lo cual su comportamiento en el organismo es semejante al de los compuestos inorgánicos.
- Compuestos alquimercuriales, representan el mayor riesgo para la salud ya que tienden a acumularse en todos los tejidos, incluidos los cerebrales, presentando tiempos de retención prolongados. Estos compuestos pueden ser sintetizados a partir de mercurio inorgánico, mediante la acción de microorganismos anaeróbicos.

3.14. Níquel.

La concentración de níquel en la corteza terrestre es aproximadamente de 80mg/Kg. Normalmente sus formas químicas más frecuentes son Ni(0) y Ni (II). El níquel puro es un metal duro, blanco-plateado que puede combinarse con otros metales, tales como el hierro, cobre, cromo y cinc para formar aleaciones. En soluciones acuosas predomina el Ni(II). Los minerales de níquel son óxidos, arseniuros y sulfuros, siendo los óxidos los que contienen la mayor proporción del contenido de Ni.

El níquel en los sistemas acuáticos suele estar presente en su mayor parte en forma soluble y sólo una baja proporción forma complejos no muy estables. Una cierta cantidad de níquel puede ser adsorbido sobre partículas sólidas y el

ión Ni^{2+} es fácilmente intercambiado por minerales arcillosos, lo cual convierte a este metal en muy móvil en medio acuoso.

La incorporación del Ni de forma antropogénica se debe mayoritariamente a la minería, la fundición y refinado de los concentrados, la fabricación de las aleaciones y la industria del chapado, baterías de Ni-Cd, material electrónico, catalizadores, monedas, también en aguas residuales de industrias de tintes, bebidas no alcohólicas y helados. La mayor parte del níquel se usa para fabricar acero inoxidable [85].

Se considera un nutriente esencial que forma parte de enzimas como la Ureasa o la Acetil Coenzima A. Al igual que el cromo, el Ni aportado por la dieta no produce efectos tóxicos. El efecto adverso más común de la exposición al níquel en seres humanos es una reacción alérgica. Aproximadamente entre un 10% y 15% de la población es sensible al níquel. Las personas pueden sensibilizarse al níquel cuando hay contacto directo prolongado de la piel con joyas u otros artículos que contienen níquel. Una vez que una persona se ha sensibilizado al níquel, el contacto adicional con el metal producirá una reacción. La reacción más común es un salpullido en el área de contacto. El salpullido también puede aparecer en un área lejos del sitio de contacto.

3.15. Plomo.

El plomo es un elemento frecuente en la litosfera, en la corteza terrestre lo podemos encontrar a unos 15mg/kg, y puede encontrarse como galena (PbS), Cerusita (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4). El plomo es un metal poco móvil y suele precipitar como $\text{Pb}(\text{OH})_2$. El plomo es un metal gris-azulado que se encuentra, de forma natural, en la corteza terrestre en pequeñas cantidades. El plomo se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente [73].

El principal factor limitante en la presencia de plomo en las aguas es la formación de hidróxido o carbonato que son insolubles. El plomo puede

presentarse como Pb (0), Pb (I), Pb (II), Pb (IV) todas ellas tienen importancia en el medio ambiente salvo el Pb (I).

Existen diferentes aplicaciones del Pb. Es empleado en la fabricación de baterías, tuberías, pinturas, antidetonante de gasolina, explosivos, compuestos para soldadura,...

Se trata de un elemento común en nuestra dieta. Al igual que el cadmio y el arsénico su presencia provoca únicamente efectos nocivos para el organismo. La forma química de plomo afecta notablemente en su comportamiento biológico en el cuerpo humano [86]. Los compuestos orgánicos como el plomo tetraetilo, son absorbidos a través de la piel y mucosas, mientras que el plomo inorgánico se adsorbe a través de la ingestión o por vía respiratoria. Una vez almacenado se almacena en los huesos durante una media de 3 a 4 años produciendo la enfermedad del saturnismo que produce la aparición de anemia, afecciones renales, falta de crecimiento, lesiones cerebrales, disfunciones del sistema nervioso,...

3.16. Selenio.

El selenio es un elemento mineral natural que se encuentra muy distribuido en la corteza terrestre en la mayoría de las rocas y suelos se halla en concentraciones entre 0,1 y 2,0 mg/Kg. En forma pura, existe como cristales hexagonales gris metálicos a negros, pero en la naturaleza generalmente está combinado con sulfuro o con minerales de plata, cobre, plomo y níquel.

La mayor parte del selenio que se procesa es usado en la industria electrónica, pero también es usado como suplemento nutricional; en la industria del vidrio; como componente de pigmentos en plásticos, pinturas, esmaltes y caucho; en la preparación de medicamentos; como aditivo nutricional en alimentos para aves de corral y el ganado; en formulaciones de pesticidas; en la producción de

caucho; como ingrediente en champús contra la caspa; y como componente de fungicidas. El selenio radiactivo es usado en medicina de diagnóstico.

El selenio tiene efectos tanto beneficiosos como perjudiciales. El selenio es necesario en bajas dosis para mantener buena salud. Sin embargo, la exposición a altos niveles puede producir efectos adversos sobre la salud. La exposición breve a altas concentraciones de selenio puede producir náusea, vómitos y diarrea. La exposición crónica a altas concentraciones de compuestos de selenio puede producir una enfermedad llamada selenosis. Los signos y síntomas principales de la selenosis son pérdida del cabello, uñas quebradizas y anomalías neurológicas (por ejemplo, adormecimiento y otras sensaciones extrañas en las extremidades). Los estudios en animales han demostrado que niveles muy altos de selenio pueden afectar la producción de espermatozoides y el ciclo reproductivo de las hembras [87].

3.17. Vanadio.

El vanadio es un metal blanco grisáceo, dúctil y brillante, que se encuentra generalmente en forma de cristales. Presenta varios estados de oxidación siendo los más habituales II, III, IV y V. El vanadio puro no tiene olor. Generalmente se combina con otros elementos tales como oxígeno, sodio, azufre o con cloruro. El vanadio y los compuestos de vanadio pueden encontrarse en la corteza terrestre y en las rocas, en ciertos minerales de hierro y en depósitos de petróleo crudo. El vanadio no se encuentra nunca en estado de oxidación cero, pero está presente en unos 65 minerales diferentes, entre los que destacan la patronita, VS_4 , vanadinita, $Pb_5(VO_4)_3Cl$, y la carnotita, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$.

El vanadio entra al medio ambiente principalmente desde fuentes naturales y de la incineración de combustibles de petróleo. Permanece largo tiempo en el aire, el agua o el suelo, no se disuelve muy bien en agua, se combina con otros

elementos y partículas, se adhiere a sedimentos del suelo y se ha encontrado en bajos niveles en plantas, pero es improbable que se acumule en los tejidos de animales.

No se conocen los efectos de ingerir vanadio en seres humanos. Animales que ingirieron grandes cantidades de vanadio fallecieron. Niveles más bajos, aunque todavía relativamente altos, administrados en el agua a hembras preñadas causaron leves defectos de nacimiento. En algunos animales que respiraron o ingirieron vanadio por largo tiempo se observaron lesiones leves del hígado y los riñones [88].

Aproximadamente el 80% del vanadio producido se emplea como ferrovanadio o como aditivo en aceros. Se emplea en acero inoxidable usado en instrumentos quirúrgicos y herramientas, en aceros resistentes a la corrosión, y mezclado con aluminio en aleaciones de titanio empleadas en motores de reacción. También, en aceros empleados en ejes de ruedas y cigüeñales, engranajes, y otros componentes críticos. Es un importante estabilizador de carburos en la fabricación de aceros. También se emplea en algunos componentes de reactores nucleares. Forma parte de algunos imanes superconductores. Algunos compuestos de vanadio se utilizan como catalizadores en la producción de anhídrido maleico y ácido sulfúrico. Concretamente, es muy usado el pentóxido de vanadio, V_2O_5 , que también se emplea en cerámica.

4. METODOLOGÍA

4.1. Método de toma de muestras.

La toma de las muestras es una operación delicada, que condiciona tanto los resultados analíticos, como su interpretación posterior. El objetivo principal de la toma de las muestras es la obtención de una porción de material, cuyo volumen sea lo suficientemente pequeño como para que pueda ser transportado con facilidad y manipulado en el laboratorio, sin que por ello, deje de representar con exactitud al material de donde procede. Este objetivo implica que las muestras sean tratadas de forma que no se produzcan alteraciones significativas en su composición, antes de que se realicen los análisis correspondientes.

Los tipos de envase a utilizar dependen del tipo de análisis a realizar. Asimismo, dichos envases requieren un tratamiento previo de limpieza en función de los parámetros a determinar. Existen una serie de precauciones básicas para la toma de muestras, entre las que se encuentra la de lavar el envase dos o tres veces con el agua que se va a recoger antes de llenarlo con la muestra, a menos que dicho recipiente contenga un conservante. Además, para el análisis de compuestos orgánicos debe llenarse el envase por completo [89].

Exceptuando el material específico que pueda utilizarse para determinaciones especiales, los recipientes en que se recogen las muestras deberán ser de vidrio borosilicatado o material plástico y tendrán que cumplir los siguientes requisitos:

- No desprender materia orgánica, elementos alcalinos, boro, sílice u otros que puedan contaminar la muestra recogida.
- Que la adsorción ejercida por sus paredes sea mínima sobre cualquiera de los componentes presentes en la muestra de agua.
- Que el material constituyente del recipiente no reaccione con los componentes de la muestra.

- Deberán poderse cerrar y sellar herméticamente.

Una vez tomada la muestra, ésta sufre una serie de procesos que alteran sus características fisicoquímicas y biológicas. Así, por ejemplo, puede ocurrir: fijación de ciertos elementos sobre las paredes de los recipientes y sobre las partículas suspendidas, pérdida de gases disueltos, precipitaciones secundarias de cambio de valencia, acción de gérmenes presentes, etc. Por ello es necesario, tomar ciertas precauciones con miras a su conservación y estabilización de los constituyentes, durante el tiempo que transcurra entre la toma de muestra y el análisis. No obstante, ciertos parámetros del agua requieren determinaciones "in situ" (*por ejemplo, pH, temperatura, oxígeno disuelto, conductividad, etc.*) o bien de forma inmediata en el laboratorio.

Los errores aleatorios cometidos en la toma de muestra se deben en mayor parte a la heterogeneidad de la muestra, en el caso del agua de mar no es una muestra muy heterogénea como sí que lo son los sedimentos marinos. Mientras, que en el caso de los errores sistemáticos, la mayor parte de ellos pueden reducirse con un correcto procedimiento de muestreo que evite contaminaciones, pérdida de analitos o manipulación incorrecta.

Ya que los metales pesados están presentes en el medio ambiente, el proceso de muestreo requiere unas precauciones especiales para que la muestra mantenga las mismas características que en su lugar de origen. Para ello utilizaremos recipientes de polietileno y procedimientos adecuados para su correcto transporte y conservación adecuada. Los recipientes de polietileno se lavan previamente en el laboratorio con agua destilada, dos veces, y tres veces con ácido nítrico diluido (HNO_3 al 0.2%). A su vez se lava el recipiente con la misma muestra de agua de mar un par de veces y por último se acidifica con ácido nítrico para obtener un $\text{pH} < 2$ con el objeto de evitar precipitación de hidróxidos [90]. Las muestras se llevaron al laboratorio en neveras refrigeradas con el objeto de evitar posibles alteraciones en la muestra. Las muestras se conservan en una cámara frigorífica a 7°C hasta su análisis.

Para los compuestos orgánicos se lava el envase de cristal con agua y detergente, se enjuaga con agua destilada y se seca en la estufa a 105°C, finalmente se vuelve a lavar con un disolvente orgánico, primero con acetona y luego con hexano [91]. El envase, ámbar o opaco, se lava con la misma muestra de agua de mar un par de veces, se deberá llenar por completo y el tapón deberá de ser de vidrio o teflón.

Por último no se debe olvidar una buena identificación de la muestra, con su número o nombre, fecha, nombre del operador que la tomó y observaciones. Y asegurarse que dicha identificación no se borrará o perderá.

4.2. Preparación de las muestras.

Uno de los mayores objetivos es la cuantificación de los contaminantes en el agua de mar. Este objetivo no deja de ocasionar una tremenda demanda de métodos analíticos ya que requiere la determinación simultánea de compuestos muy diferentes, con muy bajos límites de detección y con una gran precisión y exactitud. Por un lado deben desarrollarse métodos analíticos complejos, altamente selectivos y sensibles, y por otro lado deben de ser lo suficientemente sencillos como para ser aplicados a un alto número de muestras.

Para el análisis de los contaminantes orgánicos se realizaron técnicas de extracción líquido-líquido (ELL) y también se utilizó la técnica de micro extracción en fase sólida (SPME).

4.3. Materiales y reactivos.

El material y reactivos usado para la realización de este trabajo fue:

- Material de vidrio (vasos de precipitado, decantadores matraces de corazón, tapones, embudos de vidrio, ...)

- Material volumétrico tipo A (pipetas, matraces aforados, ...)
- Rotavapor
- Sulfato de Sodio Anhidro calidad PAR (Para Análisis de Residuos)
- Acetona PAR
- Hexano PAR
- Éter Dietílico PAR
- Lana de vidrio
- Papel de filtro
- Cloruro Sódico
- Viales de vidrio, tapones y séptum de teflón-silicona
- Ácido nítrico y clorhídrico de calidad suprapuro
- Modificador químico de Pd y NH_4NO_3
- Borohidruro sódico
- Agua de mar artificial
- Pipetas automáticas
- Metanol PAR

4.4. Extracción líquido-líquido.

La extracción líquido-líquido es un proceso químico empleado para separar componentes en solución mediante su distribución en dos fases líquidas inmiscibles. Para el análisis de pesticidas, PCB's y PAH's se utilizó una extracción con un disolvente orgánico, esta técnica es una de las más ampliamente utilizadas para la determinación de compuestos orgánicos debido a su simplicidad puesto que no precisa de ningún tipo de instrumentación compleja. La elección del disolvente orgánico es fundamental ya que según su polaridad y punto de ebullición nos permitirá extraer unas sustancias o otras y en mayor o menor medida. Debemos tener en cuenta la polaridad del disolvente, la de nuestros analitos y la de la matriz, así como el punto de ebullición del disolvente, que mientras menor sea mejor y la compatibilidad del disolvente con la técnica analítica [92].

Los pasos a seguir son:

1. Tomar 500ml de la muestra con una probeta. Dicha probeta se deberá lavar con un poco de la propia muestra.
2. En un embudo de decantación, transferir los 500 ml de muestra y añadirle 10 gramos de NaCl para crear un medio aún más polar.
3. Con una probeta de vidrio tomar 60 ml de una mezcla de Hexano-Éter Dietílico (1:1) y transferirlos al embudo de decantación.
4. Tapar el embudo de decantación con un tapón de vidrio o teflón, agitar cinco minutos y dejar reposar durante diez minutos para que se separen las fases.
5. En un matraz de corazón colocar un embudo de cristal con lana de vidrio. Cortar un filtro de papel y rellenar con 10 gramos Na_2SO_4 anhidro PAR.
6. Recoger la fase acuosa en un recipiente para una segunda extracción, es importante que se deje pasar la suficiente cantidad de fase orgánica para asegurarse que no queda agua en el embudo de decantación.
7. La fase orgánica se pasa por el filtro de sulfato hacia el matraz de corazón, previamente se humedeció el filtro con la mezcla de disolventes.
8. Volver a pasar la fase acuosa al embudo de decantación y añadir otros 60ml de hexano-éter con la probeta de vidrio.
9. Repetir el proceso de extracción tal y como se ha relatado y obtendremos la segunda extracción de la muestra.

10. Lavar el filtro con sulfato con dos adiciones de la mezcla Hexano-Éter Dietílico de unos 5ml cada una para asegurarnos de que son arrastrados los compuestos orgánicos del filtro al matraz de corazón.
11. Rotavaporar a temperatura de 37-40 °C, haciendo vacío pero sin que el vacío haga ebullición de la mezcla. No llevar a sequedad y una vez que queden unos pocos mililitros inmediatamente apagar el vacío.
12. Mediante contracorriente de nitrógeno llevar a sequedad.
13. Inmediatamente llegar a sequedad añadir al matraz 1ml de hexano con una pipeta aforada clase A. Agitar para redissolver bien los compuestos orgánicos y transferirlo a un vial de cromatografía.

De esta manera conseguimos extraer los pesticidas que se encuentran en la fase acuosa polar a la fase orgánica apolar y hemos pasado de un volumen de 500ml a otro de 1ml y por consiguiente concentrando 500 veces la muestra. Esto no nos va a suponer ningún problema de interferencias o efecto matriz ya que el agua de mar es una matriz bastante limpia. El objetivo de concentrar 500 veces se debe para alcanzar límites de cuantificación de partes por trillón (ppt ó ng/l), esto nos va a conferir la posibilidad de poder buscar trazas de contaminantes en aguas de mar y alcanzar los parámetros necesarios para cumplir el restrictivo Real Decreto 140 del año 2003 de aguas de abasto para, en este caso, aguas de mar.

La extracción líquido-líquido presenta como desventajas la lentitud, laboriosidad, es una técnica poco selectiva, la pérdida de compuestos muy volátiles, el uso de disolventes orgánicos que son peligrosos, la manipulación de la muestra, a veces pueden no separarse bien las fases aunque no es el caso del agua de mar ya que es una matriz muy limpia y polar. Siempre debemos evitar el paso de agua al vial de cromatografía y la presencia de polímeros disueltos, para esto último no se debe poner en contacto el

disolvente orgánico con plásticos a excepción del teflón y se recomienda el uso de todo el material de vidrio. La presencia de agua puede dañarnos la fase estacionaria de nuestra columna [93].

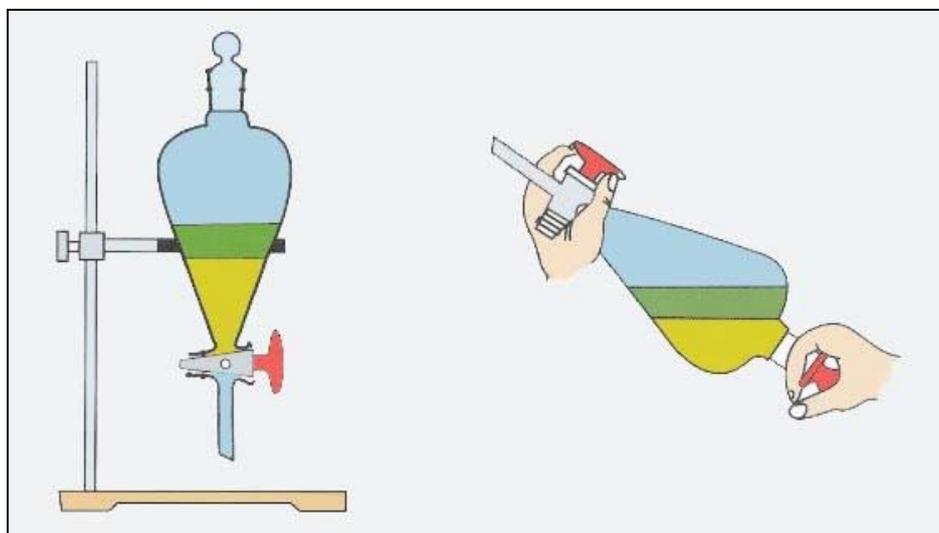


Fig. 9. Esquema de la extracción líquido-líquido.

4.5. Microextracción en fase sólida.

Para el análisis de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) y fenoles se uso la micro extracción en fase sólida (SPME) debido a la alta volatilidad de los analitos. Esta alta volatilidad repercutía en la no-recuperación de los analitos si se hubieran extraído por disolventes orgánicos, ya que se pierden en la fase del rotavapor. SPME es una técnica de extracción para compuestos orgánicos, que se basa en la adsorción de los analitos de la matriz por una fase sólida inmovilizada sobre una fibra de sílice fundida. Una vez alcanzado el equilibrio, los compuestos adsorbidos se desorben térmicamente en el inyector de un cromatógrafo de gases. También utilizaremos está técnica para analizar los PAH's ya que los resultados fueron mucho mejores que en inyección líquida como luego se demostrará en el apartado de validaciones.

Las ventajas de trabajar con SPME es la rapidez, técnica libre de disolventes, análisis simples en un solo paso, precio y sensibilidad. Las primeras

aplicaciones de la técnica de SPME fueron llevadas a cabo por Belardi y Pawliszyn en 1989. A partir de aquí la técnica se desarrolló rápidamente y fue comercializada, por Supelco, el sistema basado en una microjeringa reutilizable junto con fibras recubiertas de un polímero para la extracción.

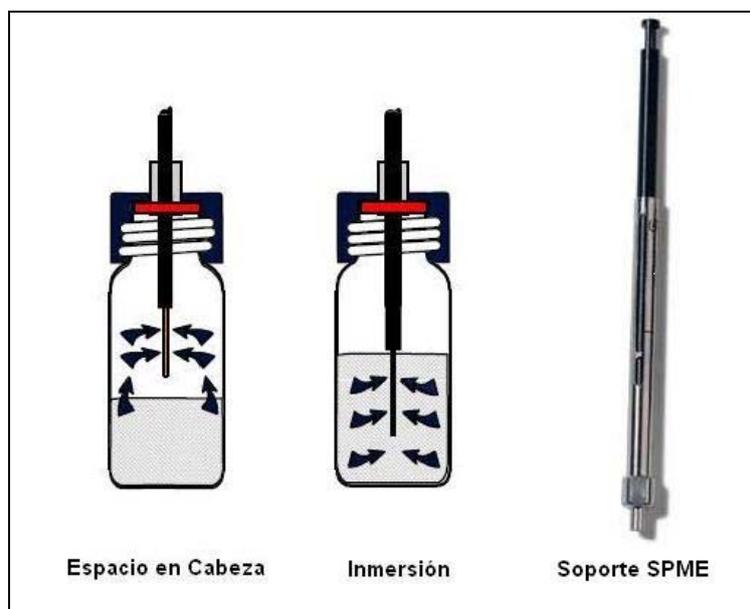


Fig. 10.- Ilustración de la diferencia de espacio en cabeza e inmersión y soporte de la fibra de adsorción.

El principio básico de esta técnica es el uso de una pequeña cantidad de fase extractante (menos de $1\mu\text{l}$). La fase extractante puede ser un polímero líquido de elevado peso molecular y similar naturaleza que el relleno de la columna cromatográfica o puede ser un polímero sólido de elevada porosidad para aumentar el área de adsorción; que es nuestro caso [94].

La configuración del sistema de SPME consiste en una pequeña fibra de sílice fundida, normalmente recubierta de una fase polimérica. La fibra está instalada sobre un soporte, obteniéndose un sistema con cierta semejanza a una jeringa modificada. La fibra queda expuesta a la muestra durante un tiempo de adsorción optimizado, normalmente con agitación para favorecer el fenómeno de difusión y el transporte de los analitos desde la fase acuosa a la fase adsorbente. Una vez transcurrida la etapa de adsorción, los analitos son

desorbidos térmicamente desde la fibra a la columna capilar de cromatógrafo de gases a través del inyector.

La extracción por micro extracción en fase sólida puede realizarse de tres maneras:

- Inmersión Directa. La fibra recubierta es introducida directamente dentro de la muestra y los analitos son transportados desde la matriz de la muestra a la fase extractante.
- Espacio en Cabeza (Head Space). Los analitos se transportan por el aire antes de ser adsorbidos por la fibra. De esta manera evitamos dañar la fibra por contacto directo con la muestra, pudiendo a su vez poder trabajar a pH extremos.
- Extracción con membrana protectora. La extracción es similar a la extracción directa, pero la fibra queda separada de la muestra por una membrana selectiva que permite el paso de los analitos y bloquea a los interferentes. Útil cuando las muestras son muy sucias.

En matrices limpias, como el agua de mar, la inmersión directa debe considerarse en primer lugar. La selección de la fase estacionaria se basa principalmente en la polaridad y volatilidad del analito a determinar. En general, la polaridad de la fibra ha de ser semejante a la de los analitos, ya que los compuestos tienen tendencias por las fases de polaridad similares, a su vez, para obtener un buen rendimiento de la extracción el analito debe tener más tendencia por la fase estacionaria que por la fase acuosa. La fase PDMS (polidimetilsiloxano) es la más útil por ser la más robusta y resistente a la temperatura del inyector [95].

4.5.1. Fibras elegidas para el análisis en modo SPME.

Existen muchos tipos de fibras, de entre todas ellas elegiremos las más adecuadas para realizar el análisis de nuestros contaminantes orgánicos. A la hora de elegir la fibra, básicamente debemos tener en cuenta dos factores:

- la polaridad del analito
- la volatilidad y tamaño molecular del analito

Los analitos polares son atraídos por fases polares, así pues los fenoles serán analizados con una fibra más polar como es la fibra de poliacrilato de 85 μ m de espesor. Los analitos de más volatilidad interesa que las fibras sean de mayor espesor con lo cual descartamos las que sean menores de 60 μ m de espesor, además las moléculas pequeñas son retenidas en los poros de adsorbentes como el divinilbenceno, por ello usaremos la fibra de polidimetilsiloxano-divinilbenceno (PDMS/DVB) de 65 μ m para analizar VOC's.

En cuanto a los hidrocarburos aromáticos policíclicos, se nos presenta el problema de que abarcan un amplio rango de volatilidad y tamaño de molécula, es decir, algunos como el naftaleno o el acenafteno son muy volátiles y su tamaño molecular no es muy grande, sin embargo, otros hidrocarburos aromáticos policíclicos como el benzo (a) pireno, o el benzo (g,h,i) perileno son mucho menos volátiles y de gran tamaño molecular. Este antagonismo nos presentaba el problema de querer resolverlos todos los PAH's en el mismo análisis, y de esa manera poder crear un método de análisis que fuera versátil y cómodo. El trabajo de gabinete realizado fue efectivo y nos mostró un artículo en el que se enfrentaban al mismo problema, en dicho artículo realizado por Ruey-an Doong, realizan un estudio con cinco tipos de fibras para poder elegir que fibra es la que mejor respuesta da ante los 16 PAH's más peligrosos, ver fig. 11. Las conclusiones de dicho artículo nos muestran las fibras de 85 μ m de PA (poliacrilato) y la fibra de 100 μ m de PDMS (polidimetilsiloxano) como las mejores aunque la fibra de poliacrilato tarda más tiempo en alcanzar el

equilibrio de la extracción, por ello nos hemos decantado por utilizar la fibra de 100µm-PDMS para el análisis de PAH's mediante SPME [96].

Así pues podemos hacer una tabla resumen como la tabla 17.

FAMILIA DE COMPUESTOS	FASE ESTACIONARIA DE LA FIBRA	ESPESOR (µm)	TEMPERATURA MÁXIMA DE TRABAJO
Fenoles	Poliacrilato	85	320
VOC's	Polidimetilsiloxano-Divinilbenceno	65	270
PAH's	Polidimetilsiloxano	100	280

Tabla 17.- Tipos de fibra según la familia de compuestos.

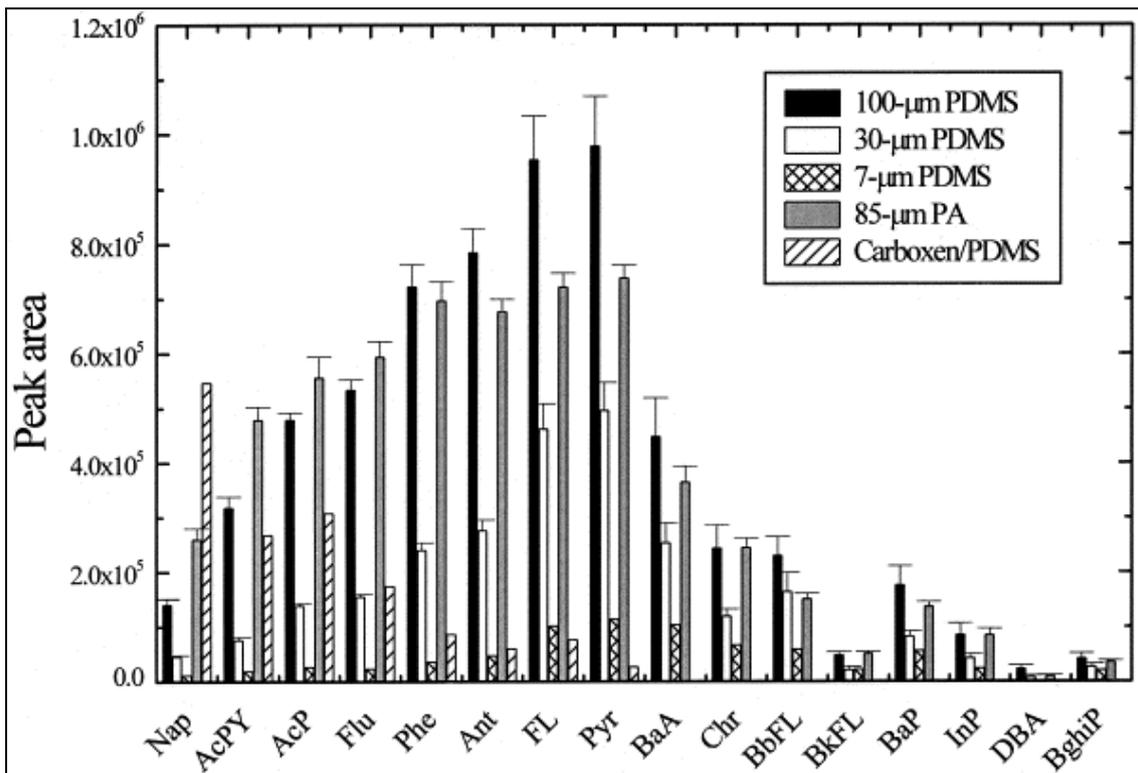


Fig. 11.- Comparación de la eficiencia de extracción de cinco fibras diferentes de SPME para el análisis de 16 PAH's, siendo Nap *naftaleno*, AcPY *acenaftileno*, AcP *acenafteno*, Flu *fluoreno*, Phe *fenantreno*, Ant *antraceno*, FL *fluoranteno*, Pyr *pireno*, BaA *benzo(a)antraceno*, Chr *criseno*, BbFL *benzo(b)fluoranteno*, BkFL *benzo(k)fluoranteno*, BaP *benzo(a)pireno*, InP *indeno(1,2,3,c,d)pireno*, DBa *dibenzo(a,h)antraceno*, BghiP *benzo(g,h,i)perileno*.

4.5.2. Optimización de la adsorción.

Algunas de las variables que afectan el grado de adsorción son: el tipo de fibra, el tiempo de extracción, la fuerza iónica, el pH, la temperatura, los efectos de matriz, el volumen de muestra y la agitación.

La fuerza iónica (adición de sal) y el pH se pueden utilizar para aumentar el rendimiento de la extracción, de forma parecida a los métodos basados en la extracción con disolventes orgánicos.

El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio puede ser desde algunos minutos hasta varias horas, dependiendo de las características del analito y del método utilizado de agitación. Normalmente la fibra solo extrae una parte de los analitos, no obstante, se obtienen una mayor sensibilidad que con las técnicas de extracción convencionales ya que todo el analito extraído se transfiere a la columna cromatográfica, y en cambio, en la inyección líquida sólo se inyectan unos pocos microlitros del extracto final.

La etapa de desorción se debe de tener en cuenta la temperatura máxima de calentamiento de la fibra para no estropearla. El insert de SPME debe de ser más estrecho que el insert de inyección líquida y de esta manera conseguir unos picos más estrechos que aumentan la resolución.

La desventaja de trabajar con métodos de equilibrio es la necesidad de considerar el efecto matriz. Para minimizar esos efectos se realiza una calibración externa en la misma matriz que las muestras. En nuestro caso la matriz es agua de mar con lo que la recta de calibrado se ha realizado en agua de mar que previamente se ha analizado para asegurar que no esta contaminada con los analitos problema. El grado de extracción obtenido con la SPME resulta satisfactorio, con buena linealidad, precisión y eficacia.

4.6. Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases es una técnica analítica en la que la muestra se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica y se volatiliza. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas-sólido y la cromatografía gas-líquido, siendo esta última la que se utiliza más ampliamente, y que se puede llamar simplemente cromatografía de gases. En la cromatografía gas-sólido la fase estacionaria es sólida y la retención de los analitos en ella se produce mediante el proceso de adsorción. Precisamente este proceso de adsorción, que no es lineal, es el que ha provocado que este tipo de cromatografía tenga aplicación limitada, ya que la retención del analito sobre la superficie es semipermanente y se obtienen picos de elución con colas. Su única aplicación es la separación de especies gaseosas de bajo peso molecular. La cromatografía gas-líquido utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte.

La GC (gas chromatography) se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases. Éste consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna, y el detector.

El gas portador debe ser un gas inerte, para prevenir su reacción con el analito o la columna. Generalmente se emplean gases como el helio, argón, nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono, y la elección de este gas en ocasiones depende del tipo de detector empleado. El almacenaje del gas puede ser en balas normales o empleando un generador, especialmente en el caso del nitrógeno y del hidrógeno. Generalmente la regulación de la presión se hace a dos niveles: un primer manómetro se sitúa a la salida de la bala o generador del gas y el otro a la entrada del cromatógrafo, donde se regula el flujo. Las

presiones de entrada varían entre 10 y 25 psi, lo que da lugar a caudales de 25 a 150 mL/min en columnas de relleno y de 1 a 25 mL/min en columnas capilares. Para comprobar el caudal se puede utilizar un rotámetro o un simple medidor de pompas de jabón, el cual da una medida muy exacta del caudal volumétrico que entra a la columna.

La inyección de muestra es un apartado crítico, ya que se debe inyectar una cantidad adecuada, y debe introducirse de tal manera que sea rápida para evitar el ensanchamiento de las bandas de salida; este efecto se da con cantidades elevadas de analito. El método más utilizado emplea una microjeringa (de capacidades de varios microlitros) para introducir el analito en una cámara de vaporización instantánea. Esta cámara está sellada por una junta de goma de silicona septa o septum.

En GC se emplean dos tipos de columnas, las empaquetadas o de relleno y las tubulares abiertas o capilares. Estas últimas son más comunes en la actualidad debido a su mayor rapidez y eficiencia. La longitud de estas columnas es variable, de 2 a 60 metros, y están construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal con diámetros de 10 a 30 cm, dependiendo del tamaño del horno.

Las columnas capilares son de dos tipos básicos: las de pared recubierta (WCOT) y las de soporte recubierto (SCOT). Las WCOT son simplemente tubos capilares donde la pared interna se ha recubierto con una finísima capa de fase estacionaria. Las columnas SCOT tienen en su parte interna una fina capa de material adsorbente como el empleado en las columnas de relleno (tierra de diatomeas) donde se ha adherido la fase estacionaria. Por orden de eficacia, en primer lugar están las WCOT, luego las SCOT y por último las columnas de relleno.

La temperatura es una variable importante, ya que de ella va a depender el grado de separación de los diferentes analitos. Para ello, debe ajustarse con una precisión de décimas de grado. Dicha temperatura depende del punto de ebullición del analito o analitos, y por lo general se ajusta a un valor igual o ligeramente superior a él. Si tenemos varios componentes con diferentes puntos de ebullición, se ajusta la llamada rampa de temperatura con lo cual ésta va aumentando ya sea de forma continua o por etapas. En muchas ocasiones, el ajustar correctamente la rampa puede significar separar bien o no los diferentes analitos [97].

El detector es la parte del cromatógrafo que se encarga de determinar cuándo ha salido el analito por el final de la columna. Las características de un detector ideal son:

- Sensibilidad: Es necesario que pueda determinar con precisión cuándo sale analito y cuando sale sólo el gas portador.
- Respuesta lineal al analito con un rango de varios órdenes de magnitud.
- Tiempo de respuesta corto, independiente del caudal de salida.
- Intervalo de temperatura de trabajo amplio, por ejemplo desde temperatura ambiente hasta temperaturas típicas trabajo.
- No debe destruir la muestra (no siempre es posible).
- Estabilidad y reproducibilidad, es decir, a cantidades iguales de analito debe dar salidas de señal iguales.
- Alta fiabilidad y manejo sencillo, o a prueba de operadores inexpertos.
- Respuesta semejante para todos los analitos, o respuesta selectiva y altamente predecible para un reducido número de analitos.

Algunos tipos de detectores:

- Detector de ionización de llama (FID, Flame Ionization Detector).
- Detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector).
- Detector termoiónico (TID, Thermolonic Detector).
- Detector de captura de electrones (ECD, Electron-Capture Detector).

- Detector espectrómetro de masas (MS, Mass Spectrum).

4.7. Espectrómetro de masas.

La técnica de espectrometría de masas (MS) se presenta como una herramienta confirmatoria básica en todo laboratorio de análisis de compuestos orgánicos, especialmente en matrices complejas, que permite identificar y cuantificar los compuestos y elucidar la estructura química de algunas moléculas.

El espectrómetro de masas es un instrumento diseñado para separar iones en fase gaseosa que consta de tres partes básicas, la fuente de ionización, el analizador y el transductor o detector. La figura 12 representa la estructura fundamental de un espectrómetro de masas. La zona del aparato donde se introduce la muestra, se evapora, y las moléculas de analito se ionizan y se aceleran se llama fuente de ionización. Los iones acelerados pasan desde la fuente de ionización al analizador de masas, donde se separan los iones de distinta masa de modo que los iones de diferente masa (en realidad masa/carga (m/z), llegan al detector de iones a diferentes tiempos (se encuentran sometidos a un alto vacío con el objetivo de dar a los iones la oportunidad de pasar por todo el instrumento sin sufrir cambios producto de la interacción con las moléculas de aire). En nuestro caso el analizador es una trampa iónica, también denominado cuadrupolo de trampa iónica. Este analizador puede acumular iones de un amplio intervalo de m/z debido al movimiento en trayectorias determinadas por electrodos en forma de anillos y dos láminas separadas. Los iones quedan atrapados realizando trayectorias que dependen de los campos eléctricos de corriente continua y alterna generados por los electrodos, solamente aquellos iones de una determinada m/z atraviesan la salida hacia el detector. Llegan al detector iones a diferentes tiempos (se encuentran sometidos a un alto vacío con el objetivo de dar a los iones la oportunidad de pasar por todo el instrumento sin sufrir cambios producto de la interacción con las moléculas de aire). Estos generan una

corriente eléctrica que se amplifica en un fotomultiplicador de electrones produciendo la señal de salida. El fotomultiplicador suele tomar la forma de trompetilla y estar constituido por un vidrio dopado con plomo que hace el papel de cátodo de conversión. Este sistema se denomina multiplicador de díodos continuos ChannelTron.

La intensidad de la corriente recibida se representa frente a la relación m/z que la genera para producir el espectro de masas. El resultado obtenido es un espectro de masas característico del analito a determinar, que no es más que un registro de los números relativos de los diferentes tipos de iones generados en el proceso de ionización frente a su m/z (masa/carga) correspondiente [98].

Debido a la necesidad de determinar concentraciones extremadamente bajas de analitos en las muestras, ha surgido el interés por incrementar la sensibilidad en el método de detección. Una solución podría ser el uso de un detector de masas en modo de *selected ion monitoring (SIM)*, el cual aumenta la sensibilidad pero reduce la información cualitativa del espectro en *full scan*, ya que en lugar de barrer todas las masas (m/z) monitoriza sólo unas pocas de ellas.

Más recientemente, técnicas como la *espectrometría de masas de alta resolución (HRMS)* y *espectrometría en tándem masas (MS/MS)* han sido satisfactoriamente aplicadas para la determinación de contaminantes orgánicos en agua. Ambas técnicas son consideradas altamente específicas y sensibles. En general, la sensibilidad de MS/MS es menor que la de HRMS porque hay una considerable pérdida de iones en el proceso de transformación MS/MS. Sin embargo, mediante MS/MS se obtiene más información estructuralmente específica, lo cual conlleva a una disminución del ruido de fondo en el análisis de las muestras compensando la pérdida de iones [99].

Un espectrómetro de masas-masas es un espectrómetro de masas con más de un analizador. El modo de operar clásico de un MS-MS se encuentra en la

figura 13. La muestra es inicialmente fragmentada y el primer analizador selecciona un ión dado. A continuación, el ión seleccionado pasa a la nueva cámara de fragmentación, donde se generan iones más pequeños que son analizados por el segundo analizador. Gracias a la doble fragmentación, los espectros obtenidos son muy útiles en la determinación de las estructuras de los analitos.

Otro modo de trabajo de los MS-MS consiste en que el primer analizador no selecciona ningún ión, sino que deja pasar a todos. En cambio, el segundo analizador está programado para detectar sólo un ión o bien un grupo de ellos. En nuestro caso el analizador es una trampa de iones, que tiene un alto grado de selectividad/especificidad, ya que es la única capaz de generar información espectral [100].

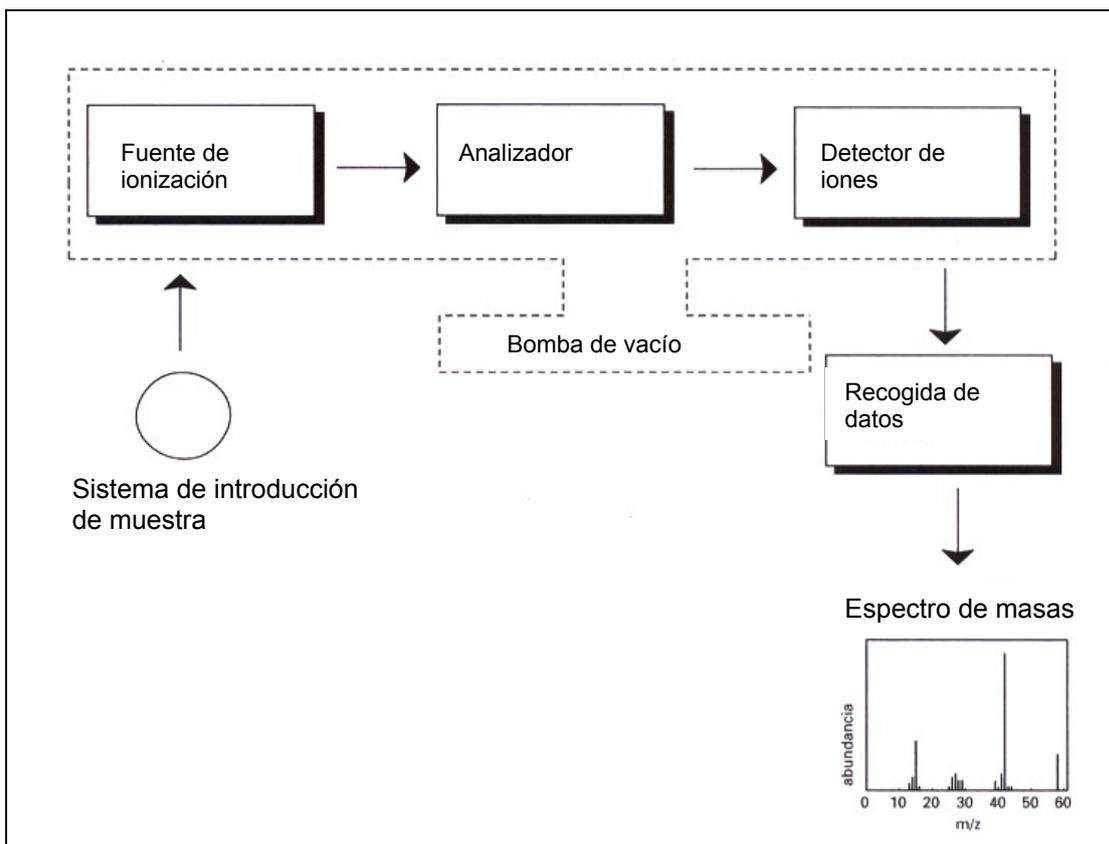


Fig. 12.- Estructura de un espectrómetro de masas.

El método de ionización por el que se introduce la muestra al equipo es por medio de impacto electrónico (EI). Con la trampa de iones y a partir de un ión precursor obtenido en una primera fragmentación se obtienen de una segunda fragmentación los iones producto. Esta segunda fragmentación se lleva a cabo a través de la denominada disociación mediante colisión inducida.

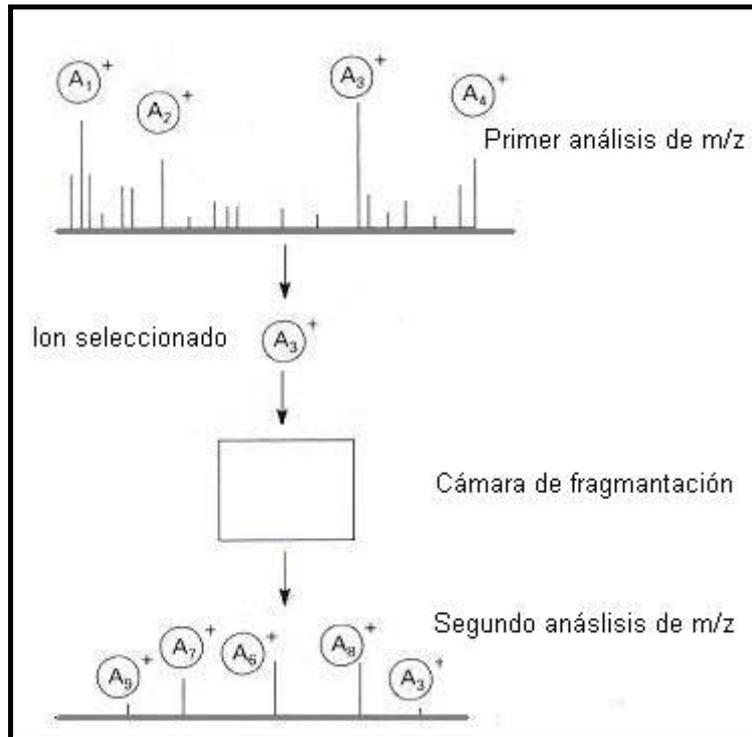


Fig. 13.- Funcionamiento de un sistema de MS-MS.

La habilidad de estos instrumentos para atrapar los iones y manipularlos más bien en el tiempo que en el espacio, le ha dado algunas ventajas a esta técnica con relación a los espectrómetros de masas tradicionales en los cuales los iones pasan a través del instrumento como un haz de iones. El concepto básico de atrapamiento de un ión dentro de un dispositivo de trampa de iones ha sido representado de tres formas diferentes: la trampa de iones cuadrupolar, que utiliza un campo eléctrico oscilante para atrapar los iones, la trampa que usa un campo magnético para realizar el atrapamiento y aquella que usa una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes para el atrapamiento de los iones.

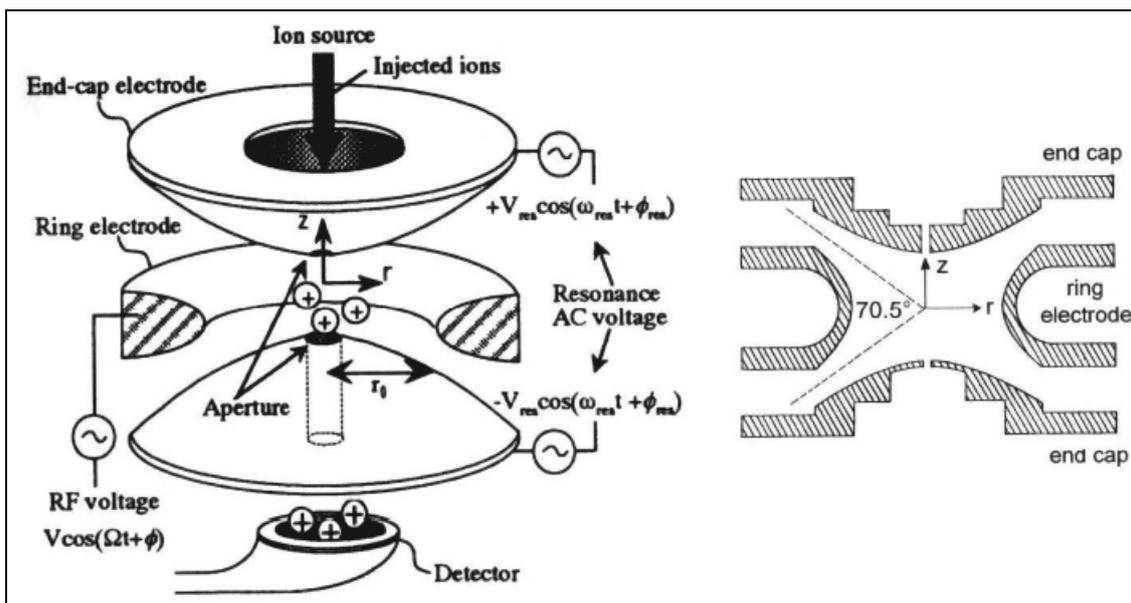


Fig. 14.- Esquema de la Trampa de Iones.

La trampa de iones normalmente está llena de helio a una presión de 1 mtorr. Las colisiones con el helio hacen que disminuya la energía cinética y sirven para guiar las trayectorias hacia el centro de la trampa, atrapando los iones inyectados. Los iones que están más lejos del centro son atrapados por medio de un potencial de radiofrecuencia, (rf) fundamental (potencial de 1,1 MHz aplicado en el electrodo. La amplitud de este potencial determina el rango de valores de m/z que se pueden atrapar), que se aplica en el electrodo. Que un ión sea atrapado o no depende de los valores de su masa y carga, del tamaño de la trampa de iones, de la frecuencia de oscilación, del potencial de rf y de la amplitud de voltaje del electrodo [101].

Como se ha visto, los espectros de masas pueden llegar a ser bastante complejos. Se puede obtener mucha información sobre la estructura química del analito ya que el espectro de masas obtenido de un cromatógrafo de gases es una “huella dactilar” del analito.

Esta característica de los espectros de masas permite la creación de colecciones de espectros que se agrupan por familias de moléculas. Por ejemplo, existen librerías de plaguicidas, de drogas de abuso, etc. Existen

aplicaciones informáticas que comparan los espectros de masas obtenidos en el cromatograma con los de las librerías y ofrecen porcentajes de similitud entre ambos.

4.8. Absorción atómica.

En el análisis del contenido de metales en agua de mar se tiende a utilizar métodos de una gran sensibilidad y de esta forma evitar tener que preconcentrar las muestras lo que en ocasiones produce problemas de exactitud y precisión. Los metales se pueden determinar por diferentes técnicas analíticas como la polarografía, la fluorescencia de rayos X, plasma acoplado inductivamente con o sin espectrometría de masas y la absorción atómica ya sea electrotérmica o de llama que son los usados en nuestro caso.

La espectroscopia de absorción atómica se basa en la absorción de radiación por los átomos elementales. Estos átomos se obtienen mediante un tratamiento térmico de la muestra conocido por atomización. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a una longitud de onda única. Las partículas que no son excitadas por la llama, son excitadas por un haz de radiación, El instrumento detecta la radiación que se absorbe y da lugar a un espectro de líneas. El espectro ofrece información cualitativa y cuantitativa sobre la muestra. En resumen, los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento. Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Lambert-Beer, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

Los componentes básicos de un espectrómetro de absorción atómica:

- Sistema de atomización
- Fuente de radiación
- Monocromador
- Detector

4.8.1. Sistema de atomización.

A continuación, se va a hacer una breve descripción de los diferentes sistemas de atomización de muestras.

4.8.1.1. Atomización con llama.

La atomización mediante llama se emplea en medidas de emisión, absorción y fluorescencia atómica. En general, los métodos de llama se aplican en el caso de concentraciones moderadas y los electrotermostáticos profieren una mayor sensibilidad. Estos métodos presentan algunas características que los hacen interesantes frente a otros métodos como son:

- Permitir el análisis de un elevado número de metales.
- Sencillez y bajo coste.
- Las interferencias son bien conocidas y controlables.
- Consigue bajos límites de cuantificación.

El mecanismo consiste en un nebulizador neumático que transforma la muestra en disolución en un aerosol. El tipo de nebulizador más común es el de tubo concéntrico, donde la muestra se aspira a través de un tubo capilar mediante un flujo de gas a alta presión alrededor de la punta del capilar (efecto Venturi). La disolución de la muestra se convierte en una niebla de pequeñas gotas finamente divididas mediante un chorro de gas comprimido (nebulización). El flujo de gas transporta la muestra a una región calentada, donde tienen lugar la

desolvatación y atomización. Los caudales del oxidante y del combustible constituyen variables importantes y se combinan en una proporción estequiométrica, excepto los metales que forman óxidos estables que emplean llamas con exceso de combustible. Los combustibles más utilizados son gas natural, propano, butano, hidrogeno, acetileno y los gases oxidantes mas utilizados incluyen son aire, oxigeno-aire, oxigeno y oxido nitroso.

Junto con el nebulizador se necesita un mechero o quemador que en combinación con el aspirador, introduce la muestra a la llama. El requisito principal del mechero es que cuando se proporcione el combustible y el oxigeno o aire a presiones constantes produciendo una llama estable. Se emplean dos tipos de mecheros:

- Consumo total o flujo turbulento: El combustible y el gas oxidante se llevan por conductos separados y se mezclan y queman en la salida superior del mechero.
- Flujo laminar: El combustible, el oxidante y la muestra se mezclan en una cámara o compartimento antes de quemarse a la salida superior del mechero.

La llama tiene tres funciones básicas: permite pasar la muestra a analizar del estado líquido a estado gaseoso; descompone los compuestos moleculares del elemento de interés en átomos individuales o en moléculas sencillas y excita estos átomos o moléculas.

Las condiciones que debe cumplir una llama para considerarla satisfactoria es que tenga la temperatura adecuada y que en ella se forme un ambiente gaseoso que permita las funciones mencionadas. Además, el ruido de fondo de la llama no debe interferir las observaciones a efectuar. Una llama típica consta de: cono interno, cono externo y zona entre conos.

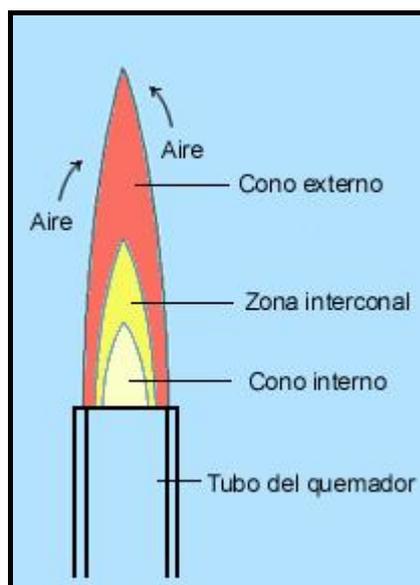


Fig. 15.- Diferentes zonas de la llama de una absorción atómica.

El cono interno es la zona en que tiene lugar, generalmente, una combustión parcial, es decir sin equilibrio térmico. Esta zona se calienta por conducción y radiación a partir de la región más caliente que se encuentra sobre ella. En ella se forman los productos de oxidación intermedios, se produce una gran emisión de luz (a partir del combustible y no de la muestra), una elevada ionización y una gran concentración de radicales libres. Es muy poco utilizada para trabajo analítico.

Inmediatamente encima de la región del cono interno se encuentra la zona interconal. Es la llamada parte caliente de la llama y en ella tiene lugar una combustión completa y se alcanza casi un equilibrio termodinámico. Esta llama es la que se utiliza prácticamente en análisis por fotometría de llama y espectroscopía de absorción atómica. La altura de esta zona sobre el quemador varía considerablemente con el tipo de quemador, la naturaleza de los gases utilizados y su velocidad de flujo.

La región del cono externo es una zona de combustión secundaria en la que los productos parcialmente oxidados como el monóxido de carbono pueden

completar su combustión. Esta región se enfría por el aire circundante y es, en general, una región poco útil.

En la llama tienen lugar cinco fenómenos que son:

- Se evapora el agua o los otros disolventes dejando como residuo diminutas partículas de sal seca.
- La sal seca se vaporiza, es decir, pasa al estado gaseoso.
- Las moléculas gaseosas, o una parte de ellas, se disocian progresivamente dando lugar a átomos neutros o radicales. Estos átomos neutros son las especies absorbentes en espectroscopía de absorción atómica.
- Una parte de los átomos neutros se excitan térmicamente o se ionizan.
- Otra parte de los átomos neutros o de los radicales que se encuentran en la llama pueden combinarse para formar nuevos compuestos gaseosos. La formación de estos compuestos reduce la población de los átomos neutros en las llamas y constituye las llamadas interferencias químicas que se presentan en los métodos de análisis que utilizan llamas.

Además de esto debemos tener en cuenta que en la absorción atómica de llama se pueden producir interferencias como pueden ser:

- Presencia en la llama de óxidos, hidróxidos, carburos o nitruros metálicos térmicamente estables.
- Aniones o elementos que puedan formar oxoaniones como fosfatos, silicatos, aluminio, boro, ...
- La ionización que puede hacer disminuir la población de átomos en la llama.
- Superposición de líneas de resonancia de algún componente de la matriz con la línea de resonancia del analito.
- Presencia en la llama de compuestos con banda de absorción ancha como el CaOH.

- Absorción debida al fondo por moléculas o radicales originados en la llama por la matriz o la dispersión de la radiación por partículas sólidas o gotitas de líquido.

4.8.1.2. Atomización electrotérmica.

La espectrofotometría de absorción atómica electrotérmica, se basa en el mismo principio que la atomización directa en llama, con la diferencia que en este caso se emplea un atomizador calentado eléctricamente (horno de grafito) en lugar del quemador de llama. Se basa en la inyección de una pequeña cantidad de muestra, generalmente unos pocos μl , en el interior de un horno o tubo de grafito que es calentado eléctricamente generándose temperaturas de hasta 3000°C , que consiguen la atomización de la muestra. El horno debe ser calentado en tres o más pasos para atomizar adecuadamente la muestra que generalmente contemplan un secado de la muestra, donde se produce la eliminación del disolvente, su calcinación también llamada pirólisis, donde se produce una descomposición por calor y posteriormente su atomización. El horno se purga con Ar durante cada uno de los pasos anteriores excepto en el de atomización, para de esta manera eliminar la materia volátil. El caudal de argon se detiene durante la atomización para evitar que el analito salga del horno.

Los átomos generados son excitados mediante la aplicación de una radiación con la longitud de onda a la que absorbe el elemento objeto de análisis. El detector mide la diferencia entre la radiación emitida antes y después de atravesar la muestra. Existen mejoras en la técnica que permiten aumentar su rendimiento, como el uso de una plataforma curva (plataforma de L'vov) en el interior del tubo de grafito donde se deposita la muestra o el calentamiento transversal en sustitución del longitudinal que ha sido utilizado clásicamente y de esta forma disminuir el efecto memoria. Para reducir aún más los efectos de memoria el tubo de grafito se recubre de una densa capa de grafito pirolítico,

esta capa sella el grafito relativamente poroso y de ese modo no puede absorber átomos extraños [102].

Aunque la sensibilidad de este método es suficiente en la mayoría de los casos, a veces nos vemos obligados a concentrar la muestra; esto no genera problemas para la medida directa de muestras de agua dulce acidificadas, no ocurre lo mismo para muestras salinas, ya que la complicada matriz que presentan genera una alta señal de fondo que en ocasiones oculta la señal originada por el analito. La técnica dispone de sistemas de corrección de fondo para reducir el efecto de esta señal, como la lámpara de deuterio o el efecto Zeeman, siendo este último el que mejores resultados ha dado para muestras salinas. Aún así, en ocasiones es necesario para reducir el efecto matriz adicionar a la muestra sustancias conocidas como modificadores de matriz que disminuyen las pérdidas del analito al hacer más o menos volátil la matriz en comparación con el analito.

Todo lo que hay en la muestra distinto de analito se llama matriz. Idealmente el medio que contiene el analito se descompone y vaporiza durante el paso de la calcinación. Un *modificador de matriz* es el reactivo químico que se adiciona a las muestras y a los estándares para que se incremente la volatilidad de la matriz, estabiliza el analito de interés, transformándolo en un compuesto definido de propiedades conocidas, reduce interferencias espectrales y químicas, permite establecer condiciones adecuadas de pretratamiento térmico y el uso de temperaturas más altas en este paso, con lo cual se obtiene mejor separación de los materiales asociados, máxima eliminación de interferencias y evita la aparición de picos múltiples del analito de interés durante la atomización. El modificador de Pd es el llamado modificador universal, aunque también existen otros muchos como el modificador $Mg(NO_3)_2$ el modificador NH_4NO_3 o el modificador $(NH_4)H_2PO_4, \dots$

Las técnicas de preconcentración disminuyen notablemente los límites de detección para un buen número de metales, pero resulta más interesante el

desarrollo de estrategias que permitan realizar medidas de agua de mar mediante la inyección directa de la muestra. De este modo se reduce el riesgo de contaminación y se ahorra tiempo, reactivos y muestra, ya que para poder realizar una buena preconcentración generalmente se parte de grandes volúmenes de muestra (250-500 mL) para obtener finalmente volúmenes muy pequeños (1-5 mL). Sin embargo, en la mayoría de los estudios de inyección directa de aguas salinas generalmente se adiciona también un modificador de matriz. Esta adición tiene como objetivo principal eliminar las interferencias debidas a la matriz de la muestra, con lo que se podría realizar las determinaciones basándose únicamente en la aplicación de una recta de calibración externa con patrones acuosos simples. No obstante a determinadas longitudes de onda las interferencias son tan grandes que debemos diluir la muestra diez veces. Además, es en el análisis directo de agua de mar es donde cobra mayor importancia la elección de los parámetros de operación del horno, es decir, el establecimiento de las condiciones a las que se realiza el secado, calcinación y atomización de la muestra [102].

Las ventajas de la atomización en horno de grafito respecto a la atomización por llama son:

- Límites de cuantificación significativamente menores.
- Volúmenes de muestra pequeños
- Tratamiento de muestra *in situ*, gracias a la etapa de calcinación.

Las desventajas frente a la atomización por llama son:

- Menor reproducibilidad.
- Aparición de interferencias.
- Menor rango lineal de trabajo.
- Mayor tiempo de análisis.
- Aumento de costes, fundamentalmente por los tubos de grafito.

Las interferencias pueden ser unos de los mayores problemas de los atomizadores electrotérmicos, que pueden ser de varios tipos:

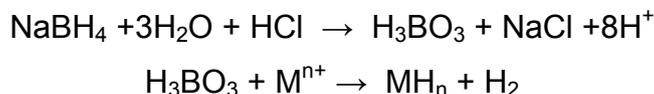
- a. **Señales de fondo.** Cuando se produce una gran concentración de la matriz vaporizada durante la atomización puede tener lugar la dispersión del haz incidente o la absorción por especies moleculares vaporizadas.
- b. **Efectos de memoria.** Se produce si la atomización incompleta de un elemento se realiza en la siguiente determinación ya que se acumula en el atomizador.
- c. **Pérdidas por pirólisis o calcinación.** Cuando el analito está presente en la matriz en una forma volátil a la temperatura de mineralización.
- d. **Formación de carburos.** Puede influir sobre la cinética del proceso de atomización, además de formar compuestos refractarios.

4.8.1.3. Generación de hidruros.

Las técnicas de generación de hidruros y vapor frío mejoran sustancialmente los límites de detección, ofreciendo como ventajas adicionales la separación del analito de la matriz (se eliminan las interferencias debidas a la matriz), una mayor selectividad y la fácil automatización. Sin embargo, es una técnica que se ve muy afectada por el estado de oxidación de los analitos y algunas condiciones experimentales, como la acidez de las muestras, la concentración de reductor y los caudales de los gases de transporte.

El análisis mediante estas técnicas incluye tres etapas: la generación del analito volátil, su transferencia al atomizador y su descomposición en átomos (esta etapa no es necesaria para el mercurio). Los hidruros generados son transportados hacia una celda de cuarzo calentada por la llama de un espectrofotómetro de absorción atómica. Por el efecto del calentamiento los hidruros se descomponen originando el metal en estado atómico (en el caso del mercurio no es necesario calentar ya que lo que llega a la celda es el mercurio metálico), y como a través de la celda se hace pasar el haz de radiación se produce la absorción que es medible por el detector [103].

La reducción de los analitos (M) a sus hidruros se realiza habitualmente con tetrahidrobórato sódico, según la reacción:



Se puede usar para generar los hidruros de As, Sb, Se, Te, Bi, Ge, Pb y Sn. Los tiempos de reacción varían entre 10 y 30 segundos aunque la descomposición del tetrahidrobórato es completa en tan sólo una fracción de segundo en condiciones ácidas. Dado que este reactivo es bastante inestable se recomienda que se estabilice con NaOH y que se prepare diariamente.

La técnica de vapor frío opera de una forma similar a la de generación de hidruros en la que el mercurio se reduce a su estado elemental, Hg(0), seguido de su transporte y detección. Esta técnica sólo es aplicable al mercurio, dado que es el único elemento metálico que es líquido a temperatura ambiente y posee una presión de vapor relativamente alta. Como reductor se puede utilizar tanto SnCl₂ como NaBH₄.

4.8.2. Fuente de radiación.

La fuente de radiaciones más frecuentemente empleada es la lámpara de cátodo hueco, que consiste en un ánodo y un cátodo cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno de neón o argón. El cátodo está construido con el metal a determinar. Cuando se aplica un potencial entre los electrodos se produce la ionización del gas y esto da lugar a una corriente ya que los iones y electrones migran hacia los electrodos. Si el potencial es lo suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren la suficiente energía cinética como para arrancar algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica; una parte de los átomos metálicos desprendidos pasa a un estado excitado y de este modo, al volver al estado fundamental, emiten radiación a las longitudes de onda características del metal [17].

En los últimos años también se viene utilizando la lámpara de descarga, este tipo de lámpara no tiene electrodos y consiste en un tubo de cuarzo cerrado que contiene un gas inerte (argón) y un poco del metal. El argón se ioniza en un campo intenso de radiofrecuencias o de microondas y los iones se aceleran, hasta que adquieren suficiente energía para excitar por colisión a los átomos del metal.

Las radiaciones emitidas por estas lámparas se hacen incidir en la muestra, así si los átomos del metal de la muestra están en estado fundamental se produce la absorción, y utilizamos un monocromador para seleccionar una sola longitud de onda.

4.8.3. Monocromador.

La función principal de un monocromador es la de proporcionar un haz de energía radiante con una longitud de onda nominal y una anchura de banda dada. La función secundaria de un monocromador consiste en el ajuste del rendimiento de energía. Este puede aumentarse, aumentando el ancho de la rendija de salida, a costa de una mayor anchura de banda espectral que puede introducir desviaciones a la ley de Beer. Sin embargo, los anchos de rendijas excesivamente pequeños provocan rendimientos de baja energía en la señal del detector, afectando la sensibilidad analítica como resultado de la degradación de la relación señal-ruido [104].

Un monocromador consta básicamente de:

- Una *rendija de entrada* que proporciona una imagen óptica estrecha de la fuente de radiación.
- Un lente *colimador* que hace paralela la radiación procedente de la rendija de entrada.
- Una *red de difracción* o un *prisma* para dispersar la radiación incidente.

- Otra *lente colimador* para reformar las imágenes de la rendija de entrada sobre la rendija de salida.
- Una *rendija de salida* para aislar la banda espectral deseada, bloqueando toda la radiación dispersada excepto la del intervalo deseado.

El funcionamiento de un monocromador comprende tres aspectos correlacionados: pureza de la radiación de salida, resolución y poder de captación de luz. La pureza la determina principalmente la cantidad de radiación dispersada mientras que la resolución depende de la dispersión y perfección en la formación de la imagen. Se requiere un poder de dispersión grande y un alto poder resolutivo en un monocromador, para medir con precisión las líneas discretas en los espectros de absorción atómica y para obtener los espectros de bandas estrechas de absorción molecular.

Los monocromadores pueden ser de prisma o de red de difracción:

- a. Monocromador de prisma. El elemento dispersante es un prisma óptico que debido al fenómeno de la refracción separa las diferentes longitudes de onda en diferentes ángulos. Hoy en día está obsoleto.
- b. Monocromador de red. Consiste en una superficie pulida y rayada finamente con un gran número de surcos o estrías equidistantes que reflejan o transmiten la radiación. La distancia entre las estrías debe ser similar al orden de la longitud de onda de la radiación que se quiere obtener.

4.8.4. Detector.

Actualmente los detectores más utilizados en absorción atómica, para la transducción de la energía radiante en una señal eléctrica, son los detectores de fotones. Entre estos detectores encontramos cuatro:

1. Célula Fotovoltaica. La energía radiante genera una corriente en la interfase entre un semiconductor y un metal. Al incidir la radiación, el semiconductor se vuelve conductor y se liberan electrones y huecos positivos creando una corriente eléctrica. Se utilizan para la zona del visible.

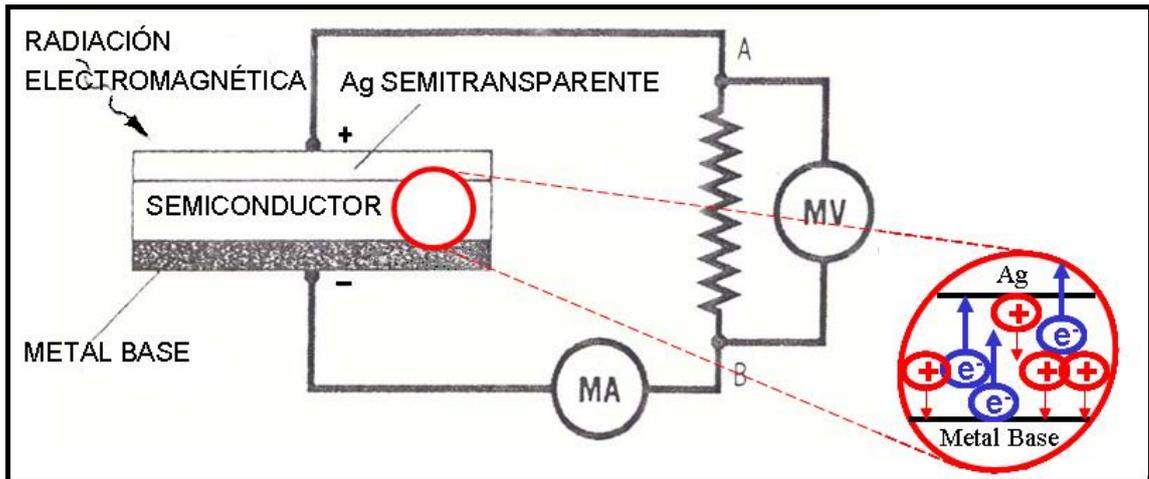


Fig. 16.- Esquema de célula fotovoltaica.

2. Fototubo. La radiación causa una emisión de electrones de una superficie sólida fotosensible. Debido al voltaje aplicado entre los electrodos, los electrones se dirigen al ánodo, generando una intensidad de corriente. Se utilizan en la región UV-Visible.

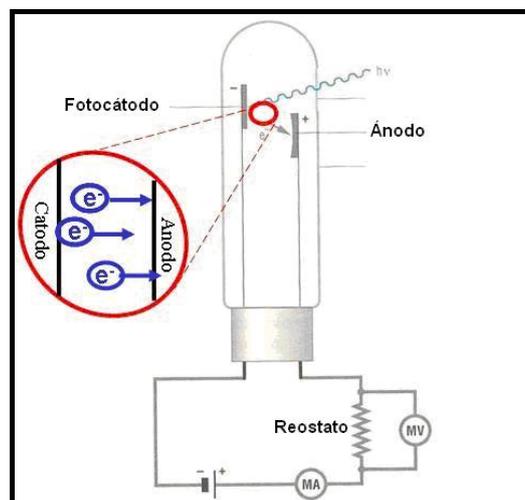


Fig. 17.- Esquema del detector fototubo.

3. Tubo Fotomultiplicador. Al ser iluminado el cátodo fotosensible se emiten electrones que son acelerados por el campo eléctrico e inciden en varias superficies liberando una cascada de electrones secundarios por cada fotón incidente. Se utiliza en la región UV-Visible y su velocidad de respuesta es muy rápida.

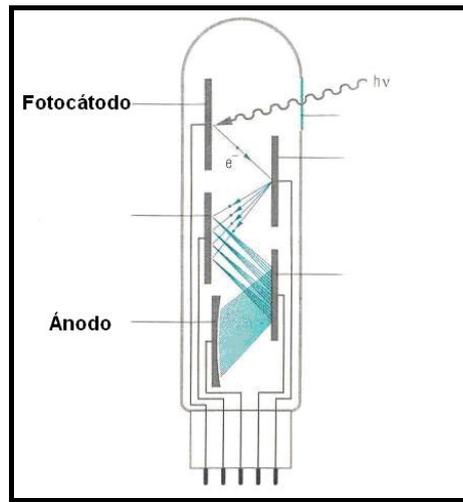


Fig. 18.- Esquema del tubo fotomultiplicador.

4. Fotodiodos. La absorción de la radiación electromagnética aumenta la conductividad a través de una unión P-N de polarización inversa. Cubre desde el UV hasta el parte del infrarrojo cercano.

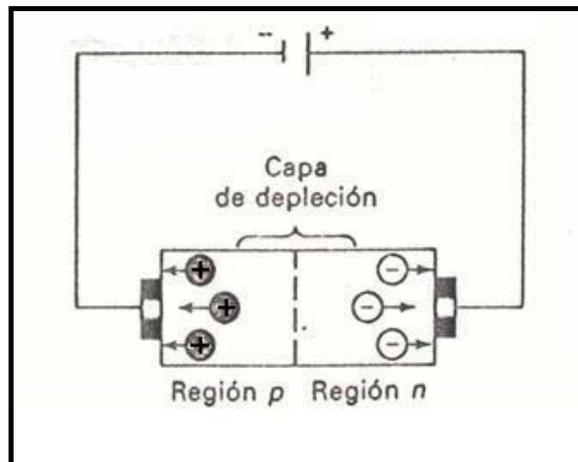


Fig. 19.- Esquema del detector de fotodiodos.

4.8.4.1. Métodos de corrección de fondo.

La corrección de fondo es, sobretodo, crítica en los hornos de grafito que tienden a llenarse de humo en la fase de calcinación, en el que se produce una dispersión óptica de la luz producida por dicho humo [104].

El estrecho ancho de banda de las lámparas catódicas huecas hace que sea raro el solapamiento espectral. Es decir, es poco probable que una línea de absorción de un elemento se solape con otra. La emisión molecular es mucho más amplia, por lo que es más probable que algunas bandas de absorción molecular se superpongan con una línea atómica. Esto puede resultar en una absorción artificialmente alta y un cálculo exagerado de la concentración en la solución. Se utilizan tres métodos para corregir esto:

- a. Corrección de Zeeman. Se usa un campo magnético para dividir la línea atómica en dos bandas laterales. Estas bandas laterales están lo suficientemente cerca de la longitud de onda original como para solaparse con las bandas moleculares, pero están lo suficientemente lejos como para no coincidir con las bandas atómicas. Se puede comparar la absorción en presencia y ausencia de un campo magnético, siendo la diferencia la absorción atómica de interés, ya que cuando no se aplica el campo magnético se está midiendo la muestra y el fondo y cuando se aplica el campo magnético solo se mide el fondo.

- b. Corrección de Smith-Hieftje (inventada por Stanley B. Smith y Gary M. Hieftje) - La lámpara catódica hueca genera pulsos de alta corriente, provocando una mayor población de átomos y auto-absorción durante los pulsos. Esta auto-absorción provoca una ampliación de la línea y una reducción de la intensidad de la línea a la longitud de onda original. En otras palabras, mediante un cortador rotatorio bloqueamos la luz que emite la lámpara y así la señal que llega al detector cuando se bloquea la emisor de la luz se la restaremos a la señal que llega al detector

cuando no se bloquea el paso de luz. Este método tiene un problema y es que no tiene en cuenta la dispersión.

- c. Lámpara de corrección de deuterio. En este caso, se usa una fuente de amplia emisión (una lámpara de deuterio), para medir la emisión de fondo. El uso de una lámpara separada hace de este método el menos exacto ya que la corrección se hace a lo largo de una banda ancha, mientras que el Zeeman opera a la misma longitud de onda que la analítica, pero la relativa simplicidad de la lámpara de deuterio (y el hecho de que es el más antiguo de los tres) lo convierte en el más utilizado.

4.9. Metodología analítica para determinar compuestos metálicos.

Para desarrollar un método de análisis debemos tener en cuenta los parámetros de los que depende. Dentro de ellos podemos encontrar la longitud de onda, el perfil de temperaturas, el modificador químico, el tipo de tubo de grafito,... En todos los casos, estos parámetros dependerán del tipo de analito que estemos determinando.

La longitud de onda que debemos seleccionar para cada metal no es un gran misterio, ya que los metales se llevan analizando desde hace ya muchos años y son bien conocidas las líneas espectrales de cada uno de ellos. Sólo hubo que seleccionar la longitud de onda que nos diera la suficiente sensibilidad y a su vez que estuviera libre de interferencias. Todo ello se puede constatar en la tabla 18.

El perfil de temperaturas es otra variable que tiene mucha importancia, (ver tabla 19). Dentro de las tres etapas, eliminación de disolvente, pirolisis y atomización; la etapa de secado de la muestra es fundamental que se haga con mucho cuidado ya que afecta a la reproducibilidad, ya que si se realiza con una rampa muy agresiva o no se ha secado completamente, se pueden dar variaciones en los resultados. La etapa de pirolisis se puede mejorar con la adición de algún modificador, de forma que podamos aumentar la temperatura pero con cuidado de no perder nuestro analito. Y finalmente, la temperatura de atomización también esta bien definida como ocurría con la longitud de onda.

Por ejemplo, en la tabla 19, podemos ver como los metales se van a ir calentando en nueve etapas, en cada una de ellas se especifica la temperatura que se va a alcanzar y en el tiempo que se debe de alcanzar. Así pues cuando vemos que de una etapa a otra no aumenta la temperatura quiere decir que se ha mantenido esa etapa de forma isotérmica durante el tiempo especificado, y de la misma forma, si de una etapa a otra aumenta la temperatura, está lo hará en el tiempo marcado; de esta forma queda fijado el gradiente de temperatura.

Se puede observar que las etapas 1 y 2 son las de mayor duración ya que corresponden al secado de la muestra.

Por último mencionar, que el caudal de argón deberán permanecer abierto durante el análisis para que arrastre hacia fuera del tubo el disolvente y la matriz de la muestra, excepto en las etapa de la seis a la ocho, ya que si se abriera el argón se perderían los analitos de interés, los metales.

Otra variable a tener en cuenta es el volumen de muestra inyectado por el autosampler, ver tabla 19, el cual, va a depender de la sensibilidad que queramos obtener, así pues, mientras mayor volumen de muestra inyectemos más cantidad de metal tendremos dentro del tubo y resultará mayor absorbancia. Pero esto conlleva otros problemas, el tiempo de secado deberá ser mayor, lo que supone un mayor gasto de argón y una velocidad de muestreo más lenta. También debemos tener en cuenta que a mayor volumen de muestra inyectado más interferencias también inyectamos.

Dentro de los modificadores de matriz, hemos usado el de Pd como el más efectivo y debido a que nuestras muestras son de agua de mar, el NaCl nos va a suponer una interferencia ya que al someterlo a calentamiento dentro del horno, se va a producir una dispersión de la luz correspondiente al humo formado por el NaCl. Así pues, hemos añadido el modificador de NH_4NO_3 y de esta forma nuestro modificador es una mezcla de Pd y NH_4NO_3 . El NH_4NO_3 hace que disminuya la interferencia de NaCl porque se formara NH_4Cl y NaNO_3 que son dos productos mucho más volátiles que el NaCl y que se evaporaran limpiamente sin formar la nube de humo que formaba el NaCl.

El tipo de tubo de grafito también va a condicionar el análisis, siempre hemos usado tubos con recubrimiento pirolítico que aumentan la sensibilidad a los elementos más refractarios. De los dos tipos de tubos usados, con o sin plataforma de L'vov, debemos tener en cuenta para su elección que los que tiene plataforma tienen mayor sensibilidad al quedar la gota de muestra

recogida en la plataforma y producirse menos dispersión pero que son más caros y que la cantidad máxima de gota introducida es menor que en los que no disponen de plataforma.

Los metales analizados mediante la generación de hidruros también deben ser optimizados en sus parámetros instrumentales. Para ello, hemos tenido que ir ajustando el caudal de Ar que arrastra el hidruro desde el reactor donde se genera, hasta la celda de cuarzo. En este sentido, se debe llegar a la solución de consenso que hace que a mayor caudal de argón mayor señal tendremos pero también es más fácil arrastrar fase móvil acuosa a la celda de cuarzo. Los caudales elegidos para cada metal son: 90 ml/min para el Hg, 90 ml/min para el Sb y 50ml/min para el Se.

La concentración del reactivo reductor, NaBH_4 , va a ser siempre la misma, 0.2%, si en embargo, la concentración del carrier va a variar según el metal, así pues en el caso de Sb y Se se establece para un valor de 10% (v/v) de HCl, mientras que para el Hg es de un 3% (v/v) de HCl, ya que si no, la reacción sería muy violenta.

Metal	λ (nm)	T ^a Pirólisis (°C)	T ^a Atomización (°C)	Intensidad Lámpara (mA)	Tipo Tubo	Modificador
As	193.7	1400	2600	10.0	Con plataforma	Pd
Cd	228.8	650	1800	3.0	Con Plataforma	Pd+NH ₄ NO ₃
Cr	357.9	1300	2600	6.0	Sin Plataforma	Pd+NH ₄ NO ₃
Cu	324.8	1200	2100	4.0	Sin Plataforma	Pd+NH ₄ NO ₃
Fe	248.3	1000	2300	8.0	Con Plataforma	-
Hg	253.7	-	Hidruros	220.0	Celda Cuarzo	-
Mn	279.5	900	2400	8.0	Sin Plataforma	Pd+NH ₄ NO ₃
Ni	232.0	1000	2400	8.0	Sin Plataforma	Pd+NH ₄ NO ₃
Pb	283.3	750	2100	6.0	Con Plataforma	Pd+NH ₄ NO ₃
Sb	217.6	-	Hidruros	20.0	Celda Cuarzo	-
Se	196.0	-	Hidruros	280.0	Celda Cuarzo	-
Sn	235.5	800	2600	8.0	Sin Plataforma	Pd
V	318.5	1400	2700	20.0	Sin Plataforma	Pd+NH ₄ NO ₃
Zn	213.9	500	1900	5.0	Con Plataforma	-

Tabla 18. Parámetros analíticos-instrumentales para el análisis de metales.

Metal	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sn	V	Zn
V. I. (μl)	26	21	26	30	20	26	41	26	36	26	13
1 T / t	85/5	85/5	85/5	85/5	85/5	85/5	85/5	85/5	85/5	85/5	85/5
2 T / t	120/50	115/40	95/45	95/50	120/35	95/50	95/75	120/40	95/55	95/55	120/30
3 T / t	140/10	140/10	120/15	120/15	140/15	120/15	120/10	150/15	120/10	120/10	140/10
4 T / t	1400/8	650/8	1300/8	1200/8	1000/8	900/8	1000/8	750/8	800/18	1400/8	500/8
5 T / t	1400/5	650/10	1300/10	1200/8	1000/10	900/8	1000/10	750/20	800/10	1400/20	500/20
6 T / t ⁽¹⁾	1400/2	650/5	1300/2	1200/2	1000/3	900/2	1000/2	750/3.3	800/2	1400/2	500/2
7 T / t	2600/0.6	1800/0.8	2600/0.8	2100/0.8	2300/0.8	2400/0.9	2400/0.8	2100/0.9	2600/1	2700/0.9	1900/0.8
8 T / t	2600/2	1800/2	2600/2	2100/2	2300/2	2400/2	2400/2	2100/2	2600/2	2700/2	1900/2
9 T / t ⁽²⁾	2600/2	2200/2	2600/2	2300/2	2500/3	2400/2	2400/2	2100/3	2600/2	2700/4	2300/2

Tabla 19. Perfil de temperatura y volúmenes inyectados para cada uno de los metales analizados por cámara de grafito.

V.I. Volumen inyectado (μl). T / t :Temperatura (°C) de la etapa / tiempo en alcanzar la temperatura (seg).

(1) A partir de esta etapa se cierra el caudal de argón.

(2) A partir de esta etapa se vuelve a abrir el argón para limpiar el tubo.

4.10. Metodología analítica para determinar compuestos orgánicos.

Para desarrollar un método de análisis debemos tener en cuenta los parámetros de los que depende. Dentro de ellos podemos encontrar la rampa de temperatura, iones de cuantificación, temperaturas de inyector, tiempo de adsorción, amplitud,... En todos los casos, estos parámetros dependerán del tipo de analito que estemos determinando. Así pues vamos a subdividir esta apartado en los diferentes parámetros que debemos tener en cuenta.

4.10.1. Automuestreador.

Un automuestreador, o autosampler, da la posibilidad de introducir automáticamente la muestra en el inyector. La inyección manual de muestras es posible pero no es recomendable ya que empeora la reproducibilidad y el tiempo de optimización entre muestras. Para nuestro cromatógrafo hemos utilizado el modelo CP-8200 de la casa Varian.

Este modelo tiene la posibilidad de trabajar en dos modos, inyección líquida y SPME, además de poseer dos carruseles, uno de 48 posiciones para viales de menos de 2ml y otro de 12 posiciones para viales de 10ml.

Mediante la inyección líquida vamos a analizar los pesticidas y los PCB's, en ambos casos se inyecta la cantidad de 5 μ l de muestra, se utilizó el carrusel de 48 viales, una jeringa de 10 μ l, el tiempo de lavado de la jeringa fue de 30 segundos, se usó hexano como disolvente de lavado, la profundidad de la aguja dentro del vial fue del 90%, la velocidad de toma de muestra fue de 2 μ l/s, la velocidad de inyección fue de 4 μ l/s, el tiempo de residencia de la aguja dentro del inyector fue de 3.50 minutos y se usó la técnica sándwich.

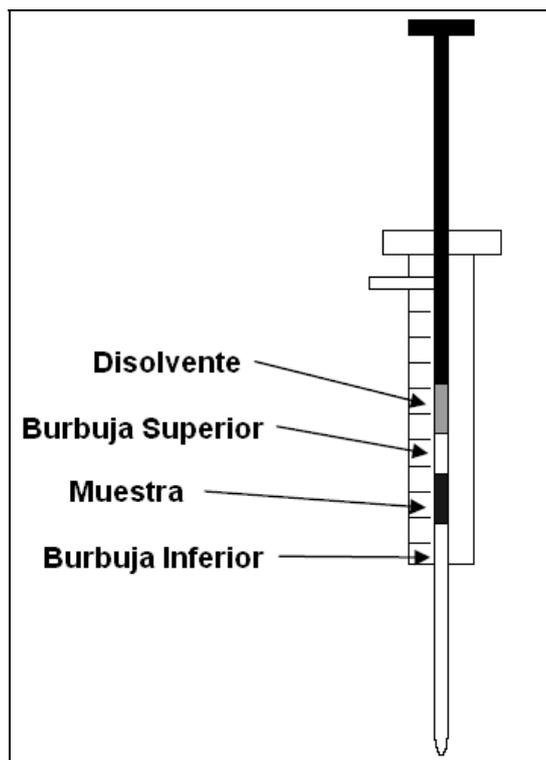


Fig. 20.- Esquema de la técnica Sándwich.

La técnica sándwich, como indica la figura 20, consiste en dejar el volumen de muestra tomado entre dos burbujas de aire para de esa manera evitar la dispersión de la muestra y por encima de ellas se deja un poco de disolvente para que al inyectar arrastre los posibles restos que hallan quedado por las paredes de la jeringa. La burbuja inferior minimiza las posibles pérdidas de compuestos volátiles.

Respecto al modo de trabajo en SPME, vamos a analizar los PAH's, los Fenoles y los VOC's. Para ello debemos cambiar la jeringa por el soporte de la fibra, ver figura 10 y un aparato que hace que la misma vibre dentro del líquido del vial. Los parámetros instrumentales para el modo SPME en el autosampler se pueden ver en la tabla 20.

	Fenoles	VOC's	PAH's
Ciclo Completo (min)	44	39	55
Tiempo Adsorción (min)	30	30	45
Tiempo Desorción (min)	5	5	5
Agitación	Sí	Sí	Sí
Tipo de Carrusel	48 viales	48 viales	12 viales

Tabla 20.- Parámetros instrumentales del autosampler en modo SPME.

4.10.2. Inyector.

Nuestro cromatógrafo de gases-masas esta compuesto de un inyector modelo 1079 de la casa Varian que nos permite hacer rampas de temperatura (PTV, programación variable de la temperatura). Este inyector puede trabajar en modo split o splitless, esto quiere decir que podemos dividir o no el caudal de helio que entra en nuestro equipo, de está manera, si decidimos abrir el split estaremos purgando parte del volumen de muestra inyectado y si trabajamos en splitless, todo el volumen de muestra inyectado pasara a la columna cromatográfica. De esta forma, si trabajamos en splitless, podemos conseguir mayor sensibilidad, o si trabajamos en modo split, podemos eliminar parte de muestra para no colapsar la columna o en caso de muestras con matrices sucias.

Nos pusimos como meta poder obtener límites de cuantificación lo más bajos posible, para ello debíamos inyectar la máxima cantidad de muestra sin colapsar la columna, para ello debemos trabajar en modo splitless tanto en el modo SPME como en la inyección líquida. Sin embargo para la inyección líquida vamos a trabajar en modo split a baja temperatura, exactamente a la temperatura de ebullición del disolvente de la muestra, en nuestro caso es hexano que tienen una temperatura de ebullición de 69°C. De esta manera vamos a volatilizar el disolvente y lo vamos a expulsar por la salida del split,

mientras tanto a esa temperatura los pesticidas y PCB's analizados, que no son tan volátiles, no se van a vaporizar y por tanto no van a ser arrastrados por el split. Esto nos va a permitir eliminar el disolvente sin perder los analitos, esto supone una gran ventaja ya que podemos inyectar más cantidad de muestra sin miedo a colapsar la columna, ya que eliminamos el disolvente que es la parte principal de nuestra muestra. Luego una vez eliminado el disolvente cerramos el split y aumentamos la temperatura hasta hacer todos nuestros analitos volátiles.

A continuación se muestran las tablas 21, 22, 23, 24 y 25 donde aparecen las temperaturas del inyector y la relación split para cada grupo de compuestos.

Pesticidas Organoclorados y PCB's					
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Ratio Temperatura (°C/min)	Duración (min)	Split	Split Ratio (%)
0	70	-	0.01	On	20
0.01	70	-	1.49	On	5
1.50	280	200	2.45	Off	Off
5.00	280	-	27.55	On	50
32.55	Vuelta a condiciones iniciales				

Tabla 21.- Condiciones de trabajo del inyector y Split en pesticidas organoclorados y PCB's.

Pesticidas Organofosforados					
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Ratio Temperatura (°C/min)	Duración (min)	Split	Split Ratio (%)
0	70	-	0.01	On	20
0.01	70	-	1.49	On	5
1.50	280	200	2.45	Off	Off
5.00	280	-	42.55	On	50
47.55	Vuelta a condiciones iniciales				

Tabla 22.- Condiciones de trabajo del inyector y split en pesticidas organofosforados.

PAH's					
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Ratio Temperatura (°C/min)	Duración (min)	Split	Split Ratio (%)
0	280	-	0.01	On	15
0.01	280	-	3.24	Off	Off
3.25	280	-	0.25	On	50
3.50	250	-	40.15	On	50
43.65	Vuelta a condiciones iniciales				

Tabla 23.- Condiciones de trabajo del inyector y split en PAH's.

Fenoles					
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Ratio Temperatura (°C/min)	Duración (min)	Split	Split Ratio (%)
0	250	-	0.01	On	20
0.01	280	150	3.79	Off	Off
4.00	280	-	1.21	On	50
5.21	250	-	19.79	On	50
25.00	250	-	23.67	On	30
38.67	Vuelta a condiciones iniciales				

Tabla 24.- Condiciones de trabajo del inyector y split en Fenoles.

VOC's					
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Ratio Temperatura (°C/min)	Duración (min)	Split	Split Ratio (%)
0	250	-	0.01	On	20
0.01	250	-	3.49	Off	Off
3.50	250	-	1.25	On	50
4.75	270	200	0.15	On	50
5.00	250	-	18.00	On	50
23.00	250	-	7.00	On	30
30.00	Vuelta a condiciones iniciales				

Tabla 25.- Condiciones de trabajo en el inyector y split en VOC's.

4.10.3. Horno de columna.

La función del horno es mantener la temperatura deseada, que dependiendo del programa de temperatura nos puede interesar que sea constante o bien

que varíe de una forma u otra con el tiempo. Dentro del horno se encuentra la columna cromatográfica.

A mayor sea la temperatura mayor será la presión de vapor de los analitos, en consecuencia el análisis será más rápido pero será menor la separación, y al contrario si se trabaja a la inversa, por ello debemos optimizar la temperatura para que nuestros analitos queden lo suficientemente bien resueltos como para evitar errores y a su vez que el análisis no nos lleve un tiempo excesivo que eleve los costes. En definitiva que la temperatura de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación de la muestra; para muestras con un intervalo amplio de puntos de ebullición habrá que realizar una programación de la temperatura del horno. No obstante no solo por la presión de vapor se van a separar los analitos, sino que la polaridad de estos tendrá un papel muy importante.

A continuación se muestran en las tablas 26, 27, 28, 29 y 30 los gradientes de temperatura de los diferentes parámetros analizados.

Pesticidas Organoclorados y PCB's			
Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Duración (min)	Total (min)
50	-	5	5
180	25	1	11.20
260	5	2	29.20
305	30	5	35.70

Tabla 26.- Condiciones del Horno en pesticidas organoclorados y PCB's.

Pesticidas Organofosforados			
Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Duración (min)	Total (min)
50	-	5	5
100	25	3	10
200	8	2	34
260	8	2	34
280	2	2	46
300	30	5	51.67

Tabla 27.- Condiciones del Horno en pesticidas organofosforados.

Fenoles			
Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Duración (min)	Total (min)
80	-	3	3
220	5	0	31
300	30	5	38.67

Tabla 28.- Condiciones del Horno en fenoles.

PAH's			
Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Duración (min)	Total (min)
80	-	3	3
100	25	3	6.80
200	8	2	21.30
260	8	2	30.80
280	2	2	42.80
300	25	5	48.60

Tabla 29.- Condiciones del Horno en el análisis de PAH's.

VOC's			
Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Duración (min)	Total (min)
40	-	5	5
100	5	0	17
300	25	5	30

Tabla 30.- Condiciones del Horno en el análisis de VOC's.

4.10.4. Detector.

El proceso de medida en un espectrómetro de masas puede ser esquematizado de la siguiente manera:

- Introducción de muestra y generación de la fase gaseosa.
- Ionización.
- Separación de los iones de acuerdo a la relación m/z.
- Detección del analito de acuerdo a su abundancia.

La introducción de muestra en sistemas cromatográficos es en realidad un acoplamiento entre dos técnicas instrumentales, la cromatografía y la espectrometría de masas. La muestra pasa primero a través de un sistema cromatográfico donde se produce la separación de los analitos de interés y luego la muestra pasa a través de una interfase a la región de ionización.

La ionización se realizará por impacto electrónico (EI) que consiste en un haz de electrones que son emitidos desde un filamento incandescente y que se aceleran al paso entre dos electrodos e impactan posteriormente con el analito en fase vapor generando un haz de iones de analito que es posteriormente dirigido al analizador.

La trampa de iones del espectrómetro de masas del modelo Saturno 2000 de la casa Varian, nos permite trabajar en el modo MS/MS (como se explicó en el apartado *Espectrómetro de Masas*), esto nos va a conferir una mayor selectividad y sensibilidad. Sin embargo no siempre vamos a poder trabajar de esta manera ya que algunos compuestos tienen una masa molecular tan pequeña que va a ser mas complicado aislar el ión precursor para volver a romperlo de nuevo; este es el caso de los fenoles y de los VOC's, así pues estos compuestos solo se les realizara una impacto electrónico simple. A priori se podría decir que vamos a tener menos sensibilidad ya que no realizamos MS/MS, pero esto quedará compensado ya que para estos dos grupos de compuestos utilizaremos la técnica de SPME.

En cuanto a las condiciones de la trampa de iones empezaremos primero por lo grupos de compuestos de Fenoles y VOC's ya que al no trabajar en MS/MS son métodos menos complejos.

El grupo de los fenoles, como dijimos antes, se llevará acabo en impacto electrónico. Para ello el filamento tendrá una corriente de emisión de 80 μ A, este filamento solo estará encendido durante el tiempo en que van saliendo los

compuestos de la columna ya que el filamento es un fungible que se va agotando, así pues el filamento se encenderá desde el minuto 3.50 y 25.50. El rango de masas que se analizará es el comprendido entre 60 y 275 m/z. En este intervalo de masas se encuentran todos nuestros fenoles analizados. El intervalo de masas debe ser lo suficientemente amplio como para tener una abundante información espectral del analito pero sin ser excesivamente amplio ya que aumentaría el ruido de fondo. Por último se realizará un scan cada 0.43 segundos (es decir se hará un barrido del rango de m/z cada 0.43segndos) de forma que en cada punto se realizarán 2 μ scan (dos lecturas por punto) y así poder asegurar una menor desviación estándar de la recta de calibrado.

Condiciones Instrumentales del Analizador para Fenoles	
Intervalo de tiempo de ionización (min)	3.50-25.50
Intervalo de trabajo (m/z)	60-275
Corriente de emisión del filamento (μ A)	80
Número de μ scan	2
Tiempo por scan (s)	0.43
TIC (Corriente de iones totales)	25000

Tabla 31.- Condiciones instrumentales del analizador para el análisis de fenoles.

El grupo de los VOC's también se lleva acabo por E.I. Para ello el filamento ioniza a 80 μ A durante los minutos 1.0 al 15.90 del cromatograma. El rango de masas que se analizará va desde 45 a 180 m/z para lo que tarda 0.33 segundos en hacer un scan, de forma que realiza 2 μ scan en cada punto.

Condiciones Instrumentales del Analizador para los VOC's	
Intervalo de tiempo de ionización (min)	1.00-15.90
Intervalo de trabajo (m/z)	45-180
Corriente de emisión del filamento (μA)	80
Número de μscan	2
Tiempo por scan (s)	0.33
TIC (Corriente de iones totales)	25000

Tabla 32.- Condiciones instrumentales del analizador para el análisis de VOC's.

El grupo de los pesticidas, PAH's y PCB's al ser analitos de mayor masa molecular podremos trabajar en el modo masas-masas, (doble ruptura de la molécula). Para ello debemos establecer varios parámetros como son el ión precursor, la energía con la que vamos a romper la molécula, el tiempo de retención,... todo ello lo podemos ver en las tablas de la 33 a 37.

Compuesto	T. R. (min)	Ión Precursor (m/z)	I. C. (m/z)	E. S. L. (m/z)	Amplitud (V)
4,4'-DDD	22.33	235	165	75	63
4,4'-DDE	20.88	318	246	100	79
4,4'-DDT	23.59	235	199	75	63
Aldrín	17.79	263	191	90	97
Azinphos Ethyl	34.47	132	104	60	61
Azinphos Methyl	33.43	132	104	60	61
Benfuracarb	27.48	190	102+144	83	50
Bromophos Ethyl	27.67	359	303	140	79

Tabla 33.- Parámetros instrumentales para el análisis de pesticidas por CG/MS. T.R. Tiempo de retención, E.S.L Nivel de energía de almacenamiento, I.C. Ion de cuantificación.

Compuesto	T. R. (min)	Ión Precursor (m/z)	I. C. (m/z)	E. S. L. (m/z)	Amplitud (V)
Bromophos Methyl	26.51	331	331	150	99
Cadusafos	13.54	213	131+151+185	84	54
Carbophenothion	30.69	342	199+296	150	71
Carbofuran	14.32	164	149	70	54
Chlorfenvinphos A	26.83	267	159+203	100	83
Chlorfenvinphos B	27.16	267	159+203	100	83
Chlorpyrifos	25.77	314	182	172	98
Chlorpyrifos Methyl	24.19	286	208	85	73
Diazinon	22.66	304	162+179	110	66
Dichlofenthion	23.93	279	223	110	63
Dichlorvos	13.90	185	93	58	51
Dieldrín	21.09	277	204	100	93
Endosulfán-Alpha	20.19	339	195+267	125	62
Endosulfán-Beta	22.23	339	267	125	61
Endosulfán-Sulfate	23.50	387	254+289	71	36
Endrín	21.82	281	243+245	100	86
Ethion	29.95	231	203	100	62
Ethoprophos	13.08	158	130	60	37
Etrimfos	23.15	292	181	70	45
Fenamiphos	20.37	303	195	95	56
Fenclorphos	24.78	285	240	110	98

Tabla 34.- Parámetros instrumentales para el análisis de pesticidas por CG/MS. T.R. Tiempo de retención, E.S.L Nivel de energía de almacenamiento, I.C. Ion de cuantificación.

Compuesto	T. R. (min)	Ión Precursor (m/z)	I. C. (m/z)	E. S. L. (m/z)	Amplitud (V)
Fonofos	22.64	246	137	48	19
HCH-Alpha	14.01	219	181:183	100	70
HCH-Beta	14.65	219	181:183	100	70
HCH-delta	15.59	219	181:183	100	70
HCH-Gamma	14.82	219	181:183	100	70
Heptachlor	16.73	272	237	75	59
Heptachlor-endo-epoxide	19.14	353	252:254+289	75	50
1,2-Dichloro-4-Isocyanato-Benzene	10.42	187	124	70	70
Malathion	25.56	173	99+145	75	41
Methacrifos	18.44	208	180	85	52
Methoxychlor	23.53	227	169	90	83
Methidathion	27.86	145	85	70	44
Pyrimiphos Ethyl	26.43	318	182	120	85
Pyrimiphos Methyl	25.15	290	151	85	64
Propetamphos	22.48	138	110	55	47
Propyzamide	14.87	254	226	85	70
Sulfotep	21.05	322	266	75	40
Tetrachlorvinphos	27.90	331	109	80	64

Tabla 35.- Parámetros instrumentales para el análisis de pesticidas por CG/MS. T.R. Tiempo de retención, E.S.L Nivel de energía de almacenamiento, I.C. Ion de cuantificación.

Compuesto	T.R. (min)	ión Precursor (m/z)	I. C. (m/z)	E. S. L. (m/z)	Amplitud (V)
Acenaphthene	15.16	153	152	75	0.50
Acenaphthylene	14.60	152	150	75	0.95
Anthracene	19.88	178	176	75	0.70
Benzo[a]Anthracene	29.19	228	226	85	1.00
Benzo[b]Fluoranthene	33.77	252	250	90	1.30
Benzo[k]Fluoranthene	33.91	252	250	90	1.30
Benzo[g,h,i]perylene	43.11	276	274	90	1.80
Benzo[a]Pyrene	35.37	252	250	90	1.30
Chrysene	29.32	228	226	85	1.00
Dibenzo[a,h]Anthracene	41.87	278	276	90	1.80
Fluoranthene	24.23	202	201	75	0.90
Fluorene	16.78	165	163	75	0.79
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	41.58	276	274	90	1.80
Naphthalene	9.30	128	126	60	1.25
Phenanthrene	19.70	178	176	75	0.70
Pyrene	25.07	202	201	75	0.90

Tabla 36.- Parámetros instrumentales para el análisis de PAH's por CG/MS. T.R. Tiempo de retención, E.S.L. Nivel de energía de almacenamiento, I.C. Ión de cuantificación.

Compuesto	Tiempo Retención (min)	Ión Precursor (m/z)	I. C. (m/z)	E. S. L. (m/z)	Amplitud (V)
PCB 28	16.32	258	186	133	1.12
PCB 31	16.32	258	186	133	1.12
PCB 52	17.28	292	220+222	157	1.06
PCB 77	21.24	292	220+222	120	1.10
PCB 101	19.95	326	291	145	1.20
PCB 105	22.88	326	256	145	1.20
PCB 118	22.05	326	254+256	145	1.06
PCB 126	24.01	326	256	145	1.13
PCB 128	24.52	360	290	206	1.25
PCB 138	23.62	360	290	206	1.55
PCB 153	22.71	360	290	206	1.60
PCB 156	25.34	360	290	206	1.25
PCB 169	26.65	360	290	206	1.30
PCB 170	26.83	394	324	231	1.55
PCB180	25.89	396	326	231	1.56

Tabla 37.- Parámetros instrumentales para el análisis de PCB's por CG/MS. E.S.L. Nivel de energía de almacenamiento, I.C. Ion de cuantificación.

El cromatograma lo debemos dividir en segmentos ya que de esta manera no colapsaremos la trampa de iones. La trampa de iones puede resolver hasta 10 compuestos por MS/MS a la vez, pero a los niveles de concentración tan bajos a los que estamos trabajando no es muy recomendable que sean más de 5 compuestos ya que los picos saldrían peor definidos. Veremos que en algunos casos sí que habrá más de 5 compuestos por segmento pero si nos fijamos bien es porque hay compuestos que son isómeros con lo cual realmente es el mismo ión precursor el que tiene que aislar la trampa y volver a romper. Estos parámetros los podemos ver en las tablas de la 38 a la 45.

Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas clorados y otros					
Segmento	Compuestos	Rango Trabajo (m/z)	Intervalo Tiempo (min)	Número μscan	Tiempo por Scan (s)
1	-	-	0-10,00	-	-
2	1,2-Dichloro-Isocyanato-Benzene	70-225	10-12,30	3	0.49
3	Ethoprophos	65-225	12,30-13,40	3	0.50
4	Cadusafos	65-250	13,40-13,89	3	0.51
5	HCH α,β,γ	65-300	13,89-15,30	2	0.40
	Carbofuran				
	Propyzamide				
6	HCH δ	65-275	15,30-16,05	3	0.52
7	PCB 28 y 31	100-300	16,05-16,56	3	0.52
8	Heptachlor	75-325	16,56-17,00	3	0.54

Tabla 38.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas clorados y otros.

Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas clorados y otros					
Segmento	Compuestos	Rango Trabajo (m/z)	Intervalo Tiempo (min)	Número μscan	Tiempo por Scan (s)
9	PCB 52	100-340	17,00-17,60	3	0.54
10	Aldrin	100-315	17,60-18,81	3	0.52
11	Heptachlor Endo Epoxide	100-400	18,81-19,69	3	0.57
12	PCB 101	100-400	19,69-20,70	2	0.43
	Endosulfan α				
	Fenamiphos				
13	4,4-DDE	120-360	20,70-21,55	2	0.41
	Dieldrin				
	PCB 77				

Tabla 39.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas organoclorados y otros.

Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas clorados y otros					
Segmento	Compuestos	Rango Trabajo (m/z)	Intervalo Tiempo (min)	Número μscan	Tiempo por Scan (s)
14	Endrin	120-390	21,55-22,50	2	0.42
	PCB 118				
	Endosulfan β				
	4,4-DDD				
15	PCB 153	170-410	22,50-23,25	2	0.41
	PCB 105				
16	Endosulfan Sulfate	120-430	23,25-23,95	2	0.43
	4,4-DDT				
	PCB 138				

Tabla 40.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas organoclorados y otros.

Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas clorados y otros					
Segmento	Compuestos	Rango Trabajo (m/z)	Intervalo Tiempo (min)	Número μscan	Tiempo por Scan (s)
17	PCB 126	170-410	23,95-24,90	2	0.41
	PCB 128				
18	PCB 156	120-440	24,90-26,30	2	0.43
	Methoxychlor				
	PCB 180				
19	PCB 169	200-440	26,30-27,20	2	0.41
	PCB 170				
20	Benfuracarb	80-240	27,20-28,00	3	0.50

Tabla 41.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas organoclorados y otros.

Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de pesticidas organofosforados.					
Segmento	Compuestos	Rango Trabajo (m/z)	Intervalo Tiempo (min)	Número μscan	Tiempo por Scan (s)
1	-	-	0-13,50	-	-
2	Dichlorvos	65-235	13,50-16,40	2	0.38
3	Methacriphos	65-235	16,40-19,40	1	0.26
4	Sulfotep	120-375	19,40-21,95	2	0.41
5	Propetamphos	65-350	21,95-22,77	1	0.28
	Fonofos				
	Diazinon				
6	Etrimfos	100-340	22,77-23,75	2	0.41
7	Dichlofenthion	100-340	23,75-24,55	1	0.28
	Chlorpyriphos Methyl				
8	Fenclorphos	100-340	24,55-25,40	1	0.28
	Pyrimiphos Methyl				

Tabla 42.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de pesticidas organofosforados.

Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de pesticidas organofosforados.					
Segmento	Compuestos	Rango Trabajo (m/z)	Intervalo Tiempo (min)	Número μscan	Tiempo por Scan (s)
9	Malathion	65-365	25,40-26,15	2	0.43
	Chlorpyriphos Ethyl				
10	Pyrimiphos Ethyl	120-385	26,15-26,60	1	0.28
	Bromophos Methyl				
11	Chlorfenvinphos A y B	100-310	26,60-27,35	2	0.40
12	Bromophos Ethyl	70-400	27,35-29,00	1	0.29
	Methidathion				
	Tetrachlorvinphos				
13	Ethion	100-280	29,00-30,50	1	0.27
14	Carbophenothion	120-400	30,50-31,80	2	0.42
15	Azinphos Methyl y Azinphos Ethyl	65-180	31,80-35,75	2	0.36
	Pirymiphos Methyl				

Tabla 43.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de pesticidas organofosforados.

Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PAH's.					
Segmento	Compuestos	Rango Trabajo (m/z)	Intervalo Tiempo (min)	Número μscan	Tiempo por Scan (s)
1	-	-	0-8,50	-	-
2	Naphthalene	65-150	8,50-10,50	2	0.35
3	Acenaphthylene	100-200	10,50-14,85	2	0.37
4	Acenaphtene	100-200	14,85-16,20	2	0.36
5	Fluorene	100-215	16,20-19,10	2	0.37
6	Phenanthrene	100-215	19,10-22,00	2	0.41
	Anthracene				
7	Fluoranthene	120-250	22,00-28,00	2	0.37
	Pyrene				

Tabla 44.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de PAH's.

Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PAH's.					
Segmento	Compuestos	Rango Trabajo (m/z)	Intervalo Tiempo (min)	Número μscan	Tiempo por Scan (s)
8	Benzo[a]Anthracene	175-275	28,00-31,50	2	0.36
	Chrysene				
9	Benzo[b]Fluoranthene	140-300	31,50-37,00	2	0.38
	Benzo[k]Fluoranthene				
	Benzo[a]Pyrene				
10	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	200-325	37,00-44,00	2	0.37
	Dibenzo[a,h]Anthracene				
	Benzo[g,h,i]perylene				

Tabla 45.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de PAH's.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Introducción.

En este capítulo se exponen los resultados experimentales obtenidos del análisis del agua de mar de la costa de la isla de Gran Canaria y del Puerto de la Luz, habiendo sido analizados 128 compuestos orgánicos y 14 metales en 24 puntos de muestreo (13 en la costa y 11 en el puerto) y habiéndose realizado tres replicas de cada punto de muestreo en diferentes épocas.

Para facilitar el estudio de los resultados se van a englobar en dos grandes grupos, contaminantes orgánicos y metales pesados, tal y como hemos hecho hasta ahora.

5.2. Cuantificación de analitos.

La cuantificación de los analitos en los que estamos interesados, la hemos separado en dos apartados: contaminantes orgánicos y metales pesados.

5.2.1. Cuantificación de analitos: contaminantes orgánicos.

Todas las cuantificaciones realizadas en la presente tesis se han realizado mediante una calibración que nos permita asegurar el resultado. Se entiende por calibración el conjunto de operaciones, que establecen en condiciones especificadas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un equipo, instrumento o sistema de medida, y los valores correspondientes de esa magnitud, realizados por medio de patrones. Para ello se podía proceder realizando una calibración interna mediante uno o varios patrones internos.

Un patrón interno es una sustancia que se añade a todas las muestras, blancos y patrones de calibrado en una cantidad fija. También puede ser un componente mayoritario de las muestras que se agrega a los patrones en una concentración lo suficientemente elevada como para que se pueda considerar

que es la misma en todos los casos. En este caso, el calibrado es una representación gráfica ajustada del cociente entre la señal del analito y la señal del patrón interno en función de la concentración de analito de los patrones. En las muestras, este cociente se utiliza para determinar la concentración del analito a partir de una curva de calibrado [104].

Claro que usar un patrón interno, presupone un comportamiento idéntico en el patrón interno que en el analito problema. No estábamos dispuestos a correr ese riesgo, ya que no se conoce ningún patrón interno que se comporte exactamente igual que todos los analitos.

Esto quiere decir que no hay un patrón interno que nos sea útil para cuantificar un grupo tan variado de compuestos orgánicos y tan diferentes entre sí como son los pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos orgánicos volátiles, policloruros de bifenilo y fenoles.

Podríamos haber usado un patrón interno para cada grupo de trabajo, pero aún así, hubiese sido insuficiente ya que existen subgrupos que tienen muy distinto comportamiento entre sí, valga como ejemplo lo distintos que son los pesticidas organoclorados de los organofosforados; o lo distinto que son los PAH's de dos anillos a los de cinco anillos aromáticos; o lo distinto que es un trihalometano del 1,2-Dicloroetano, y así podríamos seguir. Por todo ello, se concluyó que la mejor estrategia para poder cuantificar un analito con seguridad era una calibración externa.

La calibración externa es el método más completo de calibración, así pues procedimos a realizarla en todos los métodos de análisis. Esto supone que tendremos que realizar una serie de disoluciones con cada uno de los patrones certificados de manera conjunta, y de esta forma obtener unas soluciones madres, SM, de las que obtendremos unas soluciones hijas, SH, y finalmente unas soluciones de calibración, SC.

5.2.1.1. Calibración de pesticidas.

A continuación describiremos como hemos realizado las calibraciones para el análisis de pesticidas. Para ello nos hemos valido de patrones certificados; así pues usamos el Pesticida Mix 163 de la casa Dr. Ehrenstorfer, el Pesticida Mix 167 de la casa Dr. Ehrenstorfer y patrones individuales de Cadusafos, Fenamiphos, Carbofuran, Ethoprophos, Benfuracarb, Propyzamida del Dr, Ehrenstorfer y Linuron de Riedel-de Haën.

En todos los casos, el patrón viene con el porcentaje de pureza de cada pesticida, así como en el caso de los patrones que son mezcla de varios pesticidas, además de la pureza viene la concentración de la disolución. Los pesticidas los vamos a dividir en tres grupos según el patrón del que disponíamos, así tendremos un primer grupo que serán los pesticidas organoclorados, tabla 46, un segundo grupo que son los pesticidas organofosforados, tabla 47 y 48, y finalmente los pesticidas de los que disponemos patrones individuales, en la tabla 49.

En todos los casos se usaron pipetas aforadas clase A, matraces aforados clase A, jeringas graduadas de capacidad del orden de microlitros y balanzas de cuatro cifras decimales. Las disoluciones se prepararon en hexano calidad PAR y se almacenaron en recipientes de cristal con tapón de teflón y vidrio opaco en nevera a -10°C. Las disoluciones de calibración se almacenaron durante seis meses y las disoluciones madre se almacenaron durante dos años como máximo.

Todas las rectas de calibrado tienen al menos cinco puntos en la recta de calibrado por ello se prepararon siete puntos de calibración para asegurar un mínimo de cinco puntos (ver anexo 8.1.). En todas las tablas de concentraciones de los diferentes puntos de calibrado, las soluciones de calibración (SC), se llaman con el valor aproximado de ellas, aunque luego, bien por sus porcentajes de pureza, que rara vez son del 100%, o bien por el

peso tomado en la balanza, no sean exactamente el valor deseado. Por ello se calcularon las concentraciones de cada uno de los pesticidas en cada una de las diferentes disoluciones como se pueden ver en las tablas; y por supuesto esto valores son los que se introdujeron en el software del equipo para hacer el calculo de la recta de calibrado.

5.2.1.2. Calibración de PAH's.

Debemos diferenciar las dos analíticas distintas con las que se trabajo. En primer lugar se procedió ha realizar el análisis mediante inyección líquida, procesando la muestra mediante una extracción líquido-líquido. Para ello se utilizó el patrón certificado PAH Mix 61 de la casa Dr. Ehrenstorfer.

En todos los casos, el patrón viene con el porcentaje de pureza de cada PAH's, además de la pureza viene la concentración de la disolución. Una vez más se prepararon siete disoluciones, ver tabla 50, para obtener como mínimo rectas de calibrado de cinco puntos (ver anexo 8.2.).

Todas las disoluciones se prepararon en hexano PAR y se almacenaron en recipientes de cristal con tapón de teflón y vidrio opaco en nevera a -10°C. Las disoluciones de calibración se almacenaron durante seis meses y las disoluciones madre se almacenaron durante dos años como máximo. Además los casos se usaron pipetas aforadas clase A, matraces aforados clase A, jeringas graduadas de capacidad del orden de microlitros.

En segundo lugar se realizó el análisis de PAH's mediante SPME ya que los resultados de la validación demostraron que era un método más exacto como se explicará en el apartado de validaciones. Se utilizo el mismo patrón certificado pero esta vez la disolución madre se preparó en metanol, y la disolución hija la preparamos en metanol-agua de mar al 50%. Las disoluciones de calibración, que en este caso son ocho como se puede ver en la tabla 51, se prepararon al 90% de agua de mar y 10% en metanol.

A su vez las disoluciones madre tienen una validez dos años como máximo y la disolución hija de 6 meses. Sin embargo las disoluciones de calibración se han de preparar cada vez que se calibre el equipo.

5.2.1.3. Calibración de PCB's.

Para la preparación de la recta de calibrado de los PCB's se uso el patrón certificado PCB Mix 20 de la casa Dr. Ehrenstorfer, como se muestra en la tabla 52. Todas las disoluciones tanto las madres, hijas y soluciones de calibración se prepararon en hexano PAR.

En todos los casos se usaron pipetas aforadas clase A, matraces aforados clase A, jeringas graduadas de capacidad del orden de microlitros y balanzas de cuatro cifras decimales. Las disoluciones se prepararon en hexano calidad PAR y se almacenaron en recipientes de cristal con tapón de teflón y vidrio opaco en nevera a -10°C . Las disoluciones de calibración se almacenaron durante seis meses y las disoluciones madre se almacenaron durante dos años como máximo.

Todas las rectas de calibrado tienen al menos cinco puntos en la recta de calibrado por ello se prepararon siete puntos de calibración para asegurar un mínimo de cinco puntos (ver anexo 8.3.).

5.2.1.4. Calibración de fenoles.

Para la calibración de los fenoles se usaron los siguientes patrones certificados Phenol Mix 1, el Phenol Mix 8040A y el US EPA Phenol-Mix 12, todos ellos de la casa Dr. Ehrenstorfer. Dentro de estos patrones certificados que son mezclas preparadas de varios fenoles, se da el caso de que se repiten algunos fenoles en los patrones, así pues, el fenol, el 3-metilfenol, el 4-cloro-3-metilfenol, 2,4-diclorofenol, 4-nitrofenol, pentaclorofenol y 2,4,6-triclorofenol se

encuentra en al menos dos patrones, por este hecho luego se repiten en las tablas 53 y 54 En este grupo también se introdujeron los patrones certificados individuales del 1,2,4-Trichlorobenzene, el 1,3,5-Trichlorobenzene y el 1,2,3-Trichlorobenzene, que son tres compuestos que pertenecen al grupo de los VOC's pero que se introdujeron en las disoluciones de fenoles ya que no queríamos manipular las disoluciones de VOC's debido a su inestabilidad por su bajo punto de ebullición como se verá en el próximo apartado.

La disolución madre, SM, se preparó en metanol, la disolución hija, SH, se preparó en metanol y se le añadió 50 µl de H₂SO₄. Las soluciones de calibración, SC, todas se prepararon en agua de mar artificial al 10% de metanol y se le añadió 50µl de H₂SO₄. De esta forma conseguimos darle más estabilidad a las disoluciones, ya que son más estables en metanol que en agua de mar, y se almacenaron en recipientes de cristal con tapón de teflón y vidrio opaco en nevera a -10°C. Las disoluciones de calibración se almacenaron durante tres meses y las disoluciones madre se almacenaron durante dos años como máximo. La presencia de sulfúrico se justifica para evitar que se desprotonen algunos fenoles.

En las tablas 53 y 54 se pueden apreciar las concentraciones de las diferentes disoluciones. Todas las rectas de calibrado tienen al menos cinco puntos en la recta de calibrado por ello se prepararon siete puntos de calibración para asegurar un mínimo de cinco puntos (ver anexo 8.4.).

5.2.1.5. Calibración de VOC's.

Para la calibración de los VOC's se usaron el siguientes patrones certificados EPA 601/602 Calibration Mix de la casa Dr. Ehrenstorfer, a partir del cual se creó la solución madre, SM20, en metanol PAR y de esta se creó la SH0.5, solución hija también en metanol. A partir de las cuales se crearon las diferentes soluciones de calibración en agua de mar cuyas concentraciones se pueden ver en las tablas 55 y 56.

Todas las disoluciones usadas para la calibración se realizaron dentro de una cámara frigorífica a 7°C, de esta forma se minimizaron las pérdidas ya que estos compuestos son sumamente volátiles. Además, para asegurar que no hallan restos de compuestos volátiles se hirvió el agua de mar y se secaron en estufa todo el material de vidrio.

En todos los casos se usaron pipetas aforadas clase A, matraces aforados clase A, jeringas graduadas de capacidad del orden de microlitros. Las disoluciones madre e hija se prepararon en metanol calidad PAR y se almacenaron en recipientes de cristal con tapón de teflón y vidrio opaco en nevera a -10°C, almacenándose hasta un máximo de seis meses la SH y de dos años la SM. Las soluciones de calibración, SC, no se almacenaron y se prepararon cada vez que hubo que calibrar.

Todas las rectas de calibrado tienen al menos cinco puntos en la recta de calibrado por ello se prepararon siete puntos de calibración para asegurar un mínimo de cinco puntos (ver anexo 8.5.).

CONCENTRACION DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS										
Pesticida	Conc. Pat. (mg/l)	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 5 (mg/l)	Conc. SC 500 (µg/l)	Conc. SC 250 (µg/l)	Conc. SC 100 (µg/l)	Conc. SC 50 (µg/l)	Conc. SC 25 (µg/l)	Conc. SC 15 (µg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)
Aldrín	2000	98,5	4,925	492,5	246,3	98,5	49,3	24,6	14,8	9,85
4,4'-DDD	2000	98,0	4,900	490,0	245,0	98,0	49,0	24,5	14,7	9,80
4,4'-DDE	2000	98,5	4,925	492,5	246,3	98,5	49,3	24,6	14,8	9,85
4,4'-DDT	2000	99,5	4,975	497,5	248,8	99,5	49,8	24,9	14,9	9,95
Dieldrín	2000	97,5	4,875	487,5	243,8	97,5	48,8	24,4	14,6	9,75
Endosulfan-Alpha	2000	97,0	4,850	485,0	242,5	97,0	48,5	24,3	14,6	9,70
Endosulfan-Beta	2000	98,0	4,900	490,0	245,0	98,0	49,0	24,5	14,7	9,80
Endosulfan-Sulfate	2000	97,5	4,875	487,5	243,8	97,5	48,8	24,4	14,6	9,75
Endrín	2000	99,0	4,950	495,0	247,5	99,0	49,5	24,8	14,9	9,90
HCH-Alpha	2000	97,5	4,875	487,5	243,8	97,5	48,8	24,4	14,6	9,75
HCH-Beta	2000	97,7	4,885	488,5	244,3	97,7	48,9	24,4	14,7	9,77
HCH-Gamma	2000	99,5	4,975	497,5	248,8	99,5	49,8	24,9	14,9	9,95
HCH-delta	2000	96,0	4,800	480,0	240,0	96,0	48,0	24,0	14,4	9,60
Heptachlor	2000	99,5	4,975	497,5	248,8	99,5	49,8	24,9	14,9	9,95
Heptachlor-epoxido	2000	94,0	4,700	470,0	235,0	94,0	47,0	23,5	14,1	9,40
Methoxychlor	2000	98,5	4,925	492,5	246,3	98,5	49,3	24,6	14,8	9,85

Tabla 46.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los pesticidas organoclorados.
Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACION DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS										
Pesticida	Conc. Pat. (mg/l)	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 2 (mg/l)	Conc. SC 400 (µg/l)	Conc. SC 200 (µg/l)	Conc. SC 100 (µg/l)	Conc. SC 50 (µg/l)	Conc. SC 40 (µg/l)	Conc. SC 20 (µg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)
Azinfos Etil	10	99,0	1,980	396,0	198,0	99,0	49,5	39,6	19,8	9,90
Azinfos Metil	10	97,6	1,952	390,4	195,2	97,6	48,8	39,0	19,5	9,76
Bromofos Etil	10	98,2	1,964	392,8	196,4	98,2	49,1	39,3	19,6	9,82
Bromofos Metil	10	99,9	1,998	399,6	199,8	99,9	50,0	40,0	20,0	9,99
Carbofenotion	10	96,0	1,920	384,0	192,0	96,0	48,0	38,4	19,2	9,60
Clorfenvinphos	10	94,5	1,890	378,0	189,0	94,5	47,3	37,8	18,9	9,45
Clorpirifos	10	99,5	1,990	398,0	199,0	99,5	49,8	39,8	19,9	9,95
ClorpirifosMetil	10	99,5	1,990	398,0	199,0	99,5	49,8	39,8	19,9	9,95
Diazinon	10	94,0	1,880	376,0	188,0	94,0	47,0	37,6	18,8	9,40
Diclofenotion	10	96,0	1,920	384,0	192,0	96,0	48,0	38,4	19,2	9,60
Diclorvos	10	97,0	1,940	388,0	194,0	97,0	48,5	38,8	19,4	9,70
Ethion	10	94,0	1,880	376,0	188,0	94,0	47,0	37,6	18,8	9,40
Etrimfos	10	41,0	0,820	164,0	82,0	41,0	20,5	16,4	8,2	4,10
Fenclorvos	10	98,8	1,976	395,2	197,6	98,8	49,4	39,5	19,8	9,88
Fonofos	10	94,0	1,880	376,0	188,0	94,0	47,0	37,6	18,8	9,40
Malation	10	99,5	1,990	398,0	199,0	99,5	49,8	39,8	19,9	9,95
Metacrifos	10	95,5	1,910	382,0	191,0	95,5	47,8	38,2	19,1	9,55
Metidation	10	97,0	1,940	388,0	194,0	97,0	48,5	38,8	19,4	9,70

Tabla 47.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los pesticidas organofosforados.
Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACION DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS										
Pesticida	Conc. Pat. (mg/l)	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 2 (mg/l)	Conc. SC 400 (µg/l)	Conc. SC 200 (µg/l)	Conc. SC 100 (µg/l)	Conc. SC 50 (µg/l)	Conc. SC 40 (µg/l)	Conc. SC 20 (µg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)
Pirimifos Etil	10	98,2	1,964	392,8	196,4	98,2	49,1	39,3	19,6	9,82
Pirimifos Metil	10	99,9	1,998	399,6	199,8	99,9	50,0	40,0	20,0	9,99
Propetamfos	10	95,0	1,900	380,0	190,0	95,0	47,5	38,0	19,0	9,50
Sulfotep	10	97,0	1,940	388,0	194,0	97,0	48,5	38,8	19,4	9,70
Tetraclorvinfos	10	99,5	1,990	398,0	199,0	99,5	49,8	39,8	19,9	9,95

Tabla 48.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los pesticidas organofosforados. Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACION DE PESTICIDAS INDIVIDUALES										
Pesticida	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 100 (mg/l)	Conc. SH 5 (mg/l)	Conc. SC 500 (µg/l)	Conc. SC 250 (µg/l)	Conc. SC 100 (µg/l)	Conc. SC 50 (µg/l)	Conc. SC 25 (µg/l)	Conc. SC 15 (µg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)
Benfuracarb	97,0	141,62	7,081	708,1	354,1	141,6	70,8	35,4	21,2	14,16
Cadusafos	92,5	92,50	4,625	462,5	231,3	92,5	46,3	23,1	13,9	9,25
Carbofuran	99,5	89,55	4,478	447,8	223,9	89,6	44,8	22,4	13,4	8,96
Ethoprophos	93,0	119,97	5,999	599,9	299,9	120,0	60,0	30,0	18,0	12,00
Fenamiphos	94,5	99,23	4,961	496,1	248,1	99,2	49,6	24,8	14,9	9,92
Propyzamide	99,0	100,98	5,049	504,9	252,5	101,0	50,5	25,2	15,1	10,10
Linuron	99,7	100,70	5,035	503,5	251,7	100,7	50,3	25,2	15,1	10,07

Tabla 49.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los pesticidas organofosforados. Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACIONES PAH's – METODO INYECCION LIQUIDA										
Hidrocarburo	Conc. Pat. (mg/l)	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 2 (mg/l)	Conc. SC 200 (µg/l)	Conc. SC 100 (µg/l)	Conc. SC 50 (µg/l)	Conc. SC 40 (µg/l)	Conc. SC 20 (µg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)	Conc. SC 5 (µg/l)
Acenafteno	1000	99,5	17,910	1791,0	895,50	447,75	358,20	179,10	89,55	44,78
Acenaftileno	2000	98,0	35,280	3528,0	1764,00	882,00	705,60	352,80	176,40	88,20
Antraceno	100	99,5	1,791	179,1	89,55	44,78	35,82	17,91	8,96	4,48
Benzo(a)Antraceno	100	99,5	1,791	179,1	89,55	44,78	35,82	17,91	8,96	4,48
Benzo(b)Fluoranteno	200	99,5	3,582	358,2	179,10	89,55	71,64	35,82	17,91	8,96
Benzo(k)Fluoranteno	100	99,5	1,791	179,1	89,55	44,78	35,82	17,91	8,96	4,48
Benzo(g,h,i)perileno	200	99,0	3,564	356,4	178,20	89,10	71,28	35,64	17,82	8,91
Benzo(a)Pireno	100	99,5	1,791	179,1	89,55	44,78	35,82	17,91	8,96	4,48
Criseno	100	99,5	1,791	179,1	89,55	44,78	35,82	17,91	8,96	4,48
Dibenzo(a,h)Antraceno	200	99,5	3,582	358,2	179,10	89,55	71,64	35,82	17,91	8,96
Fluoranteno	200	98,0	3,528	352,8	176,40	88,20	70,56	35,28	17,64	8,82
Fluoreno	200	99,0	3,564	356,4	178,20	89,10	71,28	35,64	17,82	8,91
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	100	99,5	1,791	179,1	89,55	44,78	35,82	17,91	8,96	4,48
Naftaleno	1000	99,8	17,964	1796,4	898,20	449,10	359,28	179,64	89,82	44,91
Fenantreno	100	97,5	1,755	175,5	87,75	43,88	35,10	17,55	8,78	4,39
Pireno	100	99,5	1,791	179,1	89,55	44,78	35,82	17,91	8,96	4,48

Tabla 50.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos por inyección líquida. Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACIONES PAH's - METODO SPME												
Hydrocarburo	Conc. Pat. (mg/l)	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 2 (mg/l)	Conc. SH 20 (µg/l)	Conc. SC0,400 (µg/l)	Conc. SC0,200 (µg/l)	Conc. SC0,100 (µg/l)	Conc. SC0,050 (µg/l)	Conc. SC0,040 (µg/l)	Conc. SC0,020 (µg/l)	Conc. SC0,010 (µg/l)	Conc. SC0,005 (µg/l)
Acenaphtene	1000	99,5	19,900	199,0	3,980	1,990	0,995	0,498	0,398	0,199	0,100	0,050
Acenaphthylene	2000	99,5	39,800	398,0	7,960	3,980	1,990	0,995	0,796	0,398	0,199	0,100
Anthracene	100	99,5	1,990	19,9	0,398	0,199	0,100	0,050	0,040	0,020	0,010	0,005
Benzo(a)Anthracene	100	99,5	1,990	19,9	0,398	0,199	0,100	0,050	0,040	0,020	0,010	0,005
Benzo(b)Fluoranthene	200	99,5	3,980	39,8	0,796	0,398	0,199	0,100	0,080	0,040	0,020	0,010
Benzo(k)Fluoranthene	100	99,5	1,990	19,9	0,398	0,199	0,100	0,050	0,040	0,020	0,010	0,005
Benzo(g,h,i)perylene	200	99,0	3,960	39,6	0,792	0,396	0,198	0,099	0,079	0,040	0,020	0,010
Benzo(a)Pyrene	100	98,0	1,960	19,6	0,392	0,196	0,098	0,049	0,039	0,020	0,010	0,005
Chrysene	100	99,5	1,990	19,9	0,398	0,199	0,100	0,050	0,040	0,020	0,010	0,005
Dibenzo(a,h)Anthracene	200	99,5	3,980	39,8	0,796	0,398	0,199	0,100	0,080	0,040	0,020	0,010
Fluoranthene	200	99,0	3,960	39,6	0,792	0,396	0,198	0,099	0,079	0,040	0,020	0,010
Fluorene	200	98,0	3,920	39,2	0,784	0,392	0,196	0,098	0,078	0,039	0,020	0,010
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	100	99,0	1,980	19,8	0,396	0,198	0,099	0,050	0,040	0,020	0,010	0,005
Naphthalene	1000	99,5	19,900	199,0	3,980	1,990	0,995	0,498	0,398	0,199	0,100	0,050
Phenanthrene	100	97,5	1,950	19,5	0,390	0,195	0,098	0,049	0,039	0,020	0,010	0,005
Pyrene	100	99,0	1,980	19,8	0,396	0,198	0,099	0,050	0,040	0,020	0,010	0,005

Tabla 51.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos por SPME. Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SH. Solución Hija; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACION PCB's										
PCB's	Conc. Patrón (mg/l)	Pureza Patrón (%)	Conc. SM 0,5 (mg/l)	Conc. SC 50 (µg/l)	Conc. SC 25 (µg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)	Conc. SC 5 (µg/l)	Conc. SC 2.5 (µg/l)	Conc. SC 1.5 (µg/l)	Conc. SC 1 (µg/l)
PCB 28	10,0	99,50	0,4975	49,75	24,88	9,95	4,98	2,49	1,49	1,00
PCB 31	10,0	99,00	0,4950	49,50	24,75	9,90	4,95	2,48	1,49	0,99
PCB 52	10,0	99,00	0,4950	49,50	24,75	9,90	4,95	2,48	1,49	0,99
PCB 77	10,0	99,50	0,4975	49,75	24,88	9,95	4,98	2,49	1,49	1,00
PCB 101	10,0	99,00	0,4950	49,50	24,75	9,90	4,95	2,48	1,49	0,99
PCB 105	10,0	97,50	0,4875	48,75	24,38	9,75	4,88	2,44	1,46	0,98
PCB 118	10,0	97,00	0,4850	48,50	24,25	9,70	4,85	2,43	1,46	0,97
PCB 126	10,0	99,00	0,4950	49,50	24,75	9,90	4,95	2,48	1,49	0,99
PCB 128	10,0	99,00	0,4950	49,50	24,75	9,90	4,95	2,48	1,49	0,99
PCB 138	10,0	99,50	0,4975	49,75	24,88	9,95	4,98	2,49	1,49	1,00
PCB 153	10,0	97,50	0,4875	48,75	24,38	9,75	4,88	2,44	1,46	0,98
PCB 156	10,0	99,00	0,4950	49,50	24,75	9,90	4,95	2,48	1,49	0,99
PCB 169	10,0	99,00	0,4950	49,50	24,75	9,90	4,95	2,48	1,49	0,99
PCB 170	10,0	100,00	0,5000	50,00	25,00	10,00	5,00	2,50	1,50	1,00
PCB180	10,0	98,00	0,4900	49,00	24,50	9,80	4,90	2,45	1,47	0,98

Tabla 52.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los PCB's.

Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SH. Solución Hija; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACION DE FENOLES										
Fenol	Pat. (mg/l)	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 0,5 (mg/l)	Conc. SC 50 (µg/l)	Conc. SC 20 (µg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)	Conc. SC 5 (µg/l)	Conc. SC 2,5 (µg/l)	Conc. SC 1 (µg/l)	Conc. SC 0,5 (µg/l)
2,3-Dimethylphenol	50	99,9	0,500	50,0	20,0	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2,4-Dimethylphenol	50	99,0	0,495	49,5	19,8	9,9	5,0	2,5	1,0	0,50
2,5-Dimethylphenol	50	99,4	0,497	49,7	19,9	9,9	5,0	2,5	1,0	0,50
2,6-Dimethylphenol	50	99,5	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
3,4-Dimethylphenol	50	99,6	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
3,5-Dimethylphenol	50	99,6	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2-Methylphenol	50	99,7	0,499	49,9	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
3-Methylphenol	50	99,8	0,499	49,9	20,0	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
4-Methylphenol	50	99,9	0,500	50,0	20,0	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
Phenol	50	99,9	0,500	50,0	20,0	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2,3,5-Trimethylphenol	50	97,5	0,488	48,8	19,5	9,8	4,9	2,4	1,0	0,49
2,3,6-Trimethylphenol	50	98,0	0,490	49,0	19,6	9,8	4,9	2,5	1,0	0,49
2,4,6-Trimethylphenol	50	99,9	0,500	50,0	20,0	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
3,4,5-Trimethylphenol	50	99,7	0,499	49,9	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50

Tabla 53.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los fenoles.

Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SH. Solución Hija; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACION DE FENOLES-SPME											
Fenol	Pat. (mg/l)	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 5 (mg/l)	Conc. SH 0,5 (mg/l)	Conc. SC 50 (µg/l)	Conc. SC 20 (µg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)	Conc. SC 5 (µg/l)	Conc. SC 2,5 (µg/l)	Conc. SC 1 (µg/l)	Conc. SC 0,5 (µg/l)
4-Chloro-3-methylphenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2-Chlorophenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2,4-Dichlorophenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
3-Methylphenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
Pentachlorophenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
Phenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	2000	89,0	4,45	0,445	44,5	17,8	8,9	4,5	2,2	0,9	0,45
2,3,4-Trichlorophenol	2000	99,0	4,95	0,495	49,5	19,8	9,9	5,0	2,5	1,0	0,50
2,3,6-Trichlorophenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2,4,6-Trichlorophenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
4-Chloro-3-methylphenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2,4-Dichlorophenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
3-Methylphenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2-Nitrophenol	2000	99,0	4,95	0,495	49,5	19,8	9,9	5,0	2,5	1,0	0,50
Pentachlorophenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
Phenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
2,4,6-Trichlorophenol	2000	99,5	4,975	0,498	49,8	19,9	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50
1,2,4-Trichlorobenzene	104	99,5	5,174	0,517	51,7	20,7	10,3	5,2	2,6	1,0	0,52
1,3,5-Trichlorobenzene	142	99,9	7,0929	0,709	70,9	28,4	14,2	7,1	3,5	1,4	0,71
1,2,3-Trichlorobenzene	100	99,9	4,995	0,500	50,0	20,0	10,0	5,0	2,5	1,0	0,50

Tabla 54.- Concentraciones de los fenoles. SM. Solución Madre; SH. Solución Hija; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACION DE VOC's											
VOC's	Conc. Pat. (mg/l)	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 20 (mg/l)	Conc. SH 0,5 (mg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)	Conc. SC 5 (µg/l)	Conc. SC 3 (µg/l)	Conc. SC 2 (µg/l)	Conc. SC 1 (µg/l)	Conc. SC 0,5 (µg/l)	Conc. SC 0,25 (µg/l)
Benceno	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Bromodichlorometano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Clorobenceno	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Dibromoclorometano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,2-Diclorobenceno	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,3-Diclorobenceno	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,4-Diclorobenceno	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,1-Dicloroetano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,2-Dicloroetano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,1-Dicloroetano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Trans-1,2-Dicloroetano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Diclorometano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,2-Dicloropropano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Cis-1,3-Dicloropropeno	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Trans-1,3-Dicloropropeno	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Etilbenceno	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,1,2,2-Tetracloroetano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25

Tabla 55.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los VOC's.

Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SH. Solución Hija; SC. Solución Calibración.

CONCENTRACION DE VOC's											
VOC's	Conc. Pat. (mg/l)	Pureza Pat. (%)	Conc. SM 20 (mg/l)	Conc. SH 0,5 (mg/l)	Conc. SC 10 (µg/l)	Conc. SC 5 (µg/l)	Conc. SC 3 (µg/l)	Conc. SC 2 (µg/l)	Conc. SC 1 (µg/l)	Conc. SC 0,5 (µg/l)	Conc. SC 0,25 (µg/l)
Tetracloroetano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Tetraclorometano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Tolueno	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Tribromometano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,1,1-Tricloroetano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
1,1,2-Tricloroetano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Tricloroetano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25
Triclorometano	2000	100,0	20,000	0,500	10,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25

Tabla 56.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los VOC's.

Conc. Concentración; Pat. Patrón; SM. Solución Madre; SH. Solución Hija; SC. Solución Calibración.

5.2.2. Cuantificación de analitos: metales pesados.

Los metales pesados se cuantificaron por calibración externa, para ello se procedió a fabricar un agua de mar artificial que estuviera exenta de metales pesados, esta agua artificial sería nuestra matriz, y con ella vamos a realizar la calibración, de esta manera las sustancias que componen la matriz quedarán incluidas dentro de la calibración y podremos minimizar las interferencias.

Para la preparación del agua de mar artificial se utilizaron reactivos de alta pureza que nos garanticen la ausencia de metales pesados; así pues la composición del agua de mar artificial se consigue mediante 24.0g de NaCl, 10.7g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 9.1g de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ y 1.0g de $CaCl_2$ en un litro de agua destilada. Tras su preparación procedemos a realizar un análisis de metales de la misma frente a un calibrado de metales en agua destilada, de esta manera aseguramos que no obtenemos señal alguna y en consecuencia que nuestra agua de mar esta libre de metales pesados.

Hay que mencionar que debido al gran número de sales que tiene disueltos el agua de mar, se diluyeron diez veces las muestras y en consecuencia la matriz del agua de mar, ya que tal presencia de sales formaba una nube muy densa en la etapa de la atomización que producía una interferencia. Además la duración del tubo de grafito se reducía ya que éste se resentía.

Así pues, crearemos una solución madre, SM, de 1 mg/l de cada metal en agua destilada, y de esta disolución prepararemos la solución de calibración, SC, característica de cada metal (ver tabla 57) a la cual le añadiremos la matriz agua de mar artificial diluida diez veces. Todas las disoluciones se prepararon en medio ácido por adición de HNO_3 de calidad suprapur para evitar precipitaciones. Los diferentes puntos de la recta de calibrado los preparó el autosampler, ya que dispone de un autodiluidor que va a generar diferentes concentraciones tomando diferentes volúmenes del blanco (agua de mar

artificial) y la solución de calibración resultando los puntos con la concentración que se pueden ver en la tabla 57.

Metal	Conc. S.M.	Conc S.C.	Concentraciones Recta Calibrado (µg/l)				
Al	1 mg/l	25.0 µg/l	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
As	1 mg/l	25.0 µg/l	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
Cd	1 mg/l	3.0 µg/l	0.8	1.4	2.0	2.6	3.0
Cr	1 mg/l	20.0 µg/l	2.0	6.0	12.0	16.0	20.0
Cu	1 mg/l	60.0 µg/l	10.0	20.0	30.0	50.0	60.0
Fe	1 mg/l	20.0 µg/l	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0
Mn	1 mg/l	8.0 µg/l	2.0	3.2	4.0	6.0	8.0
Ni	1 mg/l	50.0 µg/l	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
Pb	1 mg/l	50.0 µg/l	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
Sn	1 mg/l	50.0 µg/l	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
V	1 mg/l	200.0 µg/l	50.0	100.0	120.0	150.0	200.0
Zn	1 mg/l	8.0 µg/l	2.0	4.0	5.0	6.0	8.0

Tabla 57. Concentraciones de las rectas de calibración de los metales pesados. Conc. Concentración; S.M. Solución Madre; S.C. Solución de Calibración

A la tabla 57, le faltan los metales Hg, Se y Sb, los cuales no se hacen por dilución automática, sino que se preparan manualmente. En estos casos la concentración de la SM también es 1mg/l, y las de las rectas de calibrado se pueden ver en la tabla 58.

Metal	Conc. S.M.	Concentraciones Recta Calibrado (µg/l)				
Hg	1 mg/l	1.0	2.0	4.0	6.0	-
Se	1 mg/l	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
Sb	1 mg/l	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0

Tabla 58. Concentraciones de las rectas de calibración de los metales pesados. Conc. Concentración; S.M. Solución Madre

5.3. Validación.

Se define la validación analítica como el trabajo experimental encaminado a obtener pruebas documentadas de que un método analítico proporciona consistentemente la información requerida al uso al que se destina. Los criterios de validación se deben relacionar con las especificaciones a examinar, por lo que el método deberá poseer la característica básica necesaria para discriminar de forma segura la información analítica de interés.

Hoy en día los laboratorios deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad y propósito perseguido ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que estos datos proporcionan. La validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables [105].

La validación de un método analítico es necesaria porque:

- Proporciona un alto grado de confianza, seguridad en el método analítico y en la calidad de los resultados.
- Permite un conocimiento profundo del método, así como de sus características de funcionamiento. Este conocimiento y seguridad en el método analítico que ha sido validado se traduce en: disminución del número de fallos y repeticiones, con el consiguiente ahorro de los costos asociados, y consecuentemente cumplir con los plazos previstos del análisis.

La validación debe contemplar parámetros como selectividad, linealidad, precisión, reproducibilidad, exactitud, rango de trabajo, límite de detección y cuantificación.

La selectividad es la capacidad del método de evaluar únicamente el analito en presencia de los componentes que puedan estar presentes como impurezas, matriz, productos de la degradación,...

La linealidad de un método analítico es su capacidad para demostrar que los resultados de la prueba son directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un rango dado.

La precisión de un método analítico es el grado de concordancia de de los resultados de la prueba, cuando el método se aplica repetidamente a una muestra homogénea.

La reproducibilidad se refiere al uso de procedimiento analítico de en diferentes días, diferentes analistas, diferentes equipos y diferentes laboratorios si es posible.

La exactitud de un método analítico, es la proximidad entre los resultados obtenidos por ese método y el valor real; y debe establecerse a lo largo de todo el rango.

La rango de un método analítico, es el intervalo entre el nivel superior e inferior, en el que se ha demostrado un nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad del método descrito.

El límite de detección es la cantidad más baja de analito que pueda detectarse, sin embargo, el límite de cuantificación es la cantidad menor de analito que es capaz de determinarse con precisión y exactitud aceptable. Esto hace que los límites de detección no nos supongan credibilidad o fiabilidad.

En todos los casos, tanto metales como contaminantes orgánicos, tomaremos los criterios de aceptación y rechazo que nos indica el RD140/2003, los cuales son bastantes restrictivos ya que este Real Decreto es el de aguas de consumo

humano y en la presente tesis esta dedicada a agua de mar, la cual es una matriz más compleja lo que implicaría un mayor margen en los criterios de aceptación y rechazo a la hora de realizar una validación, sin embargo no vamos a ampliar el margen y nos vamos a plantear estos criterios como nuestro reto.

Parámetros	Pesticidas	PAH's	PCB's	Fenoles	VOC's	Metales
Selectividad ⁽¹⁾	800	800	800	800	800	λ
Linealidad	> 0.99	> 0.99	> 0.99	> 0.99	> 0.99	> 0.99
Precisión	25%	25%	25%	25%	25%	10% ⁽²⁾
Reproducibilidad	25%	25%	25%	25%	25%	10%
Exactitud	75-125%	75-125%	75-125%	75-125%	75-125%	90-110% ⁽³⁾
Rango	El correspondiente entre el límite de cuantificación y el último punto válido de la recta de calibrado					

Tabla 60.- Criterios de aceptación y rechazo de la validación.

(1) El parámetro de selectividad en los contaminantes orgánicos es una medida de la similitud entre el espectro de masas de referencia y el espectro de masas obtenido. Dicha medida se expresa en tanto por mil. En el caso de los metales se seleccionara la longitud de onda mediante monocromador.

(2) En el caso del antimonio el porcentaje de precisión establecido por el RD140/2003 es de un 25%.

(3) En el caso del mercurio el rango es 80-120% y para el antimonio 75-125% según el RD140/2003.

En la tabla 60 se muestran los criterios de aceptación y rechazo, no obstante a continuación se mostraran los resultados de todas las validaciones realizadas.

Validación Pesticidas Organoclorados en Aguas de Mar - Requisitos 0,030 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Aldrín	0,030	0,030	0,030	0,030	0,022	0,037	102,5	SÍ	5,0	9,2	SÍ	5	SÍ
4,4'-DDD	0,036	0,037	0,029	0,037	0,022	0,037	124,1	SÍ	4,4	7,2	SÍ	4	SÍ
4,4'-DDE	0,030	0,029	0,030	0,030	0,022	0,037	100,5	SÍ	3,3	6,6	SÍ	3	SÍ
4,4'-DDT	0,034	0,034	0,030	0,034	0,022	0,037	114,9	SÍ	5,6	7,3	SÍ	4	SÍ
Dieldrín	0,032	0,034	0,029	0,033	0,022	0,037	113,5	SÍ	6,0	5,6	SÍ	4	SÍ
Endosulfan-Alpha	0,032	0,031	0,029	0,032	0,022	0,036	109,3	SÍ	11,7	15,7	SÍ	9	SÍ
Endosulfan-Beta	0,036	0,035	0,029	0,036	0,022	0,037	121,4	SÍ	5,9	7,9	SÍ	5	SÍ
Endosulfan-Sulfate	0,038	0,039	0,029	0,038	0,022	0,037	131,3	NO	6,0	6,3	SÍ	4	SÍ
Endrín	0,042	0,049	0,030	0,046	0,022	0,037	153,9	NO	4,9	13,7	SÍ	6	SÍ
HCH-Alpha	0,028	0,027	0,029	0,028	0,022	0,037	95,0	SÍ	8,5	9,5	SÍ	6	SÍ
HCH-Beta	0,030	0,031	0,029	0,031	0,022	0,037	105,4	SÍ	6,8	8,0	SÍ	5	SÍ
HCH-Gamma	0,029	0,029	0,030	0,029	0,022	0,037	96,5	SÍ	8,4	6,9	SÍ	5	SÍ
HCH-delta	0,034	0,033	0,029	0,034	0,022	0,036	117,4	SÍ	6,7	6,2	SÍ	4	SÍ
Heptachlor	0,039	0,039	0,030	0,039	0,022	0,037	130,3	NO	6,0	2,1	SÍ	3	SÍ
Heptachlor-endo-epoxido	0,031	0,031	0,028	0,031	0,021	0,035	108,9	SÍ	4,2	7,5	SÍ	4	SÍ
Methoxychlor	0,073	0,075	0,030	0,074	0,022	0,037	250,4	NO	4,9	7,5	SÍ	4	SÍ
Benfuracarb	0,138	0,157	0,042	0,147	0,032	0,053	346,9	NO	5,6	7,9	SÍ	4	SÍ
Cadusafos	0,033	0,033	0,028	0,033	0,021	0,035	118,6	SÍ	8,4	9,8	SÍ	6	SÍ
Carbofuran	0,030	0,032	0,027	0,031	0,020	0,034	115,8	SÍ	2,8	1,7	SÍ	1	SÍ
Ethoprophos	0,035	0,036	0,036	0,036	0,027	0,045	98,6	SÍ	5,1	8,1	SÍ	4	SÍ
Fenamiphos	0,134	0,175	0,030	0,155	0,022	0,037	519,7	NO	21,6	35,7	NO	19	SÍ
Propyzamide	0,035	0,038	0,030	0,037	0,023	0,038	121,8	SÍ	3,2	9,5	SÍ	4	SÍ
Linuron	0,026	0,026	0,030	0,026	0,023	0,038	85,7	SÍ	5,7	6,1	SÍ	4	SÍ

Tabla 61.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organoclorados en el nivel de 0.030 µg/L.

Validación Pesticidas Organoclorados en Agua en Mar - Requisitos 0,200 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Aldrín	0,161	0,172	0,197	0,166	0,148	0,246	84,5	SÍ	7,7	9,8	SÍ	6	SÍ
4,4'-DDD	0,219	0,219	0,196	0,219	0,147	0,245	111,8	SÍ	10,8	9,0	SÍ	7	SÍ
4,4'-DDE	0,203	0,188	0,197	0,195	0,148	0,246	99,2	SÍ	12,8	8,0	SÍ	7	SÍ
4,4'-DDT	0,233	0,223	0,199	0,228	0,149	0,249	114,6	SÍ	8,7	7,3	SÍ	5	SÍ
Dieldrín	0,217	0,216	0,195	0,217	0,146	0,244	111,0	SÍ	7,1	6,6	SÍ	5	SÍ
Endosulfan-Alpha	0,203	0,206	0,194	0,204	0,146	0,243	105,4	SÍ	10,4	9,9	SÍ	7	SÍ
Endosulfan-Beta	0,203	0,199	0,196	0,201	0,147	0,245	102,6	SÍ	10,4	13,0	SÍ	8	SÍ
Endosulfan-Sulfate	0,215	0,211	0,195	0,213	0,146	0,244	109,2	SÍ	9,8	8,9	SÍ	6	SÍ
Endrín	0,291	0,284	0,198	0,287	0,149	0,248	145,1	NO	21,8	12,7	SÍ	12	SÍ
HCH-Alpha	0,168	0,167	0,195	0,167	0,146	0,244	85,8	SÍ	11,1	9,6	SÍ	7	SÍ
HCH-Beta	0,224	0,214	0,195	0,219	0,147	0,244	112,1	SÍ	11,3	9,1	SÍ	7	SÍ
HCH-Gamma	0,184	0,193	0,199	0,188	0,149	0,249	94,6	SÍ	11,0	13,1	SÍ	8	SÍ
HCH-delta	0,213	0,218	0,192	0,215	0,144	0,240	112,1	SÍ	10,6	11,3	SÍ	7	SÍ
Heptachlor	0,270	0,294	0,199	0,282	0,149	0,249	141,8	NO	14,2	15,6	SÍ	10	SÍ
Heptachlor-endo-epoxido	0,197	0,203	0,188	0,200	0,141	0,235	106,5	SÍ	8,7	10,2	SÍ	6	SÍ
Methoxychlor	0,338	0,311	0,197	0,325	0,148	0,246	164,9	NO	10,1	6,3	SÍ	5	SÍ
Benfuracarb	0,631	0,621	0,283	0,626	0,212	0,354	221,0	NO	16,7	13,6	SÍ	10	SÍ
Cadusafos	0,221	0,232	0,185	0,226	0,139	0,231	122,3	SÍ	24,7	17,6	SÍ	14	SÍ
Carbofuran	0,261	0,332	0,179	0,296	0,134	0,224	165,4	NO	28,9	29,6	NO	20	SÍ
Ethoprophos	0,329	0,365	0,240	0,347	0,180	0,300	144,7	NO	27,0	27,2	NO	18	SÍ
Fenamiphos	0,489	0,289	0,198	0,389	0,149	0,248	196,0	NO	58,0	26,5	NO	28	SÍ
Propyzamide	0,221	0,230	0,202	0,225	0,151	0,252	111,6	SÍ	5,9	7,8	SÍ	5	SÍ
Linuron	0,130	0,124	0,201	0,127	0,151	0,252	63,1	NO	23,5	17,8	SÍ	14	SÍ

Tabla 62.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organoclorados en el nivel de 0.200 µg/L.

Validación de Pesticidas Organoclorados en Agua de MAR - Repetibilidad de 0,030 µg/L												
Analito	Re 0,030	C.V. (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior		
Aldrín	0,032	0,028	0,03	0,031	0,031	5,0	0,030	0,030	0,022	0,037	102,9	Sí
4,4'-DDD	0,038	0,035	0,034	0,037	0,036	4,4	0,029	0,036	0,022	0,037	122,4	Sí
4,4'-DDE	0,031	0,03	0,029	0,029	0,031	3,3	0,030	0,030	0,022	0,037	101,5	Sí
4,4'-DDT	0,031	0,035	0,036	0,034	0,035	5,6	0,030	0,034	0,022	0,037	114,6	Sí
Dieldrín	0,033	0,035	0,032	0,03	0,031	6,0	0,029	0,032	0,022	0,037	110,1	Sí
Endosulfan-Alpha	0,032	0,026	0,033	0,034	0,036	11,7	0,029	0,032	0,022	0,036	110,7	Sí
Endosulfan-Beta	0,035	0,036	0,038	0,038	0,033	5,9	0,029	0,036	0,022	0,037	122,4	Sí
Endosulfan-Sulfate	0,037	0,035	0,041	0,039	0,037	6,0	0,029	0,038	0,022	0,037	129,2	No
Endrín	0,042	0,044	0,045	0,041	0,04	4,9	0,030	0,042	0,022	0,037	142,8	No
HCH-Alpha	0,03	0,025	0,029	0,027	0,031	8,5	0,029	0,028	0,022	0,037	97,1	Sí
HCH-Beta	0,028	0,032	0,033	0,029	0,03	6,8	0,029	0,030	0,022	0,037	103,7	Sí
HCH-Gamma	0,027	0,026	0,03	0,028	0,032	8,4	0,030	0,029	0,022	0,037	95,8	Sí
HCH-delta	0,033	0,034	0,038	0,032	0,034	6,7	0,029	0,034	0,022	0,036	118,8	Sí
Heptachlor	0,041	0,037	0,036	0,041	0,038	6,0	0,030	0,039	0,022	0,037	129,3	No
Heptachlor-endo-epoxido	0,032	0,031	0,029	0,03	0,032	4,2	0,028	0,031	0,021	0,035	109,2	Sí
Methoxychlor	0,074	0,068	0,073	0,074	0,078	4,9	0,030	0,073	0,022	0,037	248,4	No
Benfuracarb	0,125	0,142	0,145	0,14	0,139	5,6	0,042	0,138	0,032	0,053	325,3	No
Cadusafos	0,032	0,034	0,029	0,036	0,035	8,4	0,028	0,033	0,021	0,035	119,6	Sí
Carbofuran	0,03	0,031	0,029	0,029	0,03	2,8	0,027	0,030	0,020	0,034	110,9	Sí
Ethoprophos	0,033	0,036	0,035	0,038	0,035	5,1	0,036	0,035	0,027	0,045	98,4	Sí
Fenamiphos	0,124	0,132	0,138	0,098	0,178	21,6	0,030	0,134	0,022	0,037	450,2	No
Propyzamide	0,037	0,034	0,036	0,035	0,035	3,2	0,030	0,035	0,023	0,038	116,9	Sí
Linuron	0,025	0,026	0,026	0,028	0,024	5,7	0,030	0,026	0,023	0,038	85,4	Sí

Tabla 63.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organoclorados en el nivel de 0.030 µg/L.

Validación de Pesticidas Organoclorados en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,030 µg/L												
Analito	Re 0,030	C.V. (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior	(%)	Criterio
Aldrín	0,033	0,031	0,032	0,029	0,026	9,2	0,030	0,030	0,022	0,037	102,2	Sí
4,4'-DDD	0,041	0,036	0,038	0,036	0,034	7,2	0,029	0,037	0,022	0,037	125,9	No
4,4'-DDE	0,032	0,03	0,03	0,028	0,027	6,6	0,030	0,029	0,022	0,037	99,5	Sí
4,4'-DDT	0,035	0,038	0,034	0,034	0,031	7,3	0,030	0,034	0,022	0,037	115,2	Sí
Dieldrin	0,035	0,034	0,037	0,032	0,033	5,6	0,029	0,034	0,022	0,037	116,9	Sí
Endosulfan-Alpha	0,029	0,033	0,036	0,035	0,024	15,7	0,029	0,031	0,022	0,036	107,9	Sí
Endosulfan-Beta	0,034	0,04	0,034	0,033	0,036	7,9	0,029	0,035	0,022	0,037	120,4	Sí
Endosulfan-Sulfate	0,039	0,041	0,041	0,039	0,035	6,3	0,029	0,039	0,022	0,037	133,3	No
Endrin	0,049	0,052	0,058	0,046	0,04	13,7	0,030	0,049	0,022	0,037	165,0	No
HCH-Alpha	0,025	0,03	0,029	0,028	0,024	9,5	0,029	0,027	0,022	0,037	93,0	Sí
HCH-Beta	0,03	0,035	0,033	0,03	0,029	8,0	0,029	0,031	0,022	0,037	107,1	Sí
HCH-Gamma	0,028	0,03	0,031	0,03	0,026	6,9	0,030	0,029	0,022	0,037	97,2	Sí
HCH-Delta	0,034	0,035	0,035	0,033	0,03	6,2	0,029	0,033	0,022	0,036	116,0	Sí
Heptachlor	0,04	0,039	0,038	0,039	0,04	2,1	0,030	0,039	0,022	0,037	131,3	No
Heptachlor-endo-epoxido	0,03	0,033	0,031	0,032	0,027	7,5	0,028	0,031	0,021	0,035	108,5	Sí
Methoxychlor	0,081	0,076	0,078	0,071	0,067	7,5	0,030	0,075	0,022	0,037	252,5	No
Benfuracarb	0,141	0,171	0,154	0,167	0,15	7,9	0,042	0,157	0,032	0,053	368,6	No
Cadusafos	0,031	0,033	0,038	0,031	0,03	9,8	0,028	0,033	0,021	0,035	117,5	Sí
Carbofuran	0,033	0,032	0,033	0,032	0,032	1,7	0,027	0,032	0,020	0,034	120,6	Sí
Ethoprophos	0,038	0,032	0,037	0,038	0,033	8,1	0,036	0,036	0,027	0,045	98,9	Sí
Fenamiphos	0,228	0,24	0,186	0,127	0,096	35,7	0,030	0,175	0,022	0,037	589,2	No
Propyzamide	0,044	0,037	0,039	0,038	0,034	9,5	0,030	0,038	0,023	0,038	126,8	No
Linuron	0,028	0,026	0,024	0,025	0,027	6,1	0,030	0,026	0,023	0,038	86,1	Sí

Tabla 64.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de pesticidas organoclorados en el nivel de 0.200 µg/L.

Validación de Pesticidas Organoclorados en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,200 µg/L												
Analito	Re 0,200	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior		
Aldrín	0,143	0,155	0,168	0,175	0,163	7,7	0,197	0,161	0,148	0,246	81,6	Sí
4,4'-DDD	0,186	0,203	0,232	0,24	0,236	10,8	0,196	0,219	0,147	0,245	111,9	Sí
4,4'-DDE	0,162	0,196	0,221	0,228	0,209	12,8	0,197	0,203	0,148	0,246	103,1	Sí
4,4'-DDT	0,214	0,227	0,223	0,267	0,233	8,7	0,199	0,233	0,149	0,249	117,0	Sí
Dieldrín	0,194	0,218	0,232	0,23	0,212	7,1	0,195	0,217	0,146	0,244	111,4	Sí
Endosulfan-Alpha	0,175	0,194	0,232	0,202	0,211	10,4	0,194	0,203	0,146	0,243	104,5	Sí
Endosulfan-Beta	0,173	0,196	0,204	0,23	0,213	10,4	0,196	0,203	0,147	0,245	103,7	Sí
Endosulfan-Sulfate	0,181	0,214	0,222	0,238	0,221	9,8	0,195	0,215	0,146	0,244	110,4	Sí
Endrín	0,249	0,26	0,229	0,373	0,344	21,8	0,198	0,291	0,149	0,248	147,0	No
HCH-Alpha	0,141	0,156	0,181	0,184	0,178	11,1	0,195	0,168	0,146	0,244	86,2	Sí
HCH-Beta	0,181	0,223	0,234	0,241	0,242	11,3	0,195	0,224	0,147	0,244	114,7	Sí
HCH-Gamma	0,151	0,178	0,192	0,197	0,201	11,0	0,199	0,184	0,149	0,249	92,4	Sí
HCH-Delta	0,176	0,209	0,224	0,235	0,22	10,6	0,192	0,213	0,144	0,240	110,8	Sí
Heptachlor	0,219	0,246	0,283	0,283	0,319	14,2	0,199	0,270	0,149	0,249	135,7	No
Heptachlor-endo-epoxido	0,17	0,191	0,212	0,208	0,205	8,7	0,188	0,197	0,141	0,235	104,9	Sí
Methoxychlor	0,284	0,331	0,357	0,373	0,347	10,1	0,197	0,338	0,148	0,246	171,8	No
Benfuracarb	0,475	0,568	0,715	0,694	0,701	16,7	0,283	0,631	0,212	0,354	222,6	No
Cadusafos	0,166	0,23	0,259	0,164	0,285	24,7	0,185	0,221	0,139	0,231	119,4	Sí
Carbofuran	0,164	0,197	0,305	0,301	0,336	28,9	0,179	0,261	0,134	0,224	145,5	No
Ethoprophos	0,193	0,297	0,35	0,422	0,382	27,0	0,240	0,329	0,180	0,300	137,0	No
Fenamiphos	0,309	0,23	0,78	0,311	0,815	58,0	0,198	0,489	0,149	0,248	246,4	No
Propyzamide	0,201	0,217	0,232	0,233	0,223	5,9	0,202	0,221	0,151	0,252	109,5	Sí
Linuron	0,085	0,113	0,145	0,157	0,152	23,5	0,201	0,130	0,151	0,252	64,7	No

Tabla 65.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organoclorados en el nivel de 0.200 µg/L.

Validación de Pesticidas Organoclorados en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,200 µg/L												
Analito	Re 0,200	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior		
Aldrín	0,143	0,174	0,184	0,184	0,175	9,8	0,197	0,172	0,148	0,246	87,3	Sí
4,4'-DDD	0,186	0,229	0,228	0,235	0,216	9,0	0,196	0,219	0,147	0,245	111,6	Sí
4,4'-DDE	0,162	0,19	0,196	0,2	0,19	8,0	0,197	0,188	0,148	0,246	95,2	Sí
4,4'-DDT	0,214	0,232	0,199	0,239	0,232	7,3	0,199	0,223	0,149	0,249	112,2	Sí
Dieldrín	0,194	0,218	0,233	0,221	0,213	6,6	0,195	0,216	0,146	0,244	110,7	Sí
Endosulfan-Alpha	0,175	0,203	0,229	0,219	0,204	9,9	0,194	0,206	0,146	0,243	106,2	Sí
Endosulfan-Beta	0,173	0,2	0,223	0,226	0,173	13,0	0,196	0,199	0,147	0,245	101,5	Sí
Endosulfan-Sulfate	0,181	0,229	0,206	0,223	0,215	8,9	0,195	0,211	0,146	0,244	108,1	Sí
Endrín	0,249	0,314	0,322	0,289	0,244	12,7	0,198	0,284	0,149	0,248	143,2	No
HCH-Alpha	0,141	0,174	0,184	0,17	0,165	9,6	0,195	0,167	0,146	0,244	85,5	Sí
HCH-Beta	0,181	0,218	0,229	0,227	0,214	9,1	0,195	0,214	0,147	0,244	109,4	Sí
HCH-Gamma	0,151	0,202	0,219	0,196	0,196	13,1	0,199	0,193	0,149	0,249	96,9	Sí
HCH-Delta	0,176	0,231	0,236	0,23	0,216	11,3	0,192	0,218	0,144	0,240	113,4	Sí
Heptachlor	0,219	0,3	0,342	0,315	0,295	15,6	0,199	0,294	0,149	0,249	147,8	No
Heptachlor-endo-epoxido	0,17	0,209	0,223	0,216	0,198	10,2	0,188	0,203	0,141	0,235	108,1	Sí
Methoxychlor	0,284	0,331	0,325	0,318	0,299	6,3	0,197	0,311	0,148	0,246	158,1	No
Benfuracarb	0,475	0,619	0,666	0,673	0,673	13,6	0,283	0,621	0,212	0,354	219,3	No
Cadusafos	0,166	0,221	0,258	0,245	0,268	17,6	0,185	0,232	0,139	0,231	125,2	No
Carbofuran	0,164	0,376	0,402	0,392	0,325	29,6	0,179	0,332	0,134	0,224	185,3	No
Ethoprophos	0,193	0,406	0,432	0,427	0,369	27,2	0,240	0,365	0,180	0,300	152,3	No
Fenamiphos	0,309	0,258	0,298	0,185	0,395	26,5	0,198	0,289	0,149	0,248	145,6	No
Propyzamide	0,201	0,235	0,235	0,25	0,227	7,8	0,202	0,230	0,151	0,252	113,7	Sí
Linuron	0,085	0,135	0,138	0,134	0,126	17,8	0,201	0,124	0,151	0,252	61,4	No

Tabla 66.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de pesticidas organoclorados en el nivel de 0.200 µg/L.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de Pesticidas Organoclorados en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coefficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Satisfactoria
Aldrin	0,020	0,985	300,2264	-837,6169		0,9991	0,030	SI
4,4'-DDD	0,020	0,980	1773,5414	-19160		0,9953	0,029	SI
4,4'-DDE	0,020	0,985	1346,9197	-2541,1416		0,9987	0,030	SI
4,4'-DDT	0,020	0,995	627,0222	-7252,2412		0,9978	0,030	SI
Dieldrin	0,020	0,975	124,295	-840,1756		0,9981	0,029	SI
Endosulfan-Alpha	0,019	0,970	89,3893	-517,0486		0,9979	0,029	SI
Endosulfan-Beta	0,020	0,980	88,0238	-804,7794		0,9958	0,029	SI
Endosulfan-Sulfate	0,020	0,975	244,7979	-2715,9492		0,9964	0,029	NO
Endrín	0,020	0,990	167,5114	-1685,8269		0,9941	0,030	NO
HCH-Alpha	0,020	0,975	686,0521	-1540,6587		0,9998	0,029	SI
HCH-Beta	0,020	0,977	978,5896	-699,454		0,9999	0,029	SI
HCH-Gamma	0,020	0,995	699,1945	-1038,0056		0,9999	0,030	SI
HCH-delta	0,019	0,960	934,1211	-3832,3774		0,9997	0,029	SI
Heptachlor	0,020	0,995	272,5348	-2745,6052		0,9926	0,030	NO
Heptachlor-endo-epoxido	0,019	0,940	88,796	-447,7155		0,9987	0,028	SI
Methoxychlor	0,020	0,985	629,637	-11349		0,9991	0,030	NO
Benfuracarb	0,028	1,416	0,2344	-6,1804	961,5811	0,9993	0,042	NO
Cadusafos	0,019	0,925	32,5577	-381,8449		0,9923	0,028	SI
Carbofuran	0,018	0,896	202,6934	-1129,672		0,9974	0,027	NO
Ethoprophos	0,024	1,200	74,7014	-643,0628		0,9976	0,036	NO
Fenamiphos	0,020	0,992	0,0911	23,1026	28,0168	0,9997	0,030	SI
Propyzamide	0,020	1,010	227,5241	-805,9106		0,9998	0,030	SI
Linuron	0,020	1,007	146,3197	-264,8924		0,9997	0,030	NO

Tabla 67.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de pesticidas organoclorados en agua de mar.

Validación Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar - Requisitos 0,020 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Azinphos Ethyl	0,024	0,022	0,020	0,023	0,015	0,025	115,2	SÍ	8,3	11,1	SÍ	6	SÍ
Azinphos Methyl	0,023	0,018	0,020	0,020	0,015	0,024	104,0	SÍ	11,1	58,3	NO	23	SÍ
Bromophos Ethyl	0,016	0,017	0,020	0,016	0,015	0,025	82,5	SÍ	13,0	10,1	SÍ	8	SÍ
Bromophos Methyl	0,019	0,020	0,020	0,020	0,015	0,025	98,6	SÍ	6,8	6,5	SÍ	4	SÍ
Carbophenothion	0,029	0,032	0,019	0,031	0,014	0,024	158,9	NO	26,5	22,0	NO	16	SÍ
Clorfenvinphos	0,013	0,013	0,019	0,013	0,014	0,024	67,7	NO	12,0	12,2	SÍ	8	SÍ
Chlorpyrifos	0,013	0,015	0,020	0,014	0,015	0,025	69,8	NO	9,9	11,5	SÍ	7	SÍ
Chlorpyrifos Methyl	0,013	0,013	0,020	0,013	0,015	0,025	66,3	NO	14,6	12,4	SÍ	9	SÍ
Diazinon	0,019	0,019	0,019	0,019	0,014	0,024	100,5	SÍ	11,8	13,0	SÍ	8	SÍ
Dichlofenthion	0,016	0,016	0,019	0,016	0,014	0,024	82,3	SÍ	10,7	7,7	SÍ	6	SÍ
Dichlorvos	0,000	0,000	0,019	0,000	0,015	0,024	0,0	NO	-	-	NO	-	NO
Ethion	0,014	0,015	0,019	0,014	0,014	0,024	76,1	SÍ	10,7	11,1	SÍ	7	SÍ
Etrimfos	0,007	0,007	0,008	0,007	0,006	0,010	87,8	SÍ	14,3	12,1	SÍ	9	SÍ
Fenchlorphos	0,018	0,019	0,020	0,018	0,015	0,025	91,6	SÍ	8,6	9,0	SÍ	6	SÍ
Fonofos	0,011	0,009	0,019	0,010	0,014	0,024	54,3	NO	31,4	23,6	NO	18	SÍ
Malathion	0,016	0,019	0,020	0,017	0,015	0,025	85,9	SÍ	61,3	60,3	NO	41	SÍ
Methacrifos	0,009	0,010	0,019	0,009	0,014	0,024	48,7	NO	17,6	18,9	SÍ	12	SÍ
Methidathion	0,015	0,017	0,019	0,016	0,015	0,024	82,0	SÍ	12,4	12,6	SÍ	8	SÍ
Pirimiphos Ethyl	0,017	0,018	0,020	0,018	0,015	0,025	90,6	SÍ	6,4	8,2	SÍ	5	SÍ
Pirimiphos Methyl	0,015	0,016	0,020	0,016	0,015	0,025	79,1	SÍ	14,9	14,1	SÍ	10	SÍ
Propetamphos	0,011	0,011	0,019	0,011	0,014	0,024	56,3	NO	14,3	15,2	SÍ	10	SÍ
Sulfotep	0,011	0,010	0,019	0,010	0,015	0,024	52,1	NO	23,0	17,4	SÍ	13	SÍ
Tetrachlorvinphos	0,022	0,020	0,020	0,021	0,015	0,025	105,5	SÍ	3,2	7,9	SÍ	4	SÍ

Tabla 68.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organofosforados mediante inyección líquida en el nivel de 0.020 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje. Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar - Requisitos 0,040 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Azinphos Ethyl	0,035	0,032	0,040	0,033	0,030	0,050	83,8	SÍ	8,5	15,3	SÍ	8	SÍ
Azinphos Methyl	0,033	0,024	0,039	0,029	0,029	0,049	73,3	NO	11,5	56,5	NO	23	SÍ
Bromophos Ethyl	0,034	0,032	0,039	0,033	0,029	0,049	84,5	SÍ	7,0	13,4	SÍ	7	SÍ
Bromophos Methyl	0,035	0,034	0,040	0,034	0,030	0,050	85,8	SÍ	5,3	12,0	SÍ	6	SÍ
Carbophenothion	0,043	0,039	0,038	0,041	0,029	0,048	106,0	SÍ	14,1	16,8	SÍ	10	SÍ
Clorfenvinphos	0,026	0,024	0,038	0,025	0,028	0,047	65,1	NO	3,5	9,8	SÍ	4	SÍ
Chlorpyrifos	0,032	0,031	0,040	0,031	0,030	0,050	78,6	SÍ	7,3	11,2	SÍ	6	SÍ
Chlorpyrifos Methyl	0,030	0,028	0,040	0,029	0,030	0,050	72,9	NO	7,1	14,1	SÍ	5	SÍ
Diazinon	0,036	0,034	0,038	0,035	0,028	0,047	93,9	SÍ	7,9	13,4	SÍ	7	SÍ
Dichlofenthion	0,030	0,031	0,038	0,031	0,029	0,048	79,9	SÍ	11,5	12,7	SÍ	8	SÍ
Dichlorvos	0,000	0,000	0,039	0,000	0,029	0,049	-	NO	-	-	NO	-	NO
Ethion	0,031	0,029	0,038	0,030	0,028	0,047	79,5	SÍ	8,4	14,8	SÍ	8	SÍ
Etrimfos	0,014	0,013	0,016	0,014	0,012	0,021	82,3	SÍ	8,7	12,2	SÍ	7	SÍ
Fenchlorphos	0,035	0,032	0,040	0,034	0,030	0,049	84,8	SÍ	6,7	12,5	SÍ	6	SÍ
Fonofos	0,023	0,019	0,038	0,021	0,028	0,047	55,3	NO	27,2	29,8	NO	19	SÍ
Malathion	0,035	0,030	0,040	0,033	0,030	0,050	81,9	SÍ	8,6	26,5	SÍ	12	SÍ
Methacrifos	0,021	0,018	0,038	0,019	0,029	0,048	50,3	NO	12,9	15,9	SÍ	10	SÍ
Methidathion	0,028	0,025	0,039	0,027	0,029	0,049	68,3	NO	7,7	12,2	SÍ	7	SÍ
Pirimiphos Ethyl	0,035	0,033	0,039	0,034	0,029	0,049	86,3	SÍ	7,6	13,1	SÍ	7	SÍ
Pirimiphos Methyl	0,035	0,032	0,040	0,034	0,030	0,050	83,8	SÍ	7,5	12,3	SÍ	7	SÍ
Propetamphos	0,025	0,022	0,038	0,024	0,029	0,048	62,6	NO	8,2	16,7	SÍ	8	SÍ
Sulfotep	0,024	0,021	0,039	0,023	0,029	0,049	58,0	NO	6,8	14,6	SÍ	4	SÍ
Tetrachlorvinphos	0,027	0,030	0,040	0,028	0,030	0,050	70,9	NO	22,5	15,1	SÍ	13	SÍ

Tabla 69.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organofosforados mediante inyección líquida en el nivel de 0.040 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje. Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar - Requisitos 0,200 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Azinphos Ethyl	0,135	0,165	0,198	0,150	0,149	0,248	75,8	SÍ	3,4	6,0	SÍ	3	SÍ
Azinphos Methyl	0,110	0,090	0,195	0,100	0,146	0,244	51,0	NO	7,5	21,5	SÍ	10	SÍ
Bromophos Ethyl	0,196	0,184	0,196	0,190	0,147	0,246	96,6	SÍ	7,0	11,1	SÍ	6	SÍ
Bromophos Methyl	0,178	0,166	0,200	0,172	0,150	0,250	86,1	SÍ	2,7	12,4	SÍ	5	SÍ
Carbophenothion	0,163	0,146	0,192	0,155	0,144	0,240	80,5	SÍ	16,5	19,5	SÍ	12	SÍ
Clorfenvinphos	0,155	0,131	0,189	0,143	0,142	0,236	75,8	SÍ	3,2	16,2	SÍ	6	SÍ
Chlorpyrifos	0,196	0,184	0,199	0,190	0,149	0,249	95,6	SÍ	5,7	13,9	SÍ	7	SÍ
Chlorpyrifos Methyl	0,189	0,169	0,199	0,179	0,149	0,249	89,9	SÍ	3,0	13,4	SÍ	5	SÍ
Diazinon	0,187	0,172	0,188	0,180	0,141	0,235	95,5	SÍ	3,9	16,3	SÍ	7	SÍ
Dichlofenthion	0,185	0,172	0,192	0,178	0,144	0,240	92,8	SÍ	2,9	11,3	SÍ	5	SÍ
Dichlorvos	0,071	0,047	0,194	0,059	0,146	0,243	30,3	NO	10,7	32,5	NO	14	SÍ
Ethion	0,182	0,165	0,188	0,174	0,141	0,235	92,3	SÍ	3,1	13,4	SÍ	6	SÍ
Etrimfos	0,079	0,072	0,082	0,075	0,062	0,103	91,6	SÍ	6,1	16,7	SÍ	8	SÍ
Fenclorphos	0,186	0,172	0,198	0,179	0,148	0,247	90,7	SÍ	1,9	13,1	SÍ	5	SÍ
Fonofos	0,155	0,131	0,188	0,143	0,141	0,235	76,0	SÍ	13,1	21,9	SÍ	12	SÍ
Malathion	0,093	0,078	0,199	0,086	0,149	0,249	43,1	NO	10,6	11,4	SÍ	7	SÍ
Methacrifos	0,132	0,113	0,191	0,123	0,143	0,239	64,2	NO	6,7	19,6	SÍ	9	SÍ
Methidathion	0,130	0,162	0,194	0,146	0,146	0,243	75,4	SÍ	8,0	5,7	SÍ	5	SÍ
Pirimiphos Ethyl	0,193	0,183	0,196	0,188	0,147	0,246	95,7	SÍ	7,1	14,5	SÍ	7	SÍ
Pirimiphos Methyl	0,202	0,186	0,200	0,194	0,150	0,250	97,0	SÍ	6,5	15,2	SÍ	7	SÍ
Propetamphos	0,163	0,137	0,190	0,150	0,143	0,238	78,8	SÍ	5,2	18,0	SÍ	8	SÍ
Sulfotep	0,149	0,142	0,194	0,146	0,146	0,243	75,1	SÍ	4,8	5,9	SÍ	4	SÍ
Tetrachlorvinphos	0,124	0,176	0,199	0,150	0,149	0,249	75,4	SÍ	10,4	5,0	SÍ	5	SÍ

Tabla 70.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organofosforados mediante inyección líquida en el nivel de 0.200 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje. Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación de Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,020 µg/L												
Analito	Re 0,020	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Azinphos Ethyl	0,021	0,025	0,026	0,025	0,023	8,3	0,020	0,024	0,015	0,025	121,2	Sí
Azinphos Methyl	0,024	0,025	0,019	0,024	0,021	11,1	0,020	0,023	0,015	0,024	115,8	Sí
Bromophos Ethyl	0,018	0,018	0,015	0,014	0,014	13,0	0,020	0,016	0,015	0,025	80,4	Sí
Bromophos Methyl	0,021	0,02	0,019	0,018	0,018	6,8	0,020	0,019	0,015	0,025	96,1	Sí
Carbophenothion	0,041	0,032	0,026	0,024	0,022	26,5	0,019	0,029	0,014	0,024	151,0	No
Clorfenvinphos	0,015	0,013	0,012	0,012	0,011	12,0	0,019	0,013	0,014	0,024	66,7	No
Chlorpyrifos	0,015	0,014	0,013	0,012	0,012	9,9	0,020	0,013	0,015	0,025	66,3	No
Chlorpyrifos Methyl	0,016	0,013	0,014	0,012	0,011	14,6	0,020	0,013	0,015	0,025	66,3	No
Diazinon	0,021	0,019	0,019	0,019	0,015	11,8	0,019	0,019	0,014	0,024	98,9	Sí
Dichlofenthion	0,018	0,016	0,016	0,014	0,014	10,7	0,019	0,016	0,014	0,024	81,3	Sí
Dichlorvos	0	0	0	0	0	-	0,019	0,000	0,015	0,024	0,0	No
Ethion	0,016	0,014	0,014	0,013	0,012	10,7	0,019	0,014	0,014	0,024	73,4	No
Etrimfos	0,008	0,008	0,007	0,006	0,006	14,3	0,008	0,007	0,006	0,010	85,4	Sí
Fenclorophos	0,02	0,018	0,017	0,017	0,016	8,6	0,020	0,018	0,015	0,025	89,1	Sí
Fonofos	0,015	0,014	0,01	0,012	0,006	31,4	0,019	0,011	0,014	0,024	60,6	No
Malathion	0	0,016	0,017	0,019	0,026	61,3	0,020	0,016	0,015	0,025	78,4	Sí
Methacrifos	0,009	0,01	0,011	0,007	0,008	17,6	0,019	0,009	0,014	0,024	47,1	No
Methidathion	0,017	0,016	0,013	0,013	0,014	12,4	0,019	0,015	0,015	0,024	75,3	Sí
Pirimiphos Ethyl	0,019	0,017	0,017	0,017	0,016	6,4	0,020	0,017	0,015	0,025	87,6	Sí
Pirimiphos Methyl	0,019	0,016	0,015	0,014	0,013	14,9	0,020	0,015	0,015	0,025	77,1	Sí
Propetamphos	0,013	0,011	0,01	0,01	0,009	14,3	0,019	0,011	0,014	0,024	55,8	No
Sulfotep	0,014	0,011	0,011	0,01	0,007	23,7	0,019	0,011	0,015	0,024	54,6	No
Tetrachlorvinphos	0,022	0,022	0,022	0,023	0,021	3,2	0,020	0,022	0,015	0,025	110,6	Sí

Tabla 71.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L. Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,020 µg/L												
Analito	Re 0,020	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
Azinphos Ethyl	0,019	0,024	0,023	0,023	0,019	11,1	0,020	0,022	0,015	0,025	109,1	Sí
Azinphos Methyl	0	0,023	0,021	0,027	0,019	58,3	0,020	0,018	0,015	0,024	92,2	Sí
Bromophos Ethyl	0,018	0,018	0,014	0,016	0,017	10,1	0,020	0,017	0,015	0,025	84,5	Sí
Bromophos Methyl	0,02	0,021	0,018	0,021	0,021	6,5	0,020	0,020	0,015	0,025	101,1	Sí
Carbophenothion	0,028	0,035	0,022	0,035	0,04	22,0	0,019	0,032	0,014	0,024	166,7	No
Clorfenvinphos	0,012	0,013	0,011	0,014	0,015	12,2	0,019	0,013	0,014	0,024	68,8	No
Chlorpyrifos	0,014	0,015	0,012	0,016	0,016	11,5	0,020	0,015	0,015	0,025	73,4	No
Chlorpyrifos Methyl	0,012	0,015	0,011	0,014	0,014	12,4	0,020	0,013	0,015	0,025	66,3	No
Diazinon	0,021	0,019	0,015	0,021	0,02	13,0	0,019	0,019	0,014	0,024	102,1	Sí
Dichlofenthion	0,016	0,017	0,014	0,017	0,016	7,7	0,019	0,016	0,014	0,024	83,3	Sí
Dichlorvos	0	0	0	0	0	-	0,019	0,000	0,015	0,024	0,0	No
Ethion	0,015	0,015	0,012	0,016	0,016	11,1	0,019	0,015	0,014	0,024	78,7	Sí
Etrimfos	0,007	0,008	0,006	0,008	0,008	12,1	0,008	0,007	0,006	0,010	90,2	Sí
Fenchlorphos	0,018	0,019	0,016	0,02	0,02	9,0	0,020	0,019	0,015	0,025	94,1	Sí
Fonofos	0,008	0,011	0,006	0,009	0,011	23,6	0,019	0,009	0,014	0,024	47,9	No
Malathion	0	0,017	0,026	0,022	0,028	60,3	0,020	0,019	0,015	0,025	93,5	Sí
Methacrifos	0,008	0,011	0,008	0,009	0,012	18,9	0,019	0,010	0,014	0,024	50,3	No
Methidathion	0,018	0,016	0,014	0,019	0,019	12,6	0,019	0,017	0,015	0,024	88,7	Sí
Pirimiphos Ethyl	0,018	0,019	0,016	0,019	0,02	8,2	0,020	0,018	0,015	0,025	93,7	Sí
Pirimiphos Methyl	0,015	0,017	0,013	0,019	0,017	14,1	0,020	0,016	0,015	0,025	81,1	Sí
Propetamphos	0,009	0,012	0,009	0,012	0,012	15,2	0,019	0,011	0,014	0,024	56,8	No
Sulfotep	0,009	0,01	0,007	0,011	0,011	17,4	0,019	0,010	0,015	0,024	49,5	No
Tetrachlorvinphos	0,02	0,018	0,021	0,019	0,022	7,9	0,020	0,020	0,015	0,025	100,5	Sí

Tabla 72.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L. Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,040 µg/L												
Analito	Re 0,040	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Azinphos Ethyl	0,039	0,035	0,036	0,032	0,032	8,5	0,040	0,035	0,030	0,050	87,9	Sí
Azinphos Methyl	0,029	0,038	0,036	0,031	0,031	11,5	0,039	0,033	0,029	0,049	84,5	Sí
Bromophos Ethyl	0,036	0,033	0,037	0,031	0,035	7,0	0,039	0,034	0,029	0,049	87,6	Sí
Bromophos Methyl	0,038	0,034	0,035	0,033	0,035	5,3	0,040	0,035	0,030	0,050	87,6	Sí
Carbophenothion	0,047	0,044	0,048	0,041	0,033	14,1	0,038	0,043	0,029	0,048	110,9	Sí
Clorfenvinphos	0,026	0,026	0,026	0,024	0,026	3,5	0,038	0,026	0,028	0,047	67,7	No
Chlorpyrifos	0,034	0,03	0,034	0,029	0,031	7,3	0,040	0,032	0,030	0,050	79,4	Sí
Chlorpyrifos Methyl	0,033	0,028	0,031	0,028	0,03	7,1	0,040	0,030	0,030	0,050	75,4	Sí
Diazinon	0,04	0,037	0,036	0,032	0,036	7,9	0,038	0,036	0,028	0,047	96,3	Sí
Dichlofenthion	0,035	0,032	0,026	0,028	0,031	11,5	0,038	0,030	0,029	0,048	79,2	Sí
Dichlorvos	0	0	0	0	0	-	0,039	0,000	0,029	0,049	0,0	No
Ethion	0,035	0,03	0,031	0,028	0,03	8,4	0,038	0,031	0,028	0,047	81,9	Sí
Etrimfos	0,015	0,014	0,015	0,012	0,014	8,7	0,016	0,014	0,012	0,021	85,4	Sí
Fenchlorphos	0,038	0,035	0,035	0,032	0,033	6,7	0,040	0,035	0,030	0,049	87,6	Sí
Fonofos	0,028	0,02	0,031	0,016	0,02	27,2	0,038	0,023	0,028	0,047	61,2	No
Malathion	0,037	0,04	0,033	0,034	0,033	8,6	0,040	0,035	0,030	0,050	88,9	Sí
Methacrifos	0,019	0,019	0,025	0,019	0,022	12,9	0,038	0,021	0,029	0,048	54,5	No
Methidathion	0,029	0,03	0,03	0,025	0,027	7,7	0,039	0,028	0,029	0,049	72,7	No
Pirimiphos Ethyl	0,038	0,035	0,037	0,031	0,035	7,6	0,039	0,035	0,029	0,049	89,6	Sí
Pirimiphos Methyl	0,038	0,034	0,034	0,031	0,036	7,5	0,040	0,035	0,030	0,050	86,6	Sí
Propetamphos	0,027	0,025	0,028	0,023	0,024	8,2	0,038	0,025	0,029	0,048	66,8	No
Sulfotep	0,025	0,023	0,026	0,022	0,025	6,8	0,039	0,024	0,029	0,049	62,4	No
Tetrachlorvinphos	0,036	0,021	0,028	0,022	0,026	22,5	0,040	0,027	0,030	0,050	66,8	No

Tabla 73.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.040 µg/L. Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar- Reproducibilidad de 0,040 µg/L												
Analito	Re 0,040	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
Azinphos Ethyl	0,026	0,03	0,03	0,033	0,039	15,3	0,040	0,032	0,030	0,050	79,8	Sí
Azinphos Methyl	0	0,033	0,031	0,028	0,029	56,5	0,039	0,024	0,029	0,049	62,0	No
Bromophos Ethyl	0,025	0,034	0,034	0,031	0,036	13,4	0,039	0,032	0,029	0,049	81,5	Sí
Bromophos Methyl	0,028	0,037	0,033	0,032	0,038	12,0	0,040	0,034	0,030	0,050	84,1	Sí
Carbophenothion	0,043	0,038	0,036	0,03	0,047	16,8	0,038	0,039	0,029	0,048	101,0	Sí
Clorfenvinphos	0,02	0,025	0,023	0,024	0,026	9,8	0,038	0,024	0,028	0,047	62,4	No
Chlorpyrifos	0,026	0,034	0,032	0,029	0,034	11,2	0,040	0,031	0,030	0,050	77,9	Sí
Chlorpyrifos Methyl	0,022	0,029	0,028	0,028	0,033	14,1	0,040	0,028	0,030	0,050	70,4	No
Diazinon	0,028	0,037	0,035	0,032	0,04	13,4	0,038	0,034	0,028	0,047	91,5	Sí
Dichlofenthion	0,025	0,034	0,03	0,031	0,035	12,7	0,038	0,031	0,029	0,048	80,7	Sí
Dichlorvos	0	0	0	0	0	-	0,039	0,000	0,029	0,049	0,0	No
Ethion	0,023	0,03	0,029	0,028	0,035	14,8	0,038	0,029	0,028	0,047	77,1	Sí
Etrimfos	0,011	0,014	0,013	0,012	0,015	12,2	0,016	0,013	0,012	0,021	79,3	Sí
Fenchlorphos	0,027	0,034	0,031	0,032	0,038	12,5	0,040	0,032	0,030	0,049	82,0	Sí
Fonofos	0,016	0,016	0,019	0,014	0,028	29,8	0,038	0,019	0,028	0,047	49,5	No
Malathion	0,02	0,03	0,024	0,038	0,037	26,5	0,040	0,030	0,030	0,050	74,9	No
Methacrifos	0,013	0,017	0,019	0,02	0,019	15,9	0,038	0,018	0,029	0,048	46,1	No
Methidathion	0,021	0,026	0,025	0,023	0,029	12,2	0,039	0,025	0,029	0,049	63,9	No
Pirimiphos Ethyl	0,027	0,035	0,033	0,03	0,038	13,1	0,039	0,033	0,029	0,049	83,0	Sí
Pirimiphos Methyl	0,027	0,033	0,033	0,031	0,038	12,3	0,040	0,032	0,030	0,050	81,1	Sí
Propetamphos	0,018	0,023	0,024	0,019	0,027	16,7	0,038	0,022	0,029	0,048	58,4	No
Sulfotep	0,017	0,022	0,019	0,021	0,025	14,6	0,039	0,021	0,029	0,049	53,6	No
Tetrachlorvinphos	0,032	0,03	0,026	0,025	0,036	15,1	0,040	0,030	0,030	0,050	74,9	No

Tabla 74.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.040 µg/L. Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar- Repetibilidad de 0,200 µg/L												
Analito	Re 0,200	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Azinphos Ethyl	0,141	0,139	0,134	0,132	0,13	3,4	0,198	0,135	0,149	0,248	68,3	No
Azinphos Methyl	0,119	0,117	0,108	0,104	0,1	7,5	0,195	0,110	0,146	0,244	56,1	No
Bromophos Ethyl	0,208	0,205	0,204	0,183	0,179	7,0	0,196	0,196	0,147	0,246	99,7	Sí
Bromophos Methyl	0,183	0,179	0,177	0,17	0,18	2,7	0,200	0,178	0,150	0,250	89,0	Sí
Carbophenothion	0,194	0,185	0,166	0,137	0,135	16,5	0,192	0,163	0,144	0,240	85,1	Sí
Clorfenvinphos	0,16	0,161	0,153	0,152	0,15	3,2	0,189	0,155	0,142	0,236	82,1	Sí
Chlorpyrifos	0,214	0,194	0,193	0,183	0,196	5,7	0,199	0,196	0,149	0,249	98,5	Sí
Chlorpyrifos Methyl	0,192	0,196	0,187	0,181	0,187	3,0	0,199	0,189	0,149	0,249	94,8	Sí
Diazinon	0,196	0,19	0,182	0,178	0,191	3,9	0,188	0,187	0,141	0,235	99,7	Sí
Dichlofenthion	0,188	0,184	0,185	0,176	0,19	2,9	0,192	0,185	0,144	0,240	96,1	Sí
Dichlorvos	0,072	0,08	0,07	0,059	0,073	10,7	0,194	0,071	0,146	0,243	36,5	No
Ethion	0,191	0,184	0,181	0,176	0,179	3,1	0,188	0,182	0,141	0,235	96,9	Sí
Etrimfos	0,086	0,081	0,076	0,075	0,075	6,1	0,082	0,079	0,062	0,103	95,9	Sí
Fenclorphos	0,189	0,191	0,185	0,182	0,185	1,9	0,198	0,186	0,148	0,247	94,3	Sí
Fonofos	0,177	0,162	0,165	0,125	0,145	13,1	0,188	0,155	0,141	0,235	82,3	Sí
Malathion	0,094	0,089	0,107	0,08	0,096	10,6	0,199	0,093	0,149	0,249	46,8	No
Methacrifos	0,145	0,131	0,123	0,126	0,137	6,7	0,191	0,132	0,143	0,239	69,3	No
Methidathion	0,138	0,119	0,144	0,123	0,128	8,0	0,194	0,130	0,146	0,243	67,2	No
Pirimiphos Ethyl	0,215	0,195	0,178	0,192	0,186	7,1	0,196	0,193	0,147	0,246	98,4	Sí
Pirimiphos Methyl	0,221	0,207	0,202	0,188	0,192	6,5	0,200	0,202	0,150	0,250	101,1	Sí
Propetamphos	0,171	0,169	0,165	0,15	0,16	5,2	0,190	0,163	0,143	0,238	85,8	Sí
Sulfotep	0,149	0,154	0,147	0,139	0,158	4,8	0,194	0,149	0,146	0,243	77,0	Sí
Tetrachlorvinphos	0,126	0,135	0,131	0,102	0,127	10,4	0,199	0,124	0,149	0,249	62,4	No

Tabla 75.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.200 µg/L. Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar- Reproducibilidad de 0,200 µg/L												
Analito	Re 0,200	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
Azinphos Ethyl	0,163	0,158	0,172	0,155	0,179	6,0	0,198	0,165	0,149	0,248	83,5	Sí
Azinphos Methyl	0,067	0,093	0,08	0,089	0,119	21,5	0,195	0,090	0,146	0,244	45,9	No
Bromophos Ethyl	0,159	0,201	0,172	0,178	0,208	11,1	0,196	0,184	0,147	0,246	93,5	Sí
Bromophos Methyl	0,138	0,188	0,154	0,169	0,183	12,4	0,200	0,166	0,150	0,250	83,3	Sí
Carbophenothion	0,124	0,146	0,139	0,126	0,194	19,5	0,192	0,146	0,144	0,240	75,9	Sí
Clorfenvinphos	0,102	0,139	0,123	0,133	0,16	16,2	0,189	0,131	0,142	0,236	69,5	No
Chlorpyrifos	0,15	0,205	0,177	0,176	0,214	13,9	0,199	0,184	0,149	0,249	92,7	Sí
Chlorpyrifos Methyl	0,136	0,186	0,158	0,175	0,192	13,4	0,199	0,169	0,149	0,249	85,1	Sí
Diazinon	0,131	0,197	0,157	0,178	0,196	16,3	0,188	0,172	0,141	0,235	91,4	Sí
Dichlofenthion	0,144	0,191	0,162	0,174	0,188	11,3	0,192	0,172	0,144	0,240	89,5	Sí
Dichlorvos	0,034	0,036	0,048	0,044	0,072	32,5	0,194	0,047	0,146	0,243	24,1	No
Ethion	0,134	0,179	0,154	0,166	0,191	13,4	0,188	0,165	0,141	0,235	87,7	Sí
Etrimfos	0,057	0,081	0,064	0,07	0,086	16,7	0,082	0,072	0,062	0,103	87,3	Sí
Fenchlorphos	0,14	0,197	0,163	0,171	0,189	13,1	0,198	0,172	0,148	0,247	87,0	Sí
Fonofos	0,098	0,13	0,126	0,124	0,177	21,9	0,188	0,131	0,141	0,235	69,7	No
Malathion	0,078	0,074	0,073	0,073	0,094	11,4	0,199	0,078	0,149	0,249	39,4	No
Methacrifos	0,083	0,114	0,114	0,108	0,145	19,6	0,191	0,113	0,143	0,239	59,1	No
Methidathion	0,165	0,148	0,158	0,171	0,168	5,7	0,194	0,162	0,146	0,243	83,5	Sí
Pirimiphos Ethyl	0,149	0,203	0,171	0,175	0,215	14,5	0,196	0,183	0,147	0,246	93,0	Sí
Pirimiphos Methyl	0,153	0,206	0,165	0,183	0,221	15,2	0,200	0,186	0,150	0,250	92,9	Sí
Propetamphos	0,103	0,144	0,131	0,134	0,171	18,0	0,190	0,137	0,143	0,238	71,9	No
Sulfotep	0,152	0,136	0,138	0,133	0,149	5,9	0,194	0,142	0,146	0,243	73,0	No
Tetrachlorvinphos	0,188	0,181	0,165	0,175	0,172	5,0	0,199	0,176	0,149	0,249	88,5	Sí

Tabla 76.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.200 µg/L. Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de Pesticidas Organofosforados en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Completa
Azinphos Ethyl	0,020	0,792	1525,61	-11731		0,9976	0,020	SÍ
Azinphos Methyl	0,020	0,781	1005,11	-7156,92		0,9977	0,020	NO
Bromophos Ethyl	0,020	0,400	883,25	1665,17		0,9984	0,020	SÍ
Bromophos Methyl	0,020	0,799	3012,71	-5007,61		0,9993	0,020	SÍ
Carbophenothion	0,019	0,768	190,87	-1015,1		0,9986	0,038	SÍ
Clorfenvinphos	0,019	0,756	766,88	502,88		0,9991	0,019	NO
Chlorpyrifos	0,020	0,796	518,52	2062,61		0,999	0,040	SÍ
Chlorpyrifos Methyl	0,020	0,796	763,84	1859,6		0,9986	0,040	SÍ
Diazinon	0,019	0,752	325,85	-151,39		0,9986	0,019	SÍ
Dichlofenthion	0,019	0,768	1014,05	1821,69		0,9995	0,019	SÍ
Dichlorvos	0,019	0,776	157,67	1281,85		0,9978	0,019	NO
Ethion	0,019	0,752	2507,01	3683,64		0,9992	0,019	SÍ
Etrimfos	0,008	0,328	2452,09	785,87		0,9998	0,008	SÍ
Fenclorophos	0,020	0,790	1085,47	-294,32		0,9999	0,020	SÍ
Fonofos	0,019	0,752	231,94	541,37		0,9993	0,019	NO
Malathion	0,020	0,796	440,96	-731,62		0,999	0,040	NO
Methacrifos	0,019	0,764	756,96	1930,51		0,9996	0,038	NO
Methidathion	0,019	0,776	686,77	-1955,66		0,9997	0,019	SÍ
Pirimiphos Ethyl	0,020	0,786	719,57	106,3		0,9995	0,020	SÍ
Pirimiphos Methyl	0,020	0,799	879,23	1698,94		0,9998	0,020	SÍ
Propetamphos	0,019	0,760	733,93	1747,63		0,9983	0,019	NO
Sulfotep	0,019	0,776	630,09	928,73		0,9994	0,039	SÍ
Tetrachlorvinphos	0,020	0,796	186,32	-1191,76		0,9981	0,020	SÍ

Tabla 77.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de pesticidas organofosforados mediante inyección líquida en agua de mar.

Validación PAH's mediante inyección en Agua de Mar - Requisitos 0,010 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Acenaphthene	0,051	0,053	0,090	0,052	0,067	0,112	57,7	NO	91,5	69,4	NO	54	NO
Acenaphthylene	0,112	0,109	0,176	0,110	0,132	0,221	62,5	NO	8,0	10,8	SÍ	6	SÍ
Anthracene	0,008	0,008	0,009	0,008	0,007	0,011	90,5	SÍ	5,5	0,0	SÍ	2	SÍ
Benzo(a)Anthracene	0,010	0,010	0,009	0,010	0,007	0,011	115,0	SÍ	4,4	5,3	SÍ	3	SÍ
Benzo(b)Fluoranthene	0,020	0,020	0,018	0,020	0,013	0,022	112,2	SÍ	4,1	3,5	SÍ	3	SÍ
Benzo(k)Fluoranthene	0,012	0,013	0,009	0,012	0,007	0,011	138,5	NO	4,7	6,3	SÍ	4	SÍ
Benzo(g,h,i)Perylene	0,017	0,013	0,018	0,015	0,013	0,022	82,5	SÍ	23,2	25,5	SÍ	16	SÍ
Benzo(a)Pyrene	0,009	0,008	0,009	0,009	0,007	0,011	96,0	SÍ	9,5	6,5	SÍ	5	SÍ
Chrysene	0,011	0,011	0,009	0,011	0,007	0,011	119,5	SÍ	5,2	4,1	SÍ	3	SÍ
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,016	0,017	0,018	0,017	0,013	0,022	92,1	SÍ	11,3	19,9	SÍ	10	SÍ
Fluoranthene	0,017	0,018	0,018	0,018	0,013	0,022	100,9	SÍ	3,1	4,6	SÍ	3	SÍ
Fluorene	0,013	0,015	0,018	0,014	0,013	0,022	79,1	SÍ	11,3	3,0	SÍ	5	SÍ
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,010	0,008	0,009	0,009	0,007	0,011	98,3	SÍ	4,6	26,3	SÍ	10	SÍ
Naphthalene	0,000	0,000	0,090	0,000	0,067	0,112	0,0	NO	-	-	NO	-	NO
Phenanthrene	0,012	0,012	0,009	0,012	0,007	0,011	136,8	NO	13,1	14,6	SÍ	9	SÍ
Pyrene	0,010	0,010	0,009	0,010	0,007	0,011	115,0	SÍ	4,4	8,6	SÍ	4	SÍ

Tabla 78.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante inyección líquida en el nivel de 0.010 µg/L.

Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación PAH's mediante inyección en Agua de Mar - Requisitos 0,020 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Acenaphthene	0,159	0,115	0,179	0,137	0,134	0,224	76,5	SÍ	13,8	51,4	NO	22	SÍ
Acenaphthylene	0,220	0,202	0,353	0,211	0,265	0,441	59,8	NO	11,3	11,2	SÍ	8	SÍ
Anthracene	0,015	0,015	0,018	0,015	0,013	0,022	83,8	SÍ	3,6	11,5	SÍ	5	SÍ
Benzo(a)Anthracene	0,017	0,017	0,018	0,017	0,013	0,022	93,2	SÍ	7,8	10,1	SÍ	6	SÍ
Benzo(b)Fluoranthene	0,036	0,034	0,036	0,035	0,027	0,045	97,7	SÍ	5,0	9,6	SÍ	5	SÍ
Benzo(k)Fluoranthene	0,020	0,019	0,018	0,020	0,013	0,022	110,0	SÍ	2,7	9,8	SÍ	4	SÍ
Benzo(g,h,i)Perylene	0,023	0,014	0,036	0,019	0,027	0,045	51,9	NO	19,3	68,9	NO	29	SÍ
Benzo(a)Pyrene	0,016	0,016	0,018	0,016	0,013	0,022	90,5	SÍ	7,0	12,5	SÍ	6	SÍ
Chrysene	0,017	0,017	0,018	0,017	0,013	0,022	95,5	SÍ	5,0	7,7	SÍ	4	SÍ
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,037	0,029	0,036	0,033	0,027	0,045	92,7	SÍ	5,2	23,4	SÍ	10	SÍ
Fluoranthene	0,031	0,031	0,035	0,031	0,026	0,044	88,7	SÍ	2,7	8,0	SÍ	4	SÍ
Fluorene	0,028	0,028	0,036	0,028	0,027	0,045	78,3	SÍ	3,0	14,3	SÍ	6	SÍ
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,013	0,011	0,018	0,012	0,013	0,022	67,6	NO	23,6	55,7	NO	26	SÍ
Naphthalene	-	0,006	0,180	0,006	0,135	0,225	3,5	NO	-	223,6	NO	149	NO
Phenanthrene	0,021	0,020	0,018	0,021	0,013	0,022	117,9	SÍ	8,4	2,2	SÍ	4	SÍ
Pyrene	0,019	0,019	0,018	0,019	0,013	0,022	107,2	SÍ	7,8	6,4	SÍ	5	SÍ

Tabla 79.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante inyección líquida en el nivel de 0.020 µg/L.

Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación PAH's mediante inyección en Agua de Mar - Requisitos 0,100 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Acenaphthene	0,844	0,575	0,896	0,710	0,672	1,119	79,2	SÍ	13,3	54,9	NO	23	SÍ
Acenaphthylene	1,120	0,963	1,764	1,041	1,323	2,205	59,0	NO	3,9	11,1	SÍ	5	SÍ
Anthracene	0,085	0,076	0,090	0,081	0,067	0,112	89,9	SÍ	2,3	12,1	SÍ	5	SÍ
Benzo(a)Anthracene	0,085	0,078	0,090	0,082	0,067	0,112	91,0	SÍ	2,7	13,2	SÍ	5	SÍ
Benzo(b)Fluoranthene	0,173	0,154	0,179	0,164	0,134	0,224	91,4	SÍ	3,8	15,4	SÍ	6	SÍ
Benzo(k)Fluoranthene	0,079	0,068	0,090	0,073	0,067	0,112	81,9	SÍ	3,9	14,7	SÍ	6	SÍ
Benzo(g,h,i)Perylene	0,004	0,059	0,178	0,031	0,134	0,223	17,6	NO	107,5	121,3	NO	76	NO
Benzo(a)Pyrene	0,097	0,084	0,090	0,090	0,067	0,112	100,9	SÍ	4,9	17,1	SÍ	7	SÍ
Chrysene	0,082	0,077	0,090	0,080	0,067	0,112	88,8	SÍ	4,3	13,8	SÍ	6	SÍ
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,203	0,157	0,179	0,180	0,134	0,224	100,4	SÍ	4,1	30,3	NO	11	SÍ
Fluoranthene	0,155	0,148	0,176	0,152	0,132	0,221	85,9	SÍ	2,2	11,7	SÍ	5	SÍ
Fluorene	0,154	0,142	0,178	0,148	0,134	0,223	83,2	SÍ	3,0	11,1	SÍ	5	SÍ
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,006	0,040	0,090	0,023	0,067	0,112	25,6	NO	42,9	109,3	NO	51	NO
Naphthalene	0,391	0,290	0,898	0,340	0,674	1,123	37,9	NO	20,2	34,1	NO	18	SÍ
Phenanthrene	0,093	0,082	0,088	0,087	0,066	0,110	99,5	SÍ	2,2	14,0	SÍ	5	SÍ
Pyrene	0,081	0,076	0,090	0,079	0,067	0,112	87,8	SÍ	4,1	11,1	SÍ	5	SÍ

Tabla 80.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante inyección líquida en el nivel de 0.100 µg/L.

Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación de PAH's mediante inyección en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,010 µg/L												
Analito	Re 0,010	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
Acenaphthene	0,080	0,087	0,087	0,000	0,000	91,5	0,090	0,051	0,067	0,112	56,7	No
Acenaphthylene	0,126	0,115	0,107	0,104	0,107	8,0	0,176	0,112	0,132	0,221	63,4	No
Anthracene	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	5,5	0,009	0,008	0,007	0,011	91,6	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,011	0,010	0,010	0,010	0,010	4,4	0,009	0,010	0,007	0,011	113,9	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,020	0,020	0,019	0,021	0,021	4,1	0,018	0,020	0,013	0,022	112,8	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,012	0,012	0,011	0,011	0,012	4,7	0,009	0,012	0,007	0,011	129,5	No
Benzo(g,h,i)Perylene	0,022	0,019	0,017	0,013	0,013	23,2	0,018	0,017	0,013	0,022	94,3	Sí
Benzo(a)Pyrene	0,010	0,009	0,009	0,008	0,008	9,5	0,009	0,009	0,007	0,011	98,3	Sí
Chrysene	0,011	0,011	0,010	0,010	0,011	5,2	0,009	0,011	0,007	0,011	118,4	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,018	0,016	0,017	0,014	0,014	11,3	0,018	0,016	0,013	0,022	88,2	Sí
Fluoranthene	0,018	0,018	0,017	0,017	0,017	3,1	0,018	0,017	0,013	0,022	98,6	Sí
Fluorene	0,011	0,013	0,014	0,015	0,014	11,3	0,018	0,013	0,013	0,022	75,2	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,010	0,010	0,010	0,009	0,010	4,6	0,009	0,010	0,007	0,011	109,4	Sí
Naphthalene	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	0,090	0,000	0,067	0,112	0,0	No
Phenanthrene	0,014	0,012	0,011	0,011	0,010	13,1	0,009	0,012	0,007	0,011	132,2	No
Pyrene	0,010	0,011	0,010	0,010	0,010	4,4	0,009	0,010	0,007	0,011	113,9	Sí

Tabla 81.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.010 µg/L.

Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante inyección en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,010 µg/L												
Analito	Re 0,010	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
Acenaphthene	0,064	0,031	0	0,085	0,083	69,4	0,090	0,053	0,067	0,112	58,7	No
Acenaphthylene	0,108	0,091	0,107	0,123	0,114	10,8	0,176	0,109	0,132	0,221	61,6	No
Anthracene	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,0	0,009	0,008	0,007	0,011	89,3	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,011	0,011	0,01	0,01	0,01	5,3	0,009	0,010	0,007	0,011	116,1	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,02	0,02	0,021	0,019	0,02	3,5	0,018	0,020	0,013	0,022	111,7	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,013	0,014	0,012	0,014	0,013	6,3	0,009	0,013	0,007	0,011	147,4	No
Benzo(g,h,i)Perylene	0,008	0,017	0,013	0,012	0,013	25,5	0,018	0,013	0,013	0,022	70,7	No
Benzo(a)Pyrene	0,009	0,009	0,008	0,008	0,008	6,5	0,009	0,008	0,007	0,011	93,8	Sí
Chrysene	0,011	0,01	0,011	0,011	0,011	4,1	0,009	0,011	0,007	0,011	120,6	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,02	0,013	0,014	0,02	0,019	19,9	0,018	0,017	0,013	0,022	96,0	Sí
Fluoranthene	0,019	0,019	0,017	0,018	0,018	4,6	0,018	0,018	0,013	0,022	103,2	Sí
Fluorene	0,015	0,015	0,014	0,015	0,015	3,0	0,018	0,015	0,013	0,022	83,1	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,007	0,01	0,01	0,006	0,006	26,3	0,009	0,008	0,007	0,011	87,1	Sí
Naphthalene	0	0	0	0	0	-	0,090	0,000	0,067	0,112	0,0	No
Phenanthrene	0,012	0,013	0,01	0,015	0,012	14,6	0,009	0,012	0,007	0,011	141,3	No
Pyrene	0,011	0,011	0,01	0,011	0,009	8,6	0,009	0,010	0,007	0,011	116,1	Sí

Tabla 82.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.010 µg/L.

Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante inyección en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,020 µg/L												
Analito	Re 0,020	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
Acenaphthene	0,179	0,158	0,179	0,127	0,15	13,8	0,179	0,159	0,134	0,224	88,6	Sí
Acenaphthylene	0,241	0,208	0,242	0,183	0,225	11,3	0,353	0,220	0,265	0,441	62,3	No
Anthracene	0,016	0,015	0,016	0,015	0,015	3,6	0,018	0,015	0,013	0,022	86,0	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,018	0,017	0,018	0,015	0,016	7,8	0,018	0,017	0,013	0,022	93,8	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,037	0,035	0,037	0,033	0,037	5,0	0,036	0,036	0,027	0,045	99,9	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,021	0,02	0,02	0,02	0,021	2,7	0,018	0,020	0,013	0,022	113,9	Sí
Benzo(g,h,i)Perylene	0,021	0,018	0,025	0,023	0,03	19,3	0,036	0,023	0,027	0,045	65,7	No
Benzo(a)Pyrene	0,018	0,016	0,016	0,015	0,017	7,0	0,018	0,016	0,013	0,022	91,6	Sí
Chrysene	0,018	0,016	0,017	0,016	0,017	5,0	0,018	0,017	0,013	0,022	93,8	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,038	0,037	0,04	0,035	0,036	5,2	0,036	0,037	0,027	0,045	103,9	Sí
Fluoranthene	0,031	0,031	0,032	0,03	0,032	2,7	0,035	0,031	0,026	0,044	88,4	Sí
Fluorene	0,027	0,028	0,027	0,028	0,029	3,0	0,036	0,028	0,027	0,045	78,0	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,011	0,01	0,014	0,013	0,018	23,6	0,018	0,013	0,013	0,022	73,7	No
Naphthalene	0	0	0	0	0	-	0,180	0,000	0,135	0,225	0,0	No
Phenanthrene	0,02	0,024	0,02	0,022	0,02	8,4	0,018	0,021	0,013	0,022	120,8	Sí
Pyrene	0,021	0,018	0,021	0,019	0,018	7,8	0,018	0,019	0,013	0,022	108,3	Sí

Tabla 83.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.

Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante inyección en Agua de Mar- Reproducibilidad de 0,020 µg/L												
Analito	Re 0,020	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
Acenaphthene	0,133	0,13	0,018	0,117	0,179	51,4	0,179	0,115	0,134	0,224	64,4	No
Acenaphthylene	0,197	0,198	0,181	0,194	0,241	11,2	0,353	0,202	0,265	0,441	57,3	No
Anthracene	0,012	0,015	0,014	0,016	0,016	11,5	0,018	0,015	0,013	0,022	81,5	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,014	0,018	0,017	0,016	0,018	10,1	0,018	0,017	0,013	0,022	92,7	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,029	0,036	0,033	0,036	0,037	9,6	0,036	0,034	0,027	0,045	95,5	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,017	0,02	0,017	0,02	0,021	9,8	0,018	0,019	0,013	0,022	106,1	Sí
Benzo(g,h,i)Perylene	0,013	0,005	0,025	0,004	0,021	68,9	0,036	0,014	0,027	0,045	38,2	No
Benzo(a)Pyrene	0,013	0,017	0,015	0,017	0,018	12,5	0,018	0,016	0,013	0,022	89,3	Sí
Chrysene	0,015	0,018	0,018	0,018	0,018	7,7	0,018	0,017	0,013	0,022	97,2	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,028	0,031	0,019	0,03	0,038	23,4	0,036	0,029	0,027	0,045	81,5	Sí
Fluoranthene	0,028	0,035	0,031	0,032	0,031	8,0	0,035	0,031	0,026	0,044	89,0	Sí
Fluorene	0,023	0,031	0,026	0,033	0,027	14,3	0,036	0,028	0,027	0,045	78,6	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,011	0,016	0,016	0,001	0,011	55,7	0,018	0,011	0,013	0,022	61,4	No
Naphthalene	0,031	0	0	0	0	223,6	0,180	0,006	0,135	0,225	3,5	No
Phenanthrene	0,02	0,02	0,02	0,021	0,02	2,2	0,018	0,020	0,013	0,022	115,1	Sí
Pyrene	0,019	0,018	0,018	0,019	0,021	6,4	0,018	0,019	0,013	0,022	106,1	Sí

Tabla 84.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.

Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante inyección en Agua de Mar- Repetibilidad de 0,100 µg/l												
Analito	Re 0,100	CV(%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
Acenaphthene	0,981	0,914	0,868	0,722	0,737	13,3	0,896	0,844	0,672	1,119	94,3	Sí
Acenaphthylene	1,14	1,185	1,096	1,075	1,105	3,9	1,764	1,120	1,323	2,205	63,5	No
Anthracene	0,087	0,086	0,084	0,082	0,085	2,3	0,090	0,085	0,067	0,112	94,7	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,089	0,086	0,083	0,084	0,085	2,7	0,090	0,085	0,067	0,112	95,4	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,18	0,169	0,168	0,169	0,181	3,8	0,179	0,173	0,134	0,224	96,8	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,081	0,081	0,077	0,074	0,08	3,9	0,090	0,079	0,067	0,112	87,8	Sí
Benzo(g,h,i)Perylene	0,007	0,002	0,000	0,01	0,001	107,5	0,178	0,004	0,134	0,223	2,2	No
Benzo(a)Pyrene	0,103	0,098	0,092	0,092	0,099	4,9	0,090	0,097	0,067	0,112	108,1	Sí
Chrysene	0,085	0,085	0,08	0,077	0,084	4,3	0,090	0,082	0,067	0,112	91,8	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,205	0,212	0,201	0,19	0,207	4,1	0,179	0,203	0,134	0,224	113,3	Sí
Fluoranthene	0,153	0,156	0,154	0,153	0,161	2,2	0,176	0,155	0,132	0,221	88,1	Sí
Fluorene	0,149	0,153	0,16	0,151	0,158	3,0	0,178	0,154	0,134	0,223	86,5	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,008	0,006	0,008	0,005	0,002	42,9	0,090	0,006	0,067	0,112	6,5	No
Naphthalene	0,399	0,52	0,314	0,348	0,373	20,2	0,898	0,391	0,674	1,123	43,5	No
Phenanthrene	0,094	0,093	0,093	0,089	0,094	2,2	0,088	0,093	0,066	0,110	105,5	Sí
Pyrene	0,077	0,079	0,081	0,081	0,086	4,1	0,090	0,081	0,067	0,112	90,2	Sí

Tabla 85.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.100 µg/L.

Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante inyección en Agua de Mar- Reproducibilidad de 0,100 µg/l												
Analito	Re 0,100	CV(%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Acenaphthene	0,577	0,606	0,094	0,616	0,981	54,9	0,896	0,575	0,672	1,119	64,2	No
Acenaphthylene	0,873	0,978	0,891	0,931	1,14	11,1	1,764	0,963	1,323	2,205	54,6	No
Anthracene	0,064	0,083	0,071	0,076	0,087	12,1	0,090	0,076	0,067	0,112	85,1	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,062	0,084	0,077	0,076	0,089	13,2	0,090	0,078	0,067	0,112	86,7	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,118	0,17	0,149	0,153	0,18	15,4	0,179	0,154	0,134	0,224	86,0	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,056	0,074	0,061	0,068	0,081	14,7	0,090	0,068	0,067	0,112	75,9	Sí
Benzo(g,h,i)Perylene	0,01	0,005	0,151	0,12	0,007	121,3	0,178	0,059	0,134	0,223	32,9	No
Benzo(a)Pyrene	0,066	0,093	0,077	0,081	0,103	17,1	0,090	0,084	0,067	0,112	93,8	Sí
Chrysene	0,061	0,088	0,075	0,075	0,085	13,8	0,090	0,077	0,067	0,112	85,8	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,122	0,19	0,093	0,174	0,205	30,3	0,179	0,157	0,134	0,224	87,5	Sí
Fluoranthene	0,124	0,172	0,143	0,147	0,153	11,7	0,176	0,148	0,132	0,221	83,8	Sí
Fluorene	0,117	0,159	0,139	0,148	0,149	11,1	0,178	0,142	0,134	0,223	79,9	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,011	0,006	0,095	0,08	0,008	109,3	0,090	0,040	0,067	0,112	44,7	No
Naphthalene	0,392	0,241	0,187	0,229	0,399	34,1	0,898	0,290	0,674	1,123	32,2	No
Phenanthrene	0,067	0,09	0,073	0,086	0,094	14,0	0,088	0,082	0,066	0,110	93,4	Sí
Pyrene	0,064	0,088	0,076	0,077	0,077	11,1	0,090	0,076	0,067	0,112	85,3	Sí

Tabla 86.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.100 µg/L.

Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de PAH's mediante inyección en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coefficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Satisfactoria
Acenaphthene	0,090	3,582	-0,663	2045,94	34870	0,9980	0,090	NO
Acenaphthylene	0,176	1,764	1324,23	28921		0,9924	0,176	NO
Anthracene	0,009	0,358	3352,42	1970,13		0,9999	0,009	SÍ
Benzo(a)Anthracene	0,009	0,358	3683,29	-3621,42		0,9996	0,009	SÍ
Benzo(b)Fluoranthene	0,018	0,358	3375,9	-9392,25		0,9955	0,018	SÍ
Benzo(k)Fluoranthene	0,009	0,358	3566,44	-17980		0,9931	0,018	SÍ
Benzo(g,h,i)Perylene	0,018	0,713	3149,54	232,06		0,9997	0,018	NO
Benzo(a)Pyrene	0,009	0,358	2550,54	891,11		0,9999	0,009	SÍ
Chrysene	0,009	0,358	3820,61	-4975,54		0,9995	0,009	SÍ
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,018	0,179	1597,12	-4378,54		0,9955	0,018	SÍ
Fluoranthene	0,018	0,706	4897,98	-984,87		0,9999	0,018	SÍ
Fluorene	0,018	0,713	2965,24	10097		0,9991	0,018	SÍ
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,009	0,358	1439,86	403,7		0,9883	0,009	NO
Naphthalene	0,090	3,593	155,36	14556		0,9906	0,090	NO
Phenanthrene	0,009	0,351	3277,98	6692,85		0,9994	0,018	SÍ
Pyrene	0,009	0,358	5356,25	-998,18		0,9993	0,009	SÍ

Tabla 87.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar.

Validación PAH's mediante SPME en Agua de Mar - Requisitos 0,005 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud.	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Acenaphtene	0,026	0,036	0,050	0,031	0,037	0,062	62,5	NO	14	17	SÍ	10	SÍ
Acenaphthylene	0,062	0,073	0,100	0,068	0,075	0,124	67,9	NO	8	9	SÍ	6	SÍ
Anthracene	0,006	0,005	0,005	0,005	0,004	0,006	106,5	SÍ	8	17	SÍ	8	SÍ
Benzo(a)Anthracene	0,009	0,006	0,005	0,007	0,004	0,006	148,7	NO	14	26	NO	13	SÍ
Benzo(b)Fluoranthene	0,016	0,010	0,010	0,013	0,007	0,012	132,7	NO	21	19	SÍ	13	SÍ
Benzo(k)Fluoranthene	0,007	0,005	0,005	0,006	0,004	0,006	118,6	SÍ	17	25	SÍ	14	SÍ
Benzo(g,h,i)perylene	0,012	0,010	0,010	0,011	0,007	0,012	108,1	SÍ	17	11	SÍ	9	SÍ
Benzo(a)Pyrene	0,007	0,005	0,005	0,006	0,004	0,006	124,5	SÍ	10	21	SÍ	10	SÍ
Chrysene	0,009	0,006	0,005	0,008	0,004	0,006	152,8	NO	18	21	SÍ	13	SÍ
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,010	0,007	0,010	0,009	0,007	0,012	85,4	SÍ	18	18	SÍ	12	SÍ
Fluoranthene	0,012	0,011	0,010	0,012	0,007	0,012	117,2	SÍ	13	8	SÍ	7	SÍ
Fluorene	0,012	0,011	0,010	0,011	0,007	0,012	115,3	SÍ	5	16	SÍ	7	SÍ
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,004	0,002	0,005	0,003	0,004	0,006	64,6	NO	47	50	NO	32	SÍ
Naphthalene	0,040	0,047	0,050	0,044	0,037	0,062	87,6	SÍ	15	21	SÍ	12	SÍ
Phenanthrene	0,006	0,005	0,005	0,006	0,004	0,006	121,0	SÍ	9	10	SÍ	6	SÍ
Pyrene	0,004	0,006	0,005	0,005	0,004	0,006	105,1	SÍ	20	35	NO	19	SÍ

Tabla 88.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante SPME en el nivel de 0.005 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación PAH's mediante SPME en Agua de Mar - Requisitos 0,010 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Acenaphthene	0,082	0,093	0,100	0,087	0,075	0,124	87,8	SÍ	9	10	SÍ	6	SÍ
Acenaphthylene	0,169	0,178	0,199	0,174	0,149	0,249	87,2	SÍ	4	5	SÍ	3	SÍ
Anthracene	0,009	0,009	0,010	0,009	0,007	0,012	91,5	SÍ	5	11	SÍ	5	SÍ
Benzo(a)Anthracene	0,010	0,009	0,010	0,009	0,007	0,012	94,5	SÍ	9	14	SÍ	7	SÍ
Benzo(b)Fluoranthene	0,016	0,015	0,020	0,016	0,015	0,025	78,4	SÍ	3	16	SÍ	6	SÍ
Benzo(k)Fluoranthene	0,006	0,007	0,010	0,006	0,007	0,012	64,3	NO	13	14	SÍ	9	SÍ
Benzo(g,h,i)perylene	0,019	0,018	0,020	0,018	0,015	0,025	91,9	SÍ	6	9	SÍ	5	SÍ
Benzo(a)Pyrene	0,008	0,007	0,010	0,008	0,007	0,012	79,6	SÍ	5	7	SÍ	4	SÍ
Chrysene	0,011	0,010	0,010	0,010	0,007	0,012	104,5	SÍ	4	16	SÍ	7	SÍ
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,007	0,009	0,020	0,008	0,015	0,025	41,2	NO	40	42	NO	27	SÍ
Fluoranthene	0,016	0,020	0,020	0,018	0,015	0,025	91,9	SÍ	8	16	SÍ	8	SÍ
Fluorene	0,021	0,019	0,020	0,020	0,015	0,025	103,1	SÍ	4	15	SÍ	7	SÍ
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,004	0,004	0,010	0,004	0,007	0,012	36,4	NO	46	15	NO	21	SÍ
Naphthalene	0,083	0,094	0,100	0,089	0,075	0,124	88,9	SÍ	11	15	SÍ	8	SÍ
Phenanthrene	0,010	0,010	0,010	0,010	0,007	0,012	101,5	SÍ	8	9	SÍ	6	SÍ
Pyrene	0,008	0,009	0,010	0,008	0,007	0,012	84,2	SÍ	25	22	SÍ	16	SÍ

Tabla 89.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante SPME en el nivel de 0.010 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación PAH's mediante SPME en Agua de Mar - Requisitos 0,100 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Acenaphtene	1,173	1,094	0,995	1,134	0,746	1,244	113,9	SÍ	5	8	SÍ	4	SÍ
Acenaphthylene	2,198	2,183	1,990	2,191	1,493	2,488	110,1	SÍ	3	3	SÍ	2	SÍ
Anthracene	0,103	0,093	0,100	0,098	0,075	0,124	98,6	SÍ	6	12	SÍ	6	SÍ
Benzo(a)Anthracene	0,097	0,093	0,100	0,095	0,075	0,124	95,5	SÍ	12	17	SÍ	10	SÍ
Benzo(b)Fluoranthene	0,185	0,175	0,199	0,180	0,149	0,249	90,4	SÍ	12	14	SÍ	8	SÍ
Benzo(k)Fluoranthene	0,084	0,081	0,100	0,083	0,075	0,124	83,3	SÍ	14	12	SÍ	8	SÍ
Benzo(g,h,i)perylene	0,194	0,168	0,198	0,181	0,149	0,248	91,5	SÍ	12	2	SÍ	5	SÍ
Benzo(a)Pyrene	0,087	0,085	0,098	0,086	0,074	0,123	87,8	SÍ	13	10	SÍ	8	SÍ
Chrysene	0,101	0,097	0,100	0,099	0,075	0,124	99,5	SÍ	11	18	SÍ	10	SÍ
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,191	0,152	0,199	0,171	0,149	0,249	86,1	SÍ	12	12	SÍ	8	SÍ
Fluoranthene	0,218	0,211	0,198	0,215	0,149	0,248	108,4	SÍ	3	11	SÍ	5	SÍ
Fluorene	0,207	0,205	0,196	0,206	0,147	0,245	105,1	SÍ	3	3	SÍ	2	SÍ
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,078	0,056	0,099	0,067	0,074	0,124	67,5	NO	16	37	NO	18	SÍ
Naphthalene	1,061	0,907	0,995	0,984	0,746	1,244	98,9	SÍ	17	6	SÍ	8	SÍ
Phenanthrene	0,112	0,101	0,098	0,106	0,073	0,122	109,0	SÍ	5	13	SÍ	6	SÍ
Pyrene	0,113	0,107	0,099	0,110	0,074	0,124	110,8	SÍ	6	10	SÍ	5	SÍ

Tabla 90.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante SPME en el nivel de 0.100 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación de PAH's mediante SPME en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,005 µg/L												
Analito	Re 0,005	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
Acenaphthene	0,023	0,032	0,026	0,023	0,026	14,1	0,050	0,026	0,037	0,062	52,3	No
Acenaphthylene	0,059	0,070	0,058	0,060	0,062	7,8	0,100	0,062	0,075	0,124	62,1	No
Anthracene	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	7,7	0,005	0,006	0,004	0,006	116,6	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,009	0,008	0,011	0,009	0,008	13,6	0,005	0,009	0,004	0,006	180,9	No
Benzo(b)Fluoranthene	0,015	0,021	0,018	0,015	0,012	21,1	0,010	0,016	0,007	0,012	162,8	No
Benzo(k)Fluoranthene	0,006	0,009	0,007	0,006	0,007	17,5	0,005	0,007	0,004	0,006	140,7	No
Benzo(g,h,i)perylene	0,010	0,015	0,011	0,011	0,011	16,8	0,010	0,012	0,007	0,012	117,2	Sí
Benzo(a)Pyrene	0,006	0,008	0,007	0,007	0,007	10,1	0,005	0,007	0,004	0,006	142,9	No
Chrysene	0,010	0,008	0,011	0,009	0,007	17,6	0,005	0,009	0,004	0,006	180,9	No
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,008	0,012	0,011	0,010	0,008	18,3	0,010	0,010	0,007	0,012	98,5	Sí
Fluoranthene	0,012	0,014	0,012	0,010	0,011	12,6	0,010	0,012	0,007	0,012	119,2	Sí
Fluorene	0,012	0,012	0,012	0,011	0,011	4,7	0,010	0,012	0,007	0,012	118,4	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,004	0,008	0,003	0,004	0,003	47,1	0,005	0,004	0,004	0,006	88,9	Sí
Naphthalene	0,045	0,047	0,041	0,034	0,034	15,1	0,050	0,040	0,037	0,062	80,8	Sí
Phenanthrene	0,007	0,006	0,006	0,007	0,006	8,6	0,005	0,006	0,004	0,006	131,3	No
Pyrene	0,005	0,005	0,005	0,003	0,004	20,3	0,005	0,004	0,004	0,006	88,9	Sí

Tabla 91.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.005 µg/L.

Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante SPME en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,005 µg/L												
Analito	Re 0,005	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Acenaphtene	0,035	0,039	0,041	0,040	0,026	17,0	0,050	0,036	0,037	0,062	72,8	No
Acenaphthylene	0,076	0,073	0,078	0,078	0,062	9,1	0,100	0,073	0,075	0,124	73,8	No
Anthracene	0,005	0,004	0,005	0,004	0,006	17,4	0,005	0,005	0,004	0,006	96,5	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,006	0,005	0,006	0,004	0,008	25,6	0,005	0,006	0,004	0,006	116,6	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,011	0,010	0,011	0,007	0,012	18,9	0,010	0,010	0,007	0,012	102,5	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,005	0,004	0,004	0,004	0,007	24,8	0,005	0,005	0,004	0,006	96,5	Sí
Benzo(g,h,i)perylene	0,009	0,011	0,009	0,009	0,011	11,2	0,010	0,010	0,007	0,012	99,0	Sí
Benzo(a)Pyrene	0,005	0,005	0,005	0,004	0,007	21,1	0,005	0,005	0,004	0,006	106,1	Sí
Chrysene	0,007	0,006	0,007	0,004	0,007	21,0	0,005	0,006	0,004	0,006	124,6	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,006	0,007	0,009	0,006	0,008	18,1	0,010	0,007	0,007	0,012	72,4	No
Fluoranthene	0,011	0,011	0,013	0,011	0,011	7,8	0,010	0,011	0,007	0,012	115,2	Sí
Fluorene	0,012	0,012	0,012	0,008	0,011	15,7	0,010	0,011	0,007	0,012	112,2	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,001	0,002	0,003	0,001	0,003	50,0	0,005	0,002	0,004	0,006	40,4	No
Naphthalene	0,045	0,043	0,054	0,059	0,034	20,8	0,050	0,047	0,037	0,062	94,5	Sí
Phenanthrene	0,005	0,005	0,006	0,005	0,006	10,1	0,005	0,005	0,004	0,006	110,8	Sí
Pyrene	0,009	0,004	0,006	0,007	0,004	35,4	0,005	0,006	0,004	0,006	121,2	Sí

Tabla 92.-Resultados reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.005 µg/L. Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante SPME en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,010 µg/L												
Analito	Re 0,010	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Acenaphthene	0,095	0,076	0,079	0,077	0,082	9,4	0,100	0,082	0,075	0,124	82,2	Sí
Acenaphthylene	0,179	0,161	0,171	0,165	0,170	4,0	0,199	0,169	0,149	0,249	85,0	Sí
Anthracene	0,009	0,010	0,009	0,009	0,009	4,9	0,010	0,009	0,007	0,012	92,5	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,009	0,011	0,009	0,010	0,010	8,5	0,010	0,010	0,007	0,012	98,5	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,016	0,016	0,016	0,017	0,016	2,8	0,020	0,016	0,015	0,025	81,4	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,005	0,006	0,006	0,007	0,007	13,5	0,010	0,006	0,007	0,012	62,3	No
Benzo(g,h,i)perylene	0,019	0,017	0,020	0,019	0,018	6,1	0,020	0,019	0,015	0,025	93,9	Sí
Benzo(a)Pyrene	0,008	0,009	0,008	0,008	0,008	5,5	0,010	0,008	0,007	0,012	83,7	Sí
Chrysene	0,011	0,012	0,011	0,011	0,011	4,0	0,010	0,011	0,007	0,012	112,6	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,012	0,007	0,007	0,005	0,005	39,8	0,020	0,007	0,015	0,025	36,2	No
Fluoranthene	0,018	0,016	0,015	0,016	0,015	7,7	0,020	0,016	0,015	0,025	80,8	Sí
Fluorene	0,020	0,022	0,022	0,021	0,022	4,2	0,020	0,021	0,015	0,025	109,2	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,005	0,001	0,003	0,004	0,005	46,5	0,010	0,004	0,007	0,012	36,4	No
Naphthalene	0,094	0,077	0,086	0,072	0,088	10,6	0,100	0,083	0,075	0,124	83,8	Sí
Phenanthrene	0,011	0,011	0,010	0,010	0,009	8,2	0,010	0,010	0,007	0,012	104,6	Sí
Pyrene	0,011	0,007	0,007	0,006	0,007	25,1	0,010	0,008	0,007	0,012	77,6	Sí

Tabla 93.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.010 µg/L.

Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante SPME en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,010 µg/L												
Analito	Re 0,010	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Acenaphtene	0,101	0,094	0,096	0,097	0,077	10,0	0,100	0,093	0,075	0,124	93,5	Sí
Acenaphthylene	0,184	0,174	0,184	0,183	0,165	4,7	0,199	0,178	0,149	0,249	89,4	Sí
Anthracene	0,010	0,008	0,008	0,010	0,009	11,1	0,010	0,009	0,007	0,012	90,5	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,009	0,007	0,010	0,009	0,010	13,6	0,010	0,009	0,007	0,012	90,5	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,011	0,015	0,016	0,016	0,017	15,6	0,020	0,015	0,015	0,025	75,4	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,006	0,006	0,006	0,008	0,007	13,6	0,010	0,007	0,007	0,012	66,3	No
Benzo(g,h,i)perylene	0,016	0,019	0,019	0,016	0,019	9,2	0,020	0,018	0,015	0,025	89,9	Sí
Benzo(a)Pyrene	0,007	0,008	0,007	0,007	0,008	7,4	0,010	0,007	0,007	0,012	75,5	Sí
Chrysene	0,010	0,008	0,011	0,008	0,011	15,8	0,010	0,010	0,007	0,012	96,5	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,009	0,014	0,012	0,006	0,005	41,7	0,020	0,009	0,015	0,025	46,2	No
Fluoranthene	0,022	0,018	0,022	0,024	0,016	16,1	0,020	0,020	0,015	0,025	103,0	Sí
Fluorene	0,021	0,019	0,020	0,014	0,021	15,3	0,020	0,019	0,015	0,025	96,9	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,003	0,004	0,004	0,003	0,004	15,2	0,010	0,004	0,007	0,012	36,4	No
Naphthalene	0,097	0,108	0,090	0,101	0,072	14,7	0,100	0,094	0,075	0,124	94,1	Sí
Phenanthrene	0,010	0,008	0,010	0,010	0,010	9,3	0,010	0,010	0,007	0,012	98,5	Sí
Pyrene	0,010	0,008	0,011	0,010	0,006	22,2	0,010	0,009	0,007	0,012	90,9	Sí

Tabla 94.-Resultados reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.010 µg/L. Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante SPME en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,100 µg/L												
Analito	Re 0,100	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Acenaphtene	1,103	1,113	1,233	1,230	1,188	5,3	0,995	1,173	0,746	1,244	117,9	Sí
Acenaphthylene	2,164	2,129	2,221	2,289	2,187	2,8	1,990	2,198	1,493	2,488	110,5	Sí
Anthracene	0,100	0,106	0,108	0,108	0,094	5,9	0,100	0,103	0,075	0,124	103,7	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,081	0,112	0,101	0,101	0,091	12,1	0,100	0,097	0,075	0,124	97,7	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,151	0,211	0,193	0,185	0,185	11,8	0,199	0,185	0,149	0,249	93,0	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,070	0,099	0,076	0,086	0,091	13,7	0,100	0,084	0,075	0,124	84,8	Sí
Benzo(g,h,i)perylene	0,163	0,214	0,181	0,190	0,221	12,3	0,198	0,194	0,149	0,248	97,9	Sí
Benzo(a)Pyrene	0,071	0,103	0,084	0,088	0,089	13,2	0,098	0,087	0,074	0,123	88,8	Sí
Chrysene	0,088	0,117	0,103	0,104	0,094	10,9	0,100	0,101	0,075	0,124	101,7	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,164	0,214	0,199	0,171	0,206	11,6	0,199	0,191	0,149	0,249	95,9	Sí
Fluoranthene	0,206	0,218	0,219	0,226	0,220	3,3	0,198	0,218	0,149	0,248	110,0	Sí
Fluorene	0,204	0,204	0,218	0,210	0,200	3,4	0,196	0,207	0,147	0,245	105,7	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,060	0,090	0,072	0,079	0,089	16,0	0,099	0,078	0,074	0,124	78,8	Sí
Naphthalene	0,834	0,918	1,152	1,150	1,253	16,7	0,995	1,061	0,746	1,244	106,7	Sí
Phenanthrene	0,115	0,114	0,114	0,114	0,103	4,5	0,098	0,112	0,073	0,122	114,9	Sí
Pyrene	0,101	0,115	0,117	0,116	0,115	5,9	0,099	0,113	0,074	0,124	113,9	Sí

Tabla 95.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.100 µg/L.

Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PAH's mediante SPME en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,100 µg/L												
Analito	Re 0,100	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Acenaphthene	1,083	0,975	1,090	1,219	1,103	7,9	0,995	1,094	0,746	1,244	109,9	Sí
Acenaphthylene	2,107	2,283	2,142	2,221	2,164	3,2	1,990	2,183	1,493	2,488	109,7	Sí
Anthracene	0,099	0,093	0,099	0,074	0,100	11,8	0,100	0,093	0,075	0,124	93,5	Sí
Benzo(a)Anthracene	0,098	0,092	0,117	0,076	0,081	17,3	0,100	0,093	0,075	0,124	93,3	Sí
Benzo(b)Fluoranthene	0,187	0,152	0,207	0,177	0,151	13,6	0,199	0,175	0,149	0,249	87,8	Sí
Benzo(k)Fluoranthene	0,087	0,075	0,094	0,081	0,070	11,7	0,100	0,081	0,075	0,124	81,8	Sí
Benzo(g,h,i)perylene	0,171	0,172	0,171	0,165	0,163	2,4	0,198	0,168	0,149	0,248	85,1	Sí
Benzo(a)Pyrene	0,088	0,087	0,095	0,084	0,071	10,4	0,098	0,085	0,074	0,123	86,7	Sí
Chrysene	0,104	0,102	0,118	0,072	0,088	18,0	0,100	0,097	0,075	0,124	97,3	Sí
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,154	0,159	0,162	0,120	0,164	12,0	0,199	0,152	0,149	0,249	76,3	Sí
Fluoranthene	0,174	0,229	0,225	0,223	0,206	10,7	0,198	0,211	0,149	0,248	106,8	Sí
Fluorene	0,202	0,211	0,196	0,211	0,204	3,1	0,196	0,205	0,147	0,245	104,5	Sí
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,075	0,059	0,063	0,021	0,060	36,6	0,099	0,056	0,074	0,124	56,2	No
Naphthalene	0,918	0,975	0,866	0,942	0,834	6,3	0,995	0,907	0,746	1,244	91,2	Sí
Phenanthrene	0,104	0,097	0,107	0,080	0,115	13,1	0,098	0,101	0,073	0,122	103,2	Sí
Pyrene	0,090	0,116	0,116	0,110	0,101	10,4	0,099	0,107	0,074	0,124	107,7	Sí

Tabla 96.-Resultados reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.100 µg/L. Re. Replica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de PAH's mediante SPME en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coefficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Satisfactoria
Acenaphtene	0,050	1,990	798340	22650		0,9987	0,100	SÍ
Acenaphthylene	0,100	7,960	79789	3005,07		0,9994	0,199	SÍ
Anthracene	0,005	0,199	894000	618,32		0,9996	0,005	SÍ
Benzo(a)Anthracene	0,005	0,199	1934600	-2218,81		0,9991	0,010	SÍ
Benzo(b)Fluoranthene	0,010	0,398	1512600	-4894,8		0,9980	0,020	SÍ
Benzo(k)Fluoranthene	0,005	0,199	1254700	-2305,92		0,9989	0,005	SÍ
Benzo(g,h,i)perylene	0,010	0,396	1107100	-6506,97		0,9932	0,010	SÍ
Benzo(a)Pyrene	0,005	0,196	1220000	-2417,5		0,9967	0,005	SÍ
Chrysene	0,005	0,199	2097000	-1559,69		0,9994	0,010	SÍ
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,010	0,796	534580	-2265,28		0,9995	0,010	SÍ
Fluoranthene	0,010	0,396	628000	-1782,79		0,9992	0,010	SÍ
Fluorene	0,010	0,392	1268700	-227,49		0,9997	0,010	SÍ
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,005	0,396	513790	-221,34		0,9991	0,010	NO
Naphthalene	0,050	3,980	60626	1558,03		0,9991	0,050	SÍ
Phenanthrene	0,005	0,390	712850	4337,06		0,9988	0,005	SÍ
Pyrene	0,005	0,396	659560	1036,4		0,9967	0,010	SÍ

Tabla 97.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar.

Validación PCB's en Agua de Mar - Requisitos 0,003 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
PCB 28	0,003	0,003	0,0030	0,003	0,002	0,004	102,2	SÍ	7,2	11,8	SÍ	6	SÍ
PCB 31	0,003	0,003	0,0030	0,003	0,002	0,004	102,7	SÍ	7,2	11,8	SÍ	6	SÍ
PCB 52	0,002	0,002	0,0030	0,002	0,002	0,004	64,0	NO	24,8	0,0	SÍ	8	SÍ
PCB 77	0,003	0,004	0,0030	0,004	0,002	0,004	120,6	SÍ	16,1	11,8	SÍ	9	SÍ
PCB 101	0,003	0,004	0,0030	0,004	0,002	0,004	117,8	SÍ	16,1	15,2	SÍ	10	SÍ
PCB 105	0,003	0,003	0,0029	0,003	0,002	0,004	116,2	SÍ	16,1	16,1	SÍ	11	SÍ
PCB 118	0,003	0,003	0,0029	0,003	0,002	0,004	113,4	SÍ	14,0	16,1	SÍ	10	SÍ
PCB 126	0,004	0,004	0,0030	0,004	0,002	0,004	124,6	SÍ	15,2	11,8	SÍ	9	SÍ
PCB 128	0,003	0,004	0,0030	0,003	0,002	0,004	114,5	SÍ	14,0	15,2	SÍ	10	SÍ
PCB 138	0,003	0,003	0,0030	0,003	0,002	0,004	110,6	SÍ	14,0	16,1	SÍ	10	SÍ
PCB 153	0,003	0,003	0,0029	0,003	0,002	0,004	112,8	SÍ	16,1	14,0	SÍ	10	SÍ
PCB 156	0,004	0,004	0,0030	0,004	0,002	0,004	141,4	NO	10,6	19,9	SÍ	10	SÍ
PCB 169	0,003	0,004	0,0030	0,003	0,002	0,004	114,5	SÍ	14,0	15,2	SÍ	10	SÍ
PCB 170	0,003	0,003	0,0030	0,003	0,002	0,004	113,3	SÍ	16,1	16,1	SÍ	11	SÍ
PCB 180	0,003	0,003	0,0029	0,003	0,002	0,004	115,6	SÍ	16,1	16,1	SÍ	11	SÍ

Tabla 98.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PCB's en el nivel de 0.003 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación PCB's en Aguas de Mar - Requisitos 0,020 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
PCB 28 + 31	0,034	0,036	0,040	0,035	0,030	0,050	88,2	SÍ	11,4	11,7	SÍ	8	SÍ
PCB 52	0,021	0,020	0,020	0,020	0,015	0,025	102,5	SÍ	14,6	12,1	SÍ	9	SÍ
PCB 77	0,021	0,021	0,020	0,021	0,015	0,025	104,0	SÍ	12,4	12,7	SÍ	8	SÍ
PCB 101	0,023	0,024	0,020	0,024	0,015	0,025	119,2	SÍ	6,4	10,6	SÍ	6	SÍ
PCB 105	0,020	0,020	0,020	0,020	0,015	0,024	103,1	SÍ	13,7	11,7	SÍ	8	SÍ
PCB 118	0,020	0,020	0,019	0,020	0,015	0,024	102,1	SÍ	12,1	10,9	SÍ	8	SÍ
PCB 126	0,021	0,020	0,020	0,021	0,015	0,025	104,5	SÍ	12,1	11,8	SÍ	8	SÍ
PCB 128	0,016	0,014	0,020	0,015	0,015	0,025	75,8	SÍ	5,7	3,8	SÍ	3	SÍ
PCB 138	0,020	0,018	0,020	0,019	0,015	0,025	96,0	SÍ	10,9	15,2	SÍ	9	SÍ
PCB 153	0,020	0,020	0,020	0,020	0,015	0,024	102,1	SÍ	12,8	8,5	SÍ	7	SÍ
PCB 156	0,023	0,023	0,020	0,023	0,015	0,025	116,2	SÍ	11,4	8,3	SÍ	7	SÍ
PCB 169	0,023	0,023	0,020	0,023	0,015	0,025	116,2	SÍ	3,1	12,7	SÍ	5	SÍ
PCB 170	0,022	0,021	0,020	0,021	0,015	0,025	106,5	SÍ	10,7	8,9	SÍ	7	SÍ
PCB 180	0,022	0,020	0,020	0,021	0,015	0,025	105,1	SÍ	11,6	5,8	SÍ	6	SÍ

Tabla 99.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PCB's en el nivel de 0.020 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación de PCB's en Agua de Mar- Repetibilidad de 0,003 µg/L												
Analito	Re 0,003	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
PCB 28	0,003	0,0035	0,003	0,003	0,003	7,2	0,0030	0,003	0,002	0,004	103,9	Sí
PCB 31	0,003	0,0035	0,003	0,003	0,003	7,2	0,0030	0,003	0,002	0,004	104,4	Sí
PCB 52	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	24,8	0,0030	0,002	0,002	0,004	60,6	No
PCB 77	0,004	0,003	0,003	0,003	0,004	16,1	0,0030	0,003	0,002	0,004	113,9	Sí
PCB 101	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	16,1	0,0030	0,003	0,002	0,004	114,5	Sí
PCB 105	0,003	0,003	0,004	0,003	0,004	16,1	0,0029	0,003	0,002	0,004	116,2	Sí
PCB 118	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	14,0	0,0029	0,003	0,002	0,004	110,0	Sí
PCB 126	0,004	0,003	0,004	0,004	0,003	15,2	0,0030	0,004	0,002	0,004	121,2	Sí
PCB 128	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	14,0	0,0030	0,003	0,002	0,004	107,7	Sí
PCB 138	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	14,0	0,0030	0,003	0,002	0,004	107,2	Sí
PCB 153	0,004	0,003	0,003	0,003	0,004	16,1	0,0029	0,003	0,002	0,004	116,2	Sí
PCB 156	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004	10,6	0,0030	0,004	0,002	0,004	141,4	No
PCB 169	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	14,0	0,0030	0,003	0,002	0,004	107,7	Sí
PCB 170	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003	16,1	0,0030	0,003	0,002	0,004	113,3	Sí
PCB 180	0,004	0,003	0,003	0,004	0,003	16,1	0,0029	0,003	0,002	0,004	115,6	Sí

Tabla 100.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PCB's en agua de mar en el nivel de 0.003 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PCB's en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,003 µg/L												
Analito	Re 0,003	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior		
PCB 28	0,003	0,0035	0,003	0,003	0,0025	11,8	0,0030	0,003	0,002	0,004	100,5	Sí
PCB 31	0,003	0,0035	0,003	0,003	0,0025	11,8	0,0030	0,003	0,002	0,004	101,0	Sí
PCB 52	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,0	0,0030	0,002	0,002	0,004	67,3	No
PCB 77	0,004	0,004	0,004	0,003	0,004	11,8	0,0030	0,004	0,002	0,004	127,3	No
PCB 101	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	15,2	0,0030	0,004	0,002	0,004	121,2	Sí
PCB 105	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	16,1	0,0029	0,003	0,002	0,004	116,2	Sí
PCB 118	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	16,1	0,0029	0,003	0,002	0,004	116,8	Sí
PCB 126	0,004	0,004	0,003	0,004	0,004	11,8	0,0030	0,004	0,002	0,004	127,9	No
PCB 128	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	15,2	0,0030	0,004	0,002	0,004	121,2	Sí
PCB 138	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	16,1	0,0030	0,003	0,002	0,004	113,9	Sí
PCB 153	0,003	0,004	0,003	0,003	0,003	14,0	0,0029	0,003	0,002	0,004	109,4	Sí
PCB 156	0,005	0,004	0,005	0,004	0,003	19,9	0,0030	0,004	0,002	0,004	141,4	No
PCB 169	0,003	0,004	0,004	0,004	0,003	15,2	0,0030	0,004	0,002	0,004	121,2	Sí
PCB 170	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	16,1	0,0030	0,003	0,002	0,004	113,3	Sí
PCB 180	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	16,1	0,0029	0,003	0,002	0,004	115,6	Sí

Tabla 101.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PCB's en agua de mar en el nivel de 0.003 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PCB's en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,020 µg/L												
Analito	Re 0,020	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior		
PCB 28 + 31	0,029	0,032	0,036	0,039	0,036	11,4	0,0397	0,034	0,030	0,050	86,6	Sí
PCB 52	0,016	0,02	0,022	0,024	0,022	14,6	0,0198	0,021	0,015	0,025	105,1	Sí
PCB 77	0,017	0,02	0,021	0,024	0,022	12,4	0,0199	0,021	0,015	0,025	104,5	Sí
PCB 101	0,021	0,024	0,025	0,023	0,023	6,4	0,0198	0,023	0,015	0,025	117,2	Sí
PCB 105	0,016	0,019	0,022	0,023	0,021	13,7	0,0195	0,020	0,015	0,024	103,6	Sí
PCB 118	0,016	0,019	0,021	0,022	0,021	12,1	0,0194	0,020	0,015	0,024	102,1	Sí
PCB 126	0,017	0,02	0,023	0,023	0,022	12,1	0,0198	0,021	0,015	0,025	106,1	Sí
PCB 128	0,014	0,016	0,016	0,016	0,016	5,7	0,0198	0,016	0,015	0,025	78,8	Sí
PCB 138	0,017	0,018	0,022	0,021	0,021	10,9	0,0199	0,020	0,015	0,025	99,5	Sí
PCB 153	0,017	0,018	0,022	0,023	0,021	12,8	0,0195	0,020	0,015	0,024	103,6	Sí
PCB 156	0,02	0,022	0,026	0,025	0,021	11,4	0,0198	0,023	0,015	0,025	115,2	Sí
PCB 169	0,022	0,023	0,023	0,024	0,023	3,1	0,0198	0,023	0,015	0,025	116,2	Sí
PCB 170	0,018	0,021	0,022	0,024	0,023	10,7	0,0200	0,022	0,015	0,025	108,0	Sí
PCB 180	0,019	0,019	0,024	0,022	0,024	11,6	0,0196	0,022	0,015	0,025	110,2	Sí

Tabla 102.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PCB's en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.
 Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de PCB's en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,020 µg/L												
Analito	Re 0,020	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
PCB 28 + 31	0,029	0,038	0,039	0,038	0,034	11,7	0,0397	0,036	0,030	0,050	89,7	Sí
PCB 52	0,016	0,021	0,021	0,022	0,019	12,1	0,0198	0,020	0,015	0,025	100,0	Sí
PCB 77	0,017	0,023	0,019	0,023	0,021	12,7	0,0199	0,021	0,015	0,025	103,5	Sí
PCB 101	0,021	0,022	0,026	0,027	0,024	10,6	0,0198	0,024	0,015	0,025	121,2	Sí
PCB 105	0,016	0,021	0,022	0,02	0,021	11,7	0,0195	0,020	0,015	0,024	102,6	Sí
PCB 118	0,016	0,021	0,021	0,021	0,02	10,9	0,0194	0,020	0,015	0,024	102,1	Sí
PCB 126	0,017	0,022	0,023	0,021	0,019	11,8	0,0198	0,020	0,015	0,025	103,0	Sí
PCB 128	0,014	0,015	0,015	0,014	0,014	3,8	0,0198	0,014	0,015	0,025	72,7	No
PCB 138	0,017	0,023	0,019	0,017	0,016	15,2	0,0199	0,018	0,015	0,025	92,5	Sí
PCB 153	0,017	0,02	0,021	0,021	0,019	8,5	0,0195	0,020	0,015	0,024	100,5	Sí
PCB 156	0,02	0,024	0,024	0,025	0,023	8,3	0,0198	0,023	0,015	0,025	117,2	Sí
PCB 169	0,022	0,027	0,019	0,024	0,023	12,7	0,0198	0,023	0,015	0,025	116,2	Sí
PCB 170	0,018	0,021	0,022	0,023	0,021	8,9	0,0200	0,021	0,015	0,025	105,0	Sí
PCB 180	0,019	0,02	0,02	0,021	0,018	5,8	0,0196	0,020	0,015	0,025	100,0	Sí

Tabla 103.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PCB's en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.
 Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de PCB's en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coefficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Completa
PCB 28 +31	0,004	0,199	1242,6346	84,1032		0,9999	0,006	SÍ
PCB 52	0,002	0,099	1,3317	1061,3553	95,497	0,9999	0,003	NO
PCB 77	0,002	0,100	2187,8447	-1407,3606		0,9981	0,003	SÍ
PCB 101	0,002	0,099	1305,4768	-437,7921		0,9951	0,003	SÍ
PCB 105	0,002	0,098	1459,4055	-1252,8715		0,9965	0,003	SÍ
PCB 118	0,002	0,097	2197,5447	-638,6421		0,9986	0,003	SÍ
PCB 126	0,002	0,099	1362,2129	-1032,4951		0,997	0,003	SÍ
PCB 128	0,002	0,099	1076,0605	-791,4843		0,9969	0,003	SÍ
PCB 138	0,002	0,100	1187,5231	-132,6418		0,9999	0,003	SÍ
PCB 153	0,002	0,098	1262,1552	-195,3958		0,9998	0,003	SÍ
PCB 156	0,002	0,099	1433,1646	-1176,2377		0,9942	0,003	NO
PCB 169	0,002	0,099	1358,3909	-1583,1791		0,9929	0,003	SÍ
PCB 170	0,002	0,100	1019,6971	-817,2829		0,9965	0,003	SÍ
PCB 180	0,002	0,098	731,4044	-393,5567		0,997	0,003	SÍ

Tabla 104.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de PCB's en agua de mar.

Validación Fenoles en Agua de Mar - Requisitos 2,5 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
2,3,5-Trimethylphenol	2,06	2,06	2,44	2,06	1,83	3,05	84,7	SÍ	8,8	8,8	SÍ	4	SÍ
2,3,6-Trimethylphenol	2,43	2,43	2,45	2,43	1,84	3,06	99,2	SÍ	5,3	5,3	SÍ	2	SÍ
2,3-Dimethylphenol	2,55	2,55	2,50	2,55	1,87	3,12	102,0	SÍ	8,1	8,1	SÍ	4	SÍ
2,4,6-Trimethylphenol	2,47	2,47	2,50	2,47	1,87	3,12	99,0	SÍ	5,4	5,4	SÍ	3	SÍ
2,4-Dimethylphenol 2,5-Dimethylphenol	5,00	5,00	5,97	5,00	4,48	7,46	83,7	SÍ	5,2	5,2	SÍ	4	SÍ
2,6-Dimethylphenol	2,54	2,54	2,49	2,54	1,87	3,11	102,2	SÍ	4,2	4,2	SÍ	2	SÍ
2-Methylphenol	2,27	2,27	2,49	2,27	1,87	3,12	91,1	SÍ	3,1	3,1	SÍ	2	SÍ
3,4,5-Trimethylphenol	2,26	2,26	2,49	2,26	1,87	3,12	90,7	SÍ	7,8	7,8	SÍ	3	SÍ
3,4-Dimethylphenol	2,50	2,50	2,49	2,50	1,87	3,11	100,2	SÍ	3,6	3,6	SÍ	2	SÍ
3,5-Dimethylphenol	2,26	2,26	2,49	2,26	1,87	3,11	90,8	SÍ	4,3	4,3	SÍ	3	SÍ
3-Methylphenol 4-Methylphenol	9,03	9,03	10,00	9,03	7,50	12,50	90,3	SÍ	5,0	5,0	SÍ	2	SÍ
Phenol	7,58	7,58	7,50	7,58	5,63	9,38	101,0	SÍ	6,1	6,1	SÍ	3	SÍ

Tabla 105.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los Fenoles en el nivel de 2.5 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación Fenoles en Agua de Mar - Requisitos 2,5 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
1,2,3-Trichlorobenzene	2,66	2,66	2,50	2,66	1,87	3,12	106,7	SÍ	13,1	13,1	SÍ	6	SÍ
1,2,4-Trichlorobenzene	2,74	2,74	2,59	2,74	1,94	3,23	106,0	SÍ	12,0	12,0	SÍ	6	SÍ
1,3,5-Trichlorobenzene	3,39	3,39	3,55	3,39	2,66	4,43	95,5	SÍ	15,1	15,1	SÍ	8	SÍ
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	2,11	2,11	2,23	2,11	1,67	2,78	95,0	SÍ	10,1	10,1	SÍ	4	SÍ
2,3,4-Trichlorophenol	2,06	2,06	2,48	2,06	1,86	3,09	83,1	SÍ	12,0	12,0	SÍ	7	SÍ
2,3,6-Trichlorophenol	2,39	2,39	2,49	2,39	1,87	3,11	96,2	SÍ	8,0	8,0	SÍ	4	SÍ
2,4,6-Trichlorophenol	4,74	4,74	5,00	4,74	3,75	6,25	94,8	SÍ	10,2	10,2	SÍ	4	SÍ
2,4-Dichlorophenol	4,76	4,76	5,00	4,76	3,75	6,25	95,2	SÍ	5,5	5,5	SÍ	5	SÍ
2-Chlorophenol	2,58	2,58	2,49	2,58	1,87	3,11	103,8	SÍ	6,1	6,1	SÍ	3	SÍ
2-Nitrophenol	2,47	2,47	2,48	2,47	1,86	3,09	99,9	SÍ	4,4	4,4	SÍ	3	SÍ
4-Chloro-3-methylphenol	4,49	4,49	5,00	4,49	3,75	6,25	89,8	SÍ	5,6	5,6	SÍ	2	SÍ
Pentachlorophenol	4,24	4,24	5,00	4,24	3,75	6,25	84,8	SÍ	8,2	8,2	SÍ	4	SÍ

Tabla 106.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los Fenoles en el nivel de 2.5 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación Fenoles en Agua de Mar - Requisitos 20 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
2,3,5-Trimethylphenol	13,50	19,65	19,5	16,57	14,63	24,38	85,0	SÍ	11,0	7,9	SÍ	1	SÍ
2,3,6-Trimethylphenol	16,41	18,69	19,6	17,55	14,70	24,50	89,5	SÍ	4,1	4,8	SÍ	6	SÍ
2,3-Dimethylphenol	15,75	17,87	20,0	16,81	14,99	24,98	84,1	SÍ	11,9	8,3	SÍ	7	SÍ
2,4,6-Trimethylphenol	17,22	18,18	20,0	17,70	14,99	24,98	88,6	SÍ	4,0	3,2	SÍ	3	SÍ
2,4-Dimethylphenol 2,5-Dimethylphenol	32,39	36,96	39,7	34,68	29,78	49,63	87,4	SÍ	5,0	5,1	SÍ	3	SÍ
2,6-Dimethylphenol	18,10	18,82	19,9	18,46	14,93	24,88	92,8	SÍ	2,2	3,0	SÍ	2	SÍ
2-Methylphenol	17,31	18,38	19,9	17,84	14,96	24,93	89,5	SÍ	4,0	3,5	SÍ	3	SÍ
3,4,5-Trimethylphenol	10,53	19,82	19,9	15,17	14,96	24,93	76,1	SÍ	22,6	8,7	SÍ	3	SÍ
3,4-Dimethylphenol	14,47	18,34	19,9	16,41	14,94	24,90	82,4	SÍ	8,8	6,3	SÍ	5	SÍ
3,5-Dimethylphenol	15,58	20,26	19,9	17,92	14,94	24,90	89,9	SÍ	8,6	8,1	SÍ	6	SÍ
3-Methylphenol 4-Methylphenol	67,42	83,16	80,0	75,29	60,00	100,00	94,1	SÍ	5,5	4,8	SÍ	10	SÍ
Phenol	53,72	56,56	60,0	55,14	45,00	75,00	91,9	SÍ	1,1	3,3	SÍ	3	SÍ

Tabla 107.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los Fenoles en el nivel de 20 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación Fenoles en Agua de Mar - Requisitos 20 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
1,2,3-Trichlorobenzene	18,68	20,69	20,0	19,69	14,99	24,98	98,5	SÍ	5,2	9,0	SÍ	5	SÍ
1,2,4-Trichlorobenzene	18,69	18,19	20,7	18,44	15,52	25,87	89,1	SÍ	6,2	6,4	SÍ	4	SÍ
1,3,5-Trichlorobenzene	25,03	23,11	28,4	24,07	21,28	35,46	84,8	SÍ	6,0	23,6	SÍ	10	SÍ
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	6,93	17,16	17,8	12,05	13,35	22,25	67,7	NO	14,4	16,6	SÍ	10	SÍ
2,3,4-Trichlorophenol	8,95	18,97	19,8	13,96	14,85	24,75	70,5	NO	20,9	10,5	SÍ	10	SÍ
2,3,6-Trichlorophenol	11,03	20,64	19,9	15,84	14,93	24,88	79,6	SÍ	5,8	10,6	SÍ	5	SÍ
2,4,6-Trichlorophenol	0,10	42,50	40,0	21,30	30,00	50,00	53,2	NO	0,0	10,2	SÍ	3	SÍ
2,4-Dichlorophenol	58,06	37,47	40,0	47,77	30,00	50,00	119,4	SÍ	8,0	7,7	SÍ	5	SÍ
2-Chlorophenol	31,30	18,84	19,9	25,07	14,93	24,88	126,0	NO	6,0	2,5	SÍ	3	SÍ
2-Nitrophenol	17,40	19,04	19,8	18,22	14,85	24,75	92,0	SÍ	8,3	2,8	SÍ	4	SÍ
4-Chloro-3-methylphenol	22,05	39,68	40,0	30,86	30,00	50,00	77,2	SÍ	21,8	7,5	SÍ	10	SÍ
Pentachlorophenol	0,10	32,97	40,0	16,54	30,00	50,00	41,3	NO	0,0	18,6	SÍ	6	SÍ

Tabla 108.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los Fenoles en el nivel de 20 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación de Fenoles en Agua de Mar - Repetibilidad de 2,5 µg/L												
Analito	Re 2,5	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
2,3,5-Trimethylphenol	2,14	2,20	2,24	1,90	1,84	8,8	2,4	2,06	1,83	3,05	84,7	Sí
2,3,6-Trimethylphenol	2,33	2,57	2,56	2,29	2,40	5,3	2,5	2,43	1,84	3,06	99,2	Sí
2,3-Dimethylphenol	2,27	2,78	2,70	2,57	2,42	8,1	2,5	2,55	1,87	3,12	102,0	Sí
2,4,6-Trimethylphenol	2,48	2,66	2,52	2,30	2,40	5,4	2,5	2,47	1,87	3,12	99,0	Sí
2,4-Dimethylphenol 2,5-Dimethylphenol	4,95	5,21	5,30	4,66	4,86	5,2	5,97	5,00	4,48	7,46	83,7	Sí
2,6-Dimethylphenol	2,46	2,67	2,61	2,41	2,56	4,2	2,5	2,54	1,87	3,11	102,2	Sí
2-Methylphenol	2,38	2,27	2,22	2,28	2,20	3,1	2,5	2,27	1,87	3,12	91,1	Sí
3,4,5-Trimethylphenol	2,32	2,47	2,35	2,03	2,13	7,8	2,5	2,26	1,87	3,12	90,7	Sí
3,4-Dimethylphenol	2,51	2,41	2,64	2,49	2,43	3,6	2,5	2,50	1,87	3,11	100,2	Sí
3,5-Dimethylphenol	2,27	2,36	2,35	2,14	2,19	4,3	2,5	2,26	1,87	3,11	90,8	Sí
3-Methylphenol 4-Methylphenol	8,39	9,30	9,60	8,89	8,98	5,0	10,00	9,03	7,50	12,50	90,3	Sí
Phenol	7,03	8,26	7,76	7,49	7,34	6,1	7,5	7,58	5,63	9,38	101,0	Sí

Tabla 109.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 2.5 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Fenoles en Agua de Mar - Repetibilidad de 2,5 µg/L												
Analito	Re 2,5	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
1,2,3-Trichlorobenzene	2,88	3,12	2,67	2,29	2,36	13,1	2,5	2,66	1,87	3,12	106,7	Sí
1,2,4-Trichlorobenzene	2,98	3,09	2,85	2,41	2,38	12,0	2,6	2,74	1,94	3,23	106,0	Sí
1,3,5-Trichlorobenzene	3,75	3,99	3,45	2,92	2,82	15,1	3,5	3,39	2,66	4,43	95,5	Sí
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	2,16	2,28	2,33	1,99	1,81	10,1	2,2	2,11	1,67	2,78	95,0	Sí
2,3,4-Trichlorophenol	2,29	2,24	2,17	1,78	1,80	12,0	2,5	2,06	1,86	3,09	83,1	Sí
2,3,6-Trichlorophenol	2,51	2,58	2,50	2,19	2,18	8,0	2,5	2,39	1,87	3,11	96,2	Sí
2,4,6-Trichlorophenol	4,75	5,19	5,23	4,13	4,39	10,2	5,0	4,74	3,75	6,25	94,8	Sí
2,4-Dichlorophenol	4,77	5,10	4,92	4,48	4,52	5,5	5,0	4,76	3,75	6,25	95,2	Sí
2-Chlorophenol	2,47	2,80	2,52	2,43	2,69	6,1	2,5	2,58	1,87	3,11	103,8	Sí
2-Nitrophenol	2,36	2,59	2,57	2,37	2,47	4,4	2,5	2,47	1,86	3,09	99,9	Sí
4-Chloro-3-methylphenol	4,49	4,61	4,70	4,06	4,59	5,6	5,0	4,49	3,75	6,25	89,8	Sí
Pentachlorophenol	4,38	4,44	4,63	3,89	3,86	8,2	5,0	4,24	3,75	6,25	84,8	Sí

Tabla 110.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 2.5 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Fenoles en Agua de Mar - Reproducibilidad de 2,5 µg/L												
Analito	Re 2,5	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
2,3,5-Trimethylphenol	2,14	2,20	2,24	1,90	1,84	8,8	2,4	2,06	1,83	3,05	84,7	Sí
2,3,6-Trimethylphenol	2,33	2,57	2,56	2,29	2,40	5,3	2,5	2,43	1,84	3,06	99,2	Sí
2,3-Dimethylphenol	2,27	2,78	2,70	2,57	2,42	8,1	2,5	2,55	1,87	3,12	102,0	Sí
2,4,6-Trimethylphenol	2,48	2,66	2,52	2,30	2,40	5,4	2,5	2,47	1,87	3,12	99,0	Sí
2,4-Dimethylphenol 2,5-Dimethylphenol	4,95	5,21	5,30	4,66	4,86	5,2	5,97	5,00	4,48	7,46	83,7	Sí
2,6-Dimethylphenol	2,46	2,67	2,61	2,41	2,56	4,2	2,5	2,54	1,87	3,11	102,2	Sí
2-Methylphenol	2,38	2,27	2,22	2,28	2,20	3,1	2,5	2,27	1,87	3,12	91,1	Sí
3,4,5-Trimethylphenol	2,32	2,47	2,35	2,03	2,13	7,8	2,5	2,26	1,87	3,12	90,7	Sí
3,4-Dimethylphenol	2,51	2,41	2,64	2,49	2,43	3,6	2,5	2,50	1,87	3,11	100,2	Sí
3,5-Dimethylphenol	2,27	2,36	2,35	2,14	2,19	4,3	2,5	2,26	1,87	3,11	90,8	Sí
3-Methylphenol 4-Methylphenol	8,39	9,30	9,60	8,89	8,98	5,0	10,00	9,03	7,50	12,50	90,3	Sí
Phenol	7,03	8,26	7,76	7,49	7,34	6,1	7,5	7,58	5,63	9,38	101,0	Sí

Tabla 111.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 2.5 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Fenoles en Agua de Mar - Reproducibilidad de 2,5 µg/L												
Analito	Re 2,5	CV (%)	Valor	Valor	Limite	Limite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
1,2,3-Trichlorobenzene	2,88	3,12	2,67	2,29	2,36	13,1	2,5	2,66	1,87	3,12	106,7	Sí
1,2,4-Trichlorobenzene	2,98	3,09	2,85	2,41	2,38	12,0	2,6	2,74	1,94	3,23	106,0	Sí
1,3,5-Trichlorobenzene	3,75	3,99	3,45	2,92	2,82	15,1	3,5	3,39	2,66	4,43	95,5	Sí
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	2,16	2,28	2,33	1,99	1,81	10,1	2,2	2,11	1,67	2,78	95,0	Sí
2,3,4-Trichlorophenol	2,29	2,24	2,17	1,78	1,80	12,0	2,5	2,06	1,86	3,09	83,1	Sí
2,3,6-Trichlorophenol	2,51	2,58	2,50	2,19	2,18	8,0	2,5	2,39	1,87	3,11	96,2	Sí
2,4,6-Trichlorophenol	4,75	5,19	5,23	4,13	4,39	10,2	5,0	4,74	3,75	6,25	94,8	Sí
2,4-Dichlorophenol	4,77	5,10	4,92	4,48	4,52	5,5	5,0	4,76	3,75	6,25	95,2	Sí
2-Chlorophenol	2,47	2,80	2,52	2,43	2,69	6,1	2,5	2,58	1,87	3,11	103,8	Sí
2-Nitrophenol	2,36	2,59	2,57	2,37	2,47	4,4	2,5	2,47	1,86	3,09	99,9	Sí
4-Chloro-3-methylphenol	4,49	4,61	4,70	4,06	4,59	5,6	5,0	4,49	3,75	6,25	89,8	Sí
Pentachlorophenol	4,38	4,44	4,63	3,89	3,86	8,2	5,0	4,24	3,75	6,25	84,8	Sí

Tabla 112.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 2.5 µg/L. Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Fenoles en Agua de Mar - Repetibilidad de 20 µg/L												
Analito	Re 20	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
2,3,5-Trimethylphenol	18,96	20,36	17,86	17,91	20,26	6,4	19,5	19,07	14,63	24,38	97,8	Sí
2,3,6-Trimethylphenol	19,08	19,97	18,1	18,18	20,04	4,9	19,6	19,07	14,70	24,50	97,3	Sí
2,3-Dimethylphenol	21,86	19,08	21,95	20,75	22,13	6,0	20,0	21,15	14,99	24,98	105,9	Sí
2,4,6-Trimethylphenol	19,81	20,5	18,57	18,96	20,41	4,4	20,0	19,65	14,99	24,98	98,3	Sí
2,4-Dimethylphenol 2,5-Dimethylphenol	38,52	39,6	36,69	36,8	39,58	3,7	39,7	38,24	29,78	49,63	96,3	Sí
2,6-Dimethylphenol	19,64	20,04	18,62	18,89	20,01	3,4	19,9	19,44	14,93	24,88	97,7	Sí
2-Methylphenol	19,9	20,04	18,35	18,35	19,85	4,5	19,9	19,30	14,96	24,93	96,8	Sí
3,4,5-Trimethylphenol	18,96	20,45	18,05	17,9	20,08	6,1	19,9	19,09	14,96	24,93	95,7	Sí
3,4-Dimethylphenol	18,79	20,3	17,32	17,39	19,61	7,1	19,9	18,68	14,94	24,90	93,8	Sí
3,5-Dimethylphenol	21,99	23,18	19,52	20,5	22,48	6,9	19,9	21,53	14,94	24,90	108,1	Sí
3-Methylphenol 4-Methylphenol	77,43	79,13	70,04	71,88	77,99	5,4	80,0	75,29	60,00	100,00	94,1	Sí
Phenol	58,46	59,44	54,16	55,5	58,31	3,9	60,0	57,17	45,00	75,00	95,3	Sí

Tabla 113.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 20 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Fenoles en Agua de Mar - Repetibilidad de 20 µg/L												
Analito	Re 20	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
1,2,3-Trichlorobenzene	19,43	22,36	21,83	20	23,77	8,2	20,0	21,48	14,99	24,98	107,5	Sí
1,2,4-Trichlorobenzene	19,68	21,64	21,62	19,76	23,1	6,8	20,7	21,16	15,52	25,87	102,2	Sí
1,3,5-Trichlorobenzene	27,19	29,44	29,43	26,96	30,99	5,9	28,4	28,80	21,28	35,46	101,5	Sí
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	14,33	17,23	13,93	13,77	16,03	10,0	17,8	15,06	13,35	22,25	84,6	Sí
2,3,4-Trichlorophenol	19,13	18,54	17,19	16,38	20,21	8,3	19,8	18,29	14,85	24,75	92,4	Sí
2,3,6-Trichlorophenol	17,02	20,15	16,8	17,31	19,03	8,1	19,9	18,06	14,93	24,88	90,8	Sí
2,4,6-Trichlorophenol	34,98	40,51	35,02	36,79	39,75	7,0	40,0	37,41	30,00	50,00	93,5	Sí
2,4-Dichlorophenol	42,57	45,7	39,95	40,74	44,76	5,8	40,0	42,74	30,00	50,00	106,9	Sí
2-Chlorophenol	19,69	19,79	18,69	19,14	19,78	2,5	19,9	19,42	14,93	24,88	97,6	Sí
2-Nitrophenol	22,16	21,86	20,12	21,01	21,17	3,7	19,8	21,26	14,85	24,75	107,4	Sí
4-Chloro-3-methylphenol	37,64	40,79	36,54	35,22	37,72	5,5	40,0	37,58	30,00	50,00	94,0	Sí
Pentachlorophenol	29,01	35,15	30,25	25,02	30,75	12,1	40,0	30,04	30,00	50,00	75,1	Sí

Tabla 114.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 20 µg/L.
 Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Fenoles en Agua de Mar - Reproducibilidad de 20 µg/l												
Analito	Re 20	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
2,3,5-Trimethylphenol	19,18	22,36	19,24	18,99	18,46	7,9	19,5	19,65	14,63	24,38	100,7	Sí
2,3,6-Trimethylphenol	18,33	20,25	18,04	18,65	18,18	4,8	19,6	18,69	14,70	24,50	95,4	Sí
2,3-Dimethylphenol	18,00	20,28	17,14	17,55	16,36	8,3	20,0	17,87	14,99	24,98	89,4	Sí
2,4,6-Trimethylphenol	17,88	19,06	17,74	18,48	17,76	3,2	20,0	18,18	14,99	24,98	91,0	Sí
2,4-Dimethylphenol 2,5-Dimethylphenol	35,99	40,28	36,42	36,60	35,52	5,1	39,7	36,96	29,78	49,63	93,1	Sí
2,6-Dimethylphenol	18,90	19,74	18,56	18,60	18,30	3,0	19,9	18,82	14,93	24,88	94,6	Sí
2-Methylphenol	18,16	19,46	18,13	18,39	17,75	3,5	19,9	18,38	14,96	24,93	92,2	Sí
3,4,5-Trimethylphenol	19,17	22,81	19,37	19,43	18,32	8,7	19,9	19,82	14,96	24,93	99,4	Sí
3,4-Dimethylphenol	18,20	20,18	18,12	18,26	16,96	6,3	19,9	18,34	14,94	24,90	92,1	Sí
3,5-Dimethylphenol	19,81	22,90	19,78	20,33	18,46	8,1	19,9	20,26	14,94	24,90	101,7	Sí
3-Methylphenol 4-Methylphenol	81,95	89,86	83,19	81,22	79,57	4,8	80,0	83,16	60,00	100,00	103,9	Sí
Phenol	55,62	59,35	56,46	56,99	54,40	3,3	60,0	56,56	45,00	75,00	94,3	Sí

Tabla 115.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 20 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Fenoles en Agua de Mar - Reproducibilidad de 20 µg/L												
Analito	Re 20	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
1,2,3-Trichlorobenzene	21,08	22,88	18,15	21,82	19,54	9,0	20,0	20,69	14,99	24,98	103,6	Sí
1,2,4-Trichlorobenzene	18,37	19,88	16,67	18,37	17,67	6,4	20,7	18,19	15,52	25,87	87,9	Sí
1,3,5-Trichlorobenzene	23,59	30,59	17,35	25,66	18,34	23,6	28,4	23,11	21,28	35,46	81,4	Sí
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	17,28	22,04	15,56	15,09	15,85	16,6	17,8	17,16	13,35	22,25	96,4	Sí
2,3,4-Trichlorophenol	18,9	22,36	17,27	18,28	18,03	10,5	19,8	18,97	14,85	24,75	95,8	Sí
2,3,6-Trichlorophenol	20,19	24,44	19,56	20,18	18,83	10,6	19,9	20,64	14,93	24,88	103,7	Sí
2,4,6-Trichlorophenol	42,51	49,87	39,42	41,28	39,4	10,2	40,0	42,50	30,00	50,00	106,2	Sí
2,4-Dichlorophenol	36,33	42,57	36,09	36,64	35,72	7,7	40,0	37,47	30,00	50,00	93,7	Sí
2-Chlorophenol	19,14	19,45	18,49	18,84	18,3	2,5	19,9	18,84	14,93	24,88	94,7	Sí
2-Nitrophenol	19,48	19,2	19,22	19,19	18,09	2,8	19,8	19,04	14,85	24,75	96,1	Sí
4-Chloro-3-methylphenol	38,85	44,85	38,36	39,1	37,22	7,5	40,0	39,68	30,00	50,00	99,2	Sí
Pentachlorophenol	34,12	43,02	27,53	30,91	29,28	18,6	40,0	32,97	30,00	50,00	82,4	Sí

Tabla 116.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 20 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de Fenoles en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coefficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Satisfactoria
2-Methylphenol	0,50	19,90	4539,8	1704,88		0,9983	2,5	SÍ
3-Methylphenol 4-Methylphenol	1,00	99,90	3048,48	7486,29		0,9967	5,0	SÍ
Phenol	1,50	59,78	1870,16	1198,44		0,9997	7,5	SÍ
2,3,5-Trimethylphenol	0,49	48,80	7647,4	5629,65		0,9965	2,4	SÍ
3,4,5-Trimethylphenol	0,50	49,90	11344	5891,61		0,9977	2,5	SÍ
2,3,6-Trimethylphenol	0,49	19,60	5677,77	676,92		0,9998	2,5	SÍ
2,4,6-Trimethylphenol	0,50	20,00	6754,81	281,77		0,9996	2,5	SÍ
2,3-Dimethylphenol	0,50	50,00	4361,62	-1878,49		0,9989	2,5	SÍ
2,4-Dimethylphenol 2,5-Dimethylphenol	1,00	39,70	5483,05	435,56		0,9997	5,0	SÍ
2,6-Dimethylphenol	0,50	19,90	11150	459,78		0,9997	2,5	SÍ
3,4-Dimethylphenol	0,50	19,90	6188,7	-155,85		0,9993	2,5	SÍ
3,5-Dimethylphenol	0,50	49,80	4445,95	1974,79		0,9989	2,5	SÍ

Tabla 117.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de Fenoles en agua de mar.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de Fenoles en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coefficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Satisfactoria
1,2,3-Trichlorobenzene	0,50	50,00	17640	3921,82		0,9998	2,5	SÍ
1,2,4-Trichlorobenzene	0,52	51,70	38943	-10418		0,9990	2,6	SÍ
1,3,5-Trichlorobenzene	0,71	70,90	30985	-13878		0,9992	3,5	SÍ
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	0,45	44,50	49945	-11168		0,9990	2,2	NO
2,3,4-Trichlorophenol	0,50	49,50	20487	8510,37		0,9985	2,5	NO
2,3,6-Trichlorophenol	0,50	49,80	16347	5599,26		0,9989	2,5	SÍ
2,4,6-Trichlorophenol	10,00	99,60	15119	26498		0,9967	10,0	NO
2,4-Dichlorophenol	1,00	39,80	14448	2958,4		0,9996	5,0	SÍ
2-Chlorophenol	0,50	19,90	6695,41	72,9		0,9994	2,5	NO
2-Nitrophenol	0,50	19,80	3045,46	-121,21		0,9998	2,5	SÍ
4-Chloro-3-methylphenol	1,00	99,60	7271,67	3115,18		0,9991	5,0	SÍ
Pentachlorophenol	0,50	49,80	69824	-95573		0,9986	2,5	NO

Tabla 118.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de Fenoles en agua de mar.

Validación VOC's en Agua de Mar - Requisitos 0,5 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Benzene	0,57	0,56	0,50	0,57	0,38	0,63	113,0	SÍ	4,7	2,9	SI	3	SÍ
Bromodichloromethane	0,52	0,56	0,50	0,54	0,38	0,63	107,4	SÍ	3,2	6,8	SI	3	SÍ
Chlorobenzene	0,49	0,49	0,50	0,49	0,38	0,63	98,4	SÍ	3,8	7,7	SI	4	SÍ
Dibromochloromethane	0,50	0,52	0,50	0,51	0,38	0,63	102,8	SÍ	3,9	8,3	SI	4	SÍ
1,2-Dichlorobenzene	0,46	0,45	0,50	0,45	0,38	0,63	90,8	SÍ	3,4	5,3	SI	3	SÍ
1,3-Dichlorobenzene	0,45	0,45	0,50	0,45	0,38	0,63	89,4	SÍ	3,8	7,0	SI	4	SÍ
1,4-Dichlorobenzene	0,46	0,47	0,50	0,46	0,38	0,63	92,6	SÍ	3,7	3,0	SI	2	SÍ
1,1-Dichloroethane	0,57	0,53	0,50	0,55	0,38	0,63	109,6	SÍ	8,4	10,2	SI	6	SÍ
1,2-Dichloroethane	0,57	0,55	0,50	0,56	0,38	0,63	112,4	SÍ	7,1	12,2	SI	6	SÍ
1,1-Dichloroethene	0,50	0,50	0,50	0,50	0,38	0,63	99,6	SÍ	12,6	11,0	SI	8	SÍ
Trans-1,2-Dichloroethene	0,51	0,52	0,50	0,52	0,38	0,63	103,0	SÍ	14,1	5,1	SI	6	SÍ

Tabla 119.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los VOC's en el nivel de 0.5 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación VOC's en Agua de Mar - Requisitos 0,5 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
1,2-Dichloropropane	0,52	0,53	0,50	0,53	0,38	0,63	105,6	SÍ	5,2	6,6	SI	4	SÍ
Cis-1,3-Dicloropropene	0,48	0,54	0,50	0,51	0,38	0,63	102,2	SÍ	2,7	5,7	SI	3	SÍ
Trans-1,3-Dichloropropene	0,46	0,51	0,50	0,48	0,38	0,63	96,8	SÍ	4,5	8,4	SI	4	SÍ
Ethylbenzene	0,45	0,47	0,50	0,46	0,38	0,63	91,4	SÍ	4,9	5,5	SI	3	SÍ
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0,43	0,45	0,50	0,44	0,38	0,63	88,2	SÍ	4,8	8,3	SI	4	SÍ
Tetrachloroethene	0,45	0,48	0,50	0,47	0,38	0,63	93,2	SÍ	3,6	7,8	SI	4	SÍ
Tetrachloromethane	0,52	0,53	0,50	0,52	0,38	0,63	104,4	SÍ	2,5	3,9	SI	2	SÍ
Toluene	0,43	0,46	0,50	0,45	0,38	0,63	89,2	SÍ	3,0	7,7	SI	4	SÍ
Tribromomethane	0,48	0,46	0,50	0,47	0,38	0,63	94,6	SÍ	2,3	5,4	SI	3	SÍ
1,1,1-Trichloroethano	0,53	0,55	0,50	0,54	0,38	0,63	108,6	SÍ	1,7	5,5	SI	2	SÍ
1,1,2-Trichloroethane	0,51	0,54	0,50	0,53	0,38	0,63	105,0	SÍ	3,5	8,8	SI	4	SÍ
Tricloroethene	0,51	0,55	0,50	0,53	0,38	0,63	105,4	SÍ	1,6	10,2	SI	4	SÍ
Trichloromethane	0,56	0,50	0,50	0,53	0,38	0,63	106,2	SÍ	9,1	4,8	SI	5	SÍ

Tabla 120.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los VOC's en el nivel de 0.5 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación VOC's en Agua de Mar - Requisitos 3,0 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
Benzene	3,00	3,20	3,0	3,10	2,25	3,75	103,3	SÍ	5,7	5,6	SÍ	4	SÍ
Bromodichloromethane	3,07	3,15	3,0	3,11	2,25	3,75	103,6	SÍ	2,8	3,6	SÍ	2	SÍ
Chlorobenzene	2,77	2,90	3,0	2,83	2,25	3,75	94,4	SÍ	6,6	2,5	SÍ	3	SÍ
Dibromochloromethane	3,01	3,02	3,0	3,02	2,25	3,75	100,6	SÍ	2,3	2,7	SÍ	2	SÍ
1,2-Dichlorobenzene	2,75	2,77	3,0	2,76	2,25	3,75	91,9	SÍ	5,2	4,8	SÍ	3	SÍ
1,3-Dichlorobenzene	2,60	2,73	3,0	2,66	2,25	3,75	88,8	SÍ	6,3	8,3	SÍ	5	SÍ
1,4-Dichlorobenzene	2,61	2,74	3,0	2,67	2,25	3,75	89,1	SÍ	6,0	8,0	SÍ	5	SÍ
1,1-Dichloroethane	2,85	3,09	3,0	2,97	2,25	3,75	99,0	SÍ	4,9	5,2	SÍ	3	SÍ
1,2-Dichloroethane	3,15	3,24	3,0	3,20	2,25	3,75	106,5	SÍ	3,2	5,4	SÍ	3	SÍ
1,1-Dichloroethene	2,56	3,08	3,0	2,82	2,25	3,75	94,0	SÍ	9,5	9,1	SÍ	6	SÍ
Trans-1,2-Dichloroethene	2,68	3,07	3,0	2,88	2,25	3,75	95,8	SÍ	10,4	10,6	SÍ	7	SÍ

Tabla 121.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los VOC's en el nivel de 3.0 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación VOC's en Agua de Mar - Requisitos 3,0 µg/L													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recup.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	75%	125%	Real (%)	Exactitud	Repet 25%	Repro 25%	Precisión	K=2 (%)	Incert<50%
1,2-Dichloropropane	3,12	3,19	3,0	3,15	2,25	3,75	105,0	SÍ	4,5	3,3	SÍ	3	SÍ
Cis-1,3-Dicloropropene	2,86	3,08	3,0	2,97	2,25	3,75	98,9	SÍ	4,3	5,8	SÍ	3	SÍ
Trans-1,3-Dichloropropene	2,93	3,11	3,0	3,02	2,25	3,75	100,8	SÍ	3,6	6,5	SÍ	3	SÍ
Ethylbenzene	2,66	2,72	3,0	2,69	2,25	3,75	89,7	SÍ	8,7	11,8	SÍ	7	SÍ
1,1,2,2-Tetrachloroethane	2,76	2,75	3,0	2,76	2,25	3,75	91,9	SÍ	4,7	5,7	SÍ	3	SÍ
Tetrachloroethene	2,53	2,89	3,0	2,71	2,25	3,75	90,3	SÍ	10,4	8,7	SÍ	6	SÍ
Tetrachloromethane	2,81	3,15	3,0	2,98	2,25	3,75	99,3	SÍ	10,7	6,3	SÍ	6	SÍ
Toluene	2,81	2,90	3,0	2,85	2,25	3,75	95,1	SÍ	9,4	3,7	SÍ	4	SÍ
Tribromomethane	2,98	2,86	3,0	2,92	2,25	3,75	97,3	SÍ	2,6	4,2	SÍ	2	SÍ
1,1,1-Trichloroethano	2,75	3,07	3,0	2,91	2,25	3,75	96,9	SÍ	10,1	6,2	SÍ	5	SÍ
1,1,2-Trichloroethane	3,08	3,14	3,0	3,11	2,25	3,75	103,6	SÍ	1,0	4,7	SÍ	2	SÍ
Tricloroethene	2,92	3,12	3,0	3,02	2,25	3,75	100,7	SÍ	6,0	4,8	SÍ	4	SÍ
Trichloromethane	3,24	2,86	3,0	3,05	2,25	3,75	101,7	SÍ	4,3	9,7	SÍ	5	SÍ

Tabla 122.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los VOC's en el nivel de 3.0 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación de VOC's en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,5 µg/L												
Analito	Re 0,5	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Benzene	0,59	0,59	0,53	0,55	0,58	4,7	0,500	0,568	0,375	0,625	113,6	Sí
Bromodichloromethane	0,53	0,49	0,53	0,52	0,52	3,2	0,500	0,518	0,375	0,625	103,6	Sí
Chlorobenzene	0,47	0,50	0,51	0,47	0,50	3,8	0,500	0,490	0,375	0,625	98,0	Sí
Dibromochloromethane	0,51	0,49	0,53	0,51	0,48	3,9	0,500	0,504	0,375	0,625	100,8	Sí
1,2-Dichlorobenzene	0,45	0,47	0,48	0,44	0,46	3,4	0,500	0,460	0,375	0,625	92,0	Sí
1,3-Dichlorobenzene	0,43	0,45	0,47	0,43	0,45	3,8	0,500	0,446	0,375	0,625	89,2	Sí
1,4-Dichlorobenzene	0,44	0,46	0,48	0,44	0,46	3,7	0,500	0,456	0,375	0,625	91,2	Sí
1,1-Dichloroethane	0,58	0,56	0,58	0,62	0,49	8,4	0,500	0,566	0,375	0,625	113,2	Sí
1,2-Dichloroethane	0,62	0,59	0,51	0,56	0,57	7,1	0,500	0,570	0,375	0,625	114,0	Sí
1,1-Dichloroethene	0,57	0,55	0,42	0,48	0,46	12,6	0,500	0,496	0,375	0,625	99,2	Sí
Trans-1,2-Dichloroethene	0,55	0,59	0,49	0,40	0,51	14,1	0,500	0,508	0,375	0,625	101,6	Sí

Tabla 123.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 0.5 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de VOC's en Agua de Mar - Repetibilidad de 0,5 µg/L												
Analito	Re 0,5	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
1,2-Dichloropropane	0,56	0,54	0,52	0,49	0,51	5,2	0,500	0,524	0,375	0,625	104,8	Sí
Cis-1,3-Dicloropropene	0,47	0,49	0,47	0,48	0,50	2,7	0,500	0,482	0,375	0,625	96,4	Sí
Trans-1,3-Dichloropropene	0,45	0,48	0,44	0,44	0,48	4,5	0,500	0,458	0,375	0,625	91,6	Sí
Ethylbenzene	0,41	0,46	0,46	0,44	0,46	4,9	0,500	0,446	0,375	0,625	89,2	Sí
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0,42	0,45	0,46	0,41	0,43	4,8	0,500	0,434	0,375	0,625	86,8	Sí
Tetrachloroethene	0,44	0,46	0,47	0,43	0,46	3,6	0,500	0,452	0,375	0,625	90,4	Sí
Tetrachloromethane	0,51	0,52	0,53	0,50	0,53	2,5	0,500	0,518	0,375	0,625	103,6	Sí
Toluene	0,43	0,44	0,44	0,41	0,44	3,0	0,500	0,432	0,375	0,625	86,4	Sí
Tribromomethane	0,48	0,48	0,50	0,47	0,48	2,3	0,500	0,482	0,375	0,625	96,4	Sí
1,1,1-Trichloroethano	0,53	0,53	0,55	0,53	0,53	1,7	0,500	0,534	0,375	0,625	106,8	Sí
1,1,2-Trichloroethane	0,51	0,49	0,53	0,49	0,52	3,5	0,500	0,508	0,375	0,625	101,6	Sí
Tricloroethene	0,50	0,50	0,51	0,52	0,51	1,6	0,500	0,508	0,375	0,625	101,6	Sí
Trichloromethane	0,63	0,52	0,56	0,60	0,51	9,1	0,500	0,564	0,375	0,625	112,8	Sí

Tabla 124.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 0.5 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de VOC's en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,5 µg/L												
Analito	Re 0,5	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Benzene	0,58	0,55	0,54	0,57	0,57	2,9	0,500	0,562	0,375	0,625	112,4	Sí
Bromodichloromethane	0,52	0,58	0,51	0,58	0,59	6,8	0,500	0,556	0,375	0,625	111,2	Sí
Chlorobenzene	0,50	0,53	0,45	0,53	0,46	7,7	0,500	0,494	0,375	0,625	98,8	Sí
Dibromochloromethane	0,48	0,54	0,48	0,58	0,54	8,3	0,500	0,524	0,375	0,625	104,8	Sí
1,2-Dichlorobenzene	0,46	0,46	0,44	0,47	0,41	5,3	0,500	0,448	0,375	0,625	89,6	Sí
1,3-Dichlorobenzene	0,45	0,48	0,44	0,47	0,40	7,0	0,500	0,448	0,375	0,625	89,6	Sí
1,4-Dichlorobenzene	0,46	0,48	0,45	0,48	0,48	3,0	0,500	0,470	0,375	0,625	94,0	Sí
1,1-Dichloroethane	0,49	0,60	0,57	0,52	0,47	10,2	0,500	0,530	0,375	0,625	106,0	Sí
1,2-Dichloroethane	0,57	0,54	0,52	0,66	0,48	12,2	0,500	0,554	0,375	0,625	110,8	Sí
1,1-Dichloroethene	0,46	0,56	0,46	0,56	0,46	11,0	0,500	0,500	0,375	0,625	100,0	Sí
Trans-1,2-Dichloroethene	0,51	0,49	0,55	0,55	0,51	5,1	0,500	0,522	0,375	0,625	104,4	Sí

Tabla 125.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 0.5 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de VOC's en Agua de Mar - Reproducibilidad de 0,50 µg/l												
Analito	Re 0,5	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
1,2-Dichloropropane	0,51	0,53	0,50	0,59	0,53	6,6	0,500	0,532	0,375	0,625	106,4	Sí
Cis-1,3-Dicloropropene	0,50	0,55	0,52	0,58	0,55	5,7	0,500	0,540	0,375	0,625	108,0	Sí
Trans-1,3-Dichloropropene	0,48	0,53	0,45	0,55	0,54	8,4	0,500	0,510	0,375	0,625	102,0	Sí
Ethylbenzene	0,46	0,49	0,44	0,50	0,45	5,5	0,500	0,468	0,375	0,625	93,6	Sí
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0,43	0,45	0,40	0,46	0,50	8,3	0,500	0,448	0,375	0,625	89,6	Sí
Tetrachloroethene	0,46	0,52	0,44	0,52	0,46	7,8	0,500	0,480	0,375	0,625	96,0	Sí
Tetrachloromethane	0,53	0,52	0,51	0,51	0,56	3,9	0,500	0,526	0,375	0,625	105,2	Sí
Toluene	0,44	0,47	0,41	0,48	0,50	7,7	0,500	0,460	0,375	0,625	92,0	Sí
Tribromomethane	0,48	0,47	0,42	0,47	0,48	5,4	0,500	0,464	0,375	0,625	92,8	Sí
1,1,1-Trichloroethano	0,53	0,57	0,51	0,57	0,58	5,5	0,500	0,552	0,375	0,625	110,4	Sí
1,1,2-Trichloroethane	0,52	0,57	0,47	0,56	0,59	8,8	0,500	0,542	0,375	0,625	108,4	Sí
Tricloroethene	0,51	0,56	0,47	0,58	0,61	10,2	0,500	0,546	0,375	0,625	109,2	Sí
Trichloromethane	0,51	0,49	0,46	0,52	0,51	4,8	0,500	0,498	0,375	0,625	99,6	Sí

Tabla 126.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 0.5 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de VOC's en Agua de Mar - Repetibilidad de 3,0 µg/L												
Analito	Re 3,0	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Benzene	3,20	2,78	2,97	2,92	3,14	5,7	3,000	3,002	2,250	3,750	100,1	Sí
Bromodichloromethane	3,20	3,00	3,09	2,99	3,05	2,8	3,000	3,066	2,250	3,750	102,2	Sí
Chlorobenzene	2,99	2,53	2,88	2,65	2,80	6,6	3,000	2,770	2,250	3,750	92,3	Sí
Dibromochloromethane	3,13	2,96	2,99	2,97	3,01	2,3	3,000	3,012	2,250	3,750	100,4	Sí
1,2-Dichlorobenzene	2,85	2,55	2,88	2,65	2,81	5,2	3,000	2,748	2,250	3,750	91,6	Sí
1,3-Dichlorobenzene	2,78	2,40	2,70	2,45	2,66	6,3	3,000	2,598	2,250	3,750	86,6	Sí
1,4-Dichlorobenzene	2,79	2,40	2,69	2,50	2,65	6,0	3,000	2,606	2,250	3,750	86,9	Sí
1,1-Dichloroethane	2,78	2,69	2,84	2,86	3,07	4,9	3,000	2,848	2,250	3,750	94,9	Sí
1,2-Dichloroethane	3,18	3,16	2,99	3,14	3,27	3,2	3,000	3,148	2,250	3,750	104,9	Sí
1,1-Dichloroethene	2,66	2,24	2,59	2,42	2,88	9,5	3,000	2,558	2,250	3,750	85,3	Sí
Trans-1,2-Dichloroethene	2,98	2,31	2,59	2,57	2,93	10,4	3,000	2,676	2,250	3,750	89,2	Sí

Tabla 127.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 3.0 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de VOC's en Agua de Mar - Repetibilidad de 3,0 µg/L												
Analito	Re 3,0	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup.	Cumple				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	(%)	Criterio
1,2-Dichloropropane	3,30	2,96	3,06	3,04	3,22	4,5	3,000	3,116	2,250	3,750	103,9	Sí
Cis-1,3-Dicloropropene	3,00	2,73	2,82	2,76	2,97	4,3	3,000	2,856	2,250	3,750	95,2	Sí
Trans-1,3-Dichloropropene	3,01	3,07	2,90	2,82	2,86	3,6	3,000	2,932	2,250	3,750	97,7	Sí
Ethylbenzene	2,93	2,35	2,77	2,51	2,76	8,7	3,000	2,664	2,250	3,750	88,8	Sí
1,1,2,2-Tetrachloroethane	2,84	2,55	2,86	2,72	2,84	4,7	3,000	2,762	2,250	3,750	92,1	Sí
Tetrachloroethene	2,90	2,23	2,63	2,33	2,54	10,4	3,000	2,526	2,250	3,750	84,2	Sí
Tetrachloromethane	3,15	2,38	2,86	2,65	2,99	10,7	3,000	2,806	2,250	3,750	93,5	Sí
Toluene	3,17	2,47	2,88	2,65	2,86	9,4	3,000	2,806	2,250	3,750	93,5	Sí
Tribromomethane	3,01	2,90	3,05	2,90	3,05	2,6	3,000	2,982	2,250	3,750	99,4	Sí
1,1,1-Trichloroethano	3,11	2,39	2,81	2,57	2,86	10,1	3,000	2,748	2,250	3,750	91,6	Sí
1,1,2-Trichloroethane	3,07	3,07	3,06	3,06	3,13	1,0	3,000	3,078	2,250	3,750	102,6	Sí
Tricloroethene	3,09	2,66	3,00	2,82	3,01	6,0	3,000	2,916	2,250	3,750	97,2	Sí
Trichloromethane	3,34	3,10	3,10	3,23	3,41	4,3	3,000	3,236	2,250	3,750	107,9	Sí

Tabla 128.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 3.0 µg/L.
 Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de VOC's en Agua de Mar - Reproducibilidad de 3,0 µg/L												
Analito	Re 3,0	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior		
Benzene	2,97	3,04	3,32	3,33	3,33	5,6	3,000	3,198	2,250	3,750	106,6	Sí
Bromodichloromethane	3,09	2,99	3,18	3,27	3,23	3,6	3,000	3,152	2,250	3,750	105,1	Sí
Chlorobenzene	2,88	2,94	2,99	2,87	2,80	2,5	3,000	2,896	2,250	3,750	96,5	Sí
Dibromochloromethane	2,99	2,93	3,04	3,01	3,15	2,7	3,000	3,024	2,250	3,750	100,8	Sí
1,2-Dichlorobenzene	2,88	2,84	2,83	2,73	2,55	4,8	3,000	2,766	2,250	3,750	92,2	Sí
1,3-Dichlorobenzene	2,70	2,94	2,88	2,77	2,36	8,3	3,000	2,730	2,250	3,750	91,0	Sí
1,4-Dichlorobenzene	2,69	2,93	2,94	2,73	2,40	8,0	3,000	2,738	2,250	3,750	91,3	Sí
1,1-Dichloroethane	2,84	3,04	3,25	3,17	3,16	5,2	3,000	3,092	2,250	3,750	103,1	Sí
1,2-Dichloroethane	2,99	3,14	3,42	3,37	3,29	5,4	3,000	3,242	2,250	3,750	108,1	Sí
1,1-Dichloroethene	2,59	3,27	3,10	3,19	3,25	9,1	3,000	3,080	2,250	3,750	102,7	Sí
Trans-1,2-Dichloroethene	2,59	3,14	3,35	3,37	2,92	10,6	3,000	3,074	2,250	3,750	102,5	Sí

Tabla 129.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 3.0 µg/L.
Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de VOC's en Agua de Mar - Reproducibilidad de 3,0 µg/L												
Analito	Re 3,0	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio				
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
1,2-Dichloropropane	3,06	3,20	3,28	3,29	3,10	3,3	3,000	3,186	2,250	3,750	106,2	Sí
Cis-1,3-Dicloropropene	2,82	3,04	3,26	3,24	3,03	5,8	3,000	3,078	2,250	3,750	102,6	Sí
Trans-1,3-Dichloropropene	2,90	2,95	3,17	3,41	3,14	6,5	3,000	3,114	2,250	3,750	103,8	Sí
Ethylbenzene	2,77	2,89	2,95	2,83	2,16	11,8	3,000	2,720	2,250	3,750	90,7	Sí
1,1,2,2-Tetrachloroethane	2,86	2,82	2,88	2,71	2,50	5,7	3,000	2,754	2,250	3,750	91,8	Sí
Tetrachloroethene	2,63	3,02	3,16	3,03	2,61	8,7	3,000	2,890	2,250	3,750	96,3	Sí
Tetrachloromethane	2,86	3,03	3,25	3,28	3,33	6,3	3,000	3,150	2,250	3,750	105,0	Sí
Toluene	2,88	2,89	3,01	2,99	2,74	3,7	3,000	2,902	2,250	3,750	96,7	Sí
Tribromomethane	3,05	2,80	2,82	2,73	2,88	4,2	3,000	2,856	2,250	3,750	95,2	Sí
1,1,1-Trichloroethano	2,81	2,92	3,21	3,20	3,20	6,2	3,000	3,068	2,250	3,750	102,3	Sí
1,1,2-Trichloroethane	3,06	3,02	3,07	3,16	3,39	4,7	3,000	3,140	2,250	3,750	104,7	Sí
Tricloroethene	3,00	2,96	3,15	3,17	3,34	4,8	3,000	3,124	2,250	3,750	104,1	Sí
Trichloromethane	3,10	2,45	2,76	2,88	3,13	9,7	3,000	2,864	2,250	3,750	95,5	Sí

Tabla 130.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 3.0 µg/L.
 Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de VOC's en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coefficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Satisfactoria
Benzene	0,250	5,000	55879	12444		0,9935	0,500	SÍ
Bromodichloromethane	0,250	5,000	13392	1666,86		0,9964	0,500	SÍ
Chlorobenzene	0,250	5,000	138990	14841		0,9989	0,500	SÍ
Dibromochloromethane	0,250	5,000	20004	1960,09		0,996	0,500	SÍ
1,2-Dichlorobenzene	0,250	5,000	93719	-1572,04		0,9999	0,500	SÍ
1,3-Dichlorobenzene	0,250	5,000	91055	-609,14		0,9999	0,500	SÍ
1,4-Dichlorobenzene	0,250	5,000	83385	-1423,01		0,9999	0,500	SÍ
1,1-Dichloroethane	0,250	5,000	4511,88	431,68		0,9942	0,500	SÍ
1,2-Dichloroethane	0,250	5,000	6263,44	924,07		0,9948	0,500	SÍ
1,1-Dichloroethene	0,250	5,000	4002,11	855,42		0,9937	0,500	SÍ
Trans-1,2-Dichloroethene	0,250	5,000	6679,8	1045,78		0,9918	0,500	SÍ

Tabla 131.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de VOC's en agua de mar.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de VOC's en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coefficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Satisfactoria
1,2-Dichloropropane	0,250	5,000	13058	1965,34		0,996	0,500	SÍ
Cis-1,3-Dicloropropene	0,250	5,000	12755	1653,95		0,9971	0,500	SÍ
Trans-1,3-Dichloropropene	0,250	5,000	18072	2313,16		0,996	0,500	SÍ
Ethylbenzene	0,250	5,000	124690	94,65		0,9998	0,500	SÍ
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0,500	5,000	69828	4209,51		0,9992	0,500	SÍ
Tetrachloroethene	0,250	5,000	39972	1823,69		0,9993	0,500	SÍ
Tetrachloromethane	0,250	5,000	31586	1929,78		0,9989	0,500	SÍ
Toluene	0,250	5,000	118490	16939		0,996	0,500	SÍ
Tribromomethane	0,250	5,000	34569	1765,7		0,9993	0,500	SÍ
1,1,1-Trichloroethano	0,250	5,000	20552	2055,53		0,9976	0,500	SÍ
1,1,2-Trichloroethane	0,250	5,000	22576	2359,48		0,9979	0,500	SÍ
Tricloroethene	0,250	5,000	21458	1263,34		0,999	0,500	SÍ
Trichloromethane	0,250	5,000	20677	30366		0,9918	0,500	SÍ

Tabla 132.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de VOC's en agua de mar.

Validación Metales en Agua de Mar - Material de Referencia Certificado													
Analito	Recuperación		Valor	Valor	Rango de Recuperación		Recua.	Criterio	CV (%)		Criterio	Incert.	Criterio
	Repet.	Repro.	Teórico	Real	90%	110%	Real (%)	Exactitud	Repet 10%	Repro 10%	Precisión	K=2 (%)	Incert<20%
Aluminio	373,75	238,60	310,0	306,18	279,00	341,00	98,8	SÍ	13,4	30,2	NO	15	SÍ
Antimonio	17,91	15,35	16,5	16,63	14,85	18,15	100,8	SÍ	7,8	6,9	SÍ	7	SÍ
Arsénico	25,42	26,44	25,3	25,93	22,77	27,83	102,5	SÍ	2,8	2,5	SÍ	2	SÍ
Cadmio	93,91	87,10	90,9	90,51	81,81	99,99	99,6	SÍ	3,9	2,1	SÍ	3	SÍ
Cobre	184,96	184,72	198,0	184,84	178,20	217,80	93,4	SÍ	3,4	6,5	SÍ	4	SÍ
Cromo	167,66	162,82	165,0	165,24	148,50	181,50	100,1	SÍ	3,0	6,6	SÍ	4	SÍ
Estaño	24,64	18,21	19,9	21,43	17,91	21,89	107,7	SÍ	20,6	44,3	NO	29	NO
Hierro	379,60	417,71	413,0	398,65	371,70	454,30	96,5	SÍ	2,0	7,4	SÍ	4	SÍ
Manganeso	209,84	204,38	198,0	207,11	178,20	217,80	104,6	SÍ	3,1	1,1	SÍ	2	SÍ
Niquel	295,54	294,64	274,0	295,09	246,60	301,40	107,7	SÍ	0,9	2,6	SÍ	2	SÍ
Plomo	423,12	466,08	358,0	444,60	322,20	393,80	124,2	NO	3,5	9,7	SÍ	6	SÍ
Selenio	23,34	23,30	21,8	23,32	19,62	23,98	107,0	SÍ	2,9	2,6	SÍ	2	SÍ
Vanadio	139,62	137,50	145,0	138,56	130,50	159,50	95,6	SÍ	1,0	4,0	SÍ	2	SÍ
Zinc	300,10	284,36	263,0	292,23	236,70	289,30	111,1	NO	33,1	5,7	NO	17	SÍ

Tabla 133.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los metales del material de referencia certificado. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Rept. Repetibilidad; Repro. Reproducibilidad; Recup. Recuperación; CV. Coeficiente de Variación; Incert. Incertidumbre.

Validación de Metales en Agua de Mar - Repetibilidad Material de Referencia Certificado												
Analito	Re.	Re.	Re.	Re.	Re.	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Aluminio	419,25	412,00	349,50	298,50	389,50	13,4	310,0	373,75	279,00	341,00	120,6	No
Antimonio	15,88	17,48	17,92	19,63	18,66	7,8	16,5	17,91	14,85	18,15	108,6	Sí
Arsénico	25,60	26,30	24,60	25,80	24,80	2,8	25,3	25,42	22,77	27,83	100,5	Sí
Cadmio	95,60	95,90	95,20	95,55	87,30	3,9	90,9	93,91	81,81	99,99	103,3	Sí
Cobre	194,49	180,60	178,80	187,10	183,80	3,4	198,0	184,96	178,20	217,80	93,4	Sí
Cromo	165,30	163,10	166,80	166,90	176,20	3,0	165,0	167,66	148,50	181,50	101,6	Sí
Estaño	29,12	17,77	20,84	26,69	28,80	20,6	19,9	24,64	17,91	21,89	123,8	No
Hierro	373,95	388,83	385,13	379,28	370,80	2,0	413,0	379,60	371,70	454,30	91,9	Sí
Manganeso	204,80	215,10	218,60	204,80	205,90	3,1	198,0	209,84	178,20	217,80	106,0	Sí
Niquel	297,10	291,80	299,00	294,70	295,10	0,9	274,0	295,54	246,60	301,40	107,9	Sí
Plomo	408,60	441,90	409,50	421,50	434,10	3,5	358,0	423,12	322,20	393,80	118,2	No
Selenio	22,84	23,62	22,68	23,18	24,38	2,9	21,8	23,34	19,62	23,98	107,1	Sí
Vanadio	137,40	140,00	141,00	139,40	140,30	1,0	145,0	139,62	130,50	159,50	96,3	Sí
Zinc	305,15	188,95	288,95	458,75	258,70	33,1	263,0	300,10	236,70	289,30	114,1	No

Tabla 134.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de metales en agua de mar del material de referencia certificado. Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Validación de Metales en Agua de Mar - Reproducibilidad del Material de Referencia Certificado												
Analito	Re.	Re.	Re.	Re.	Re.	CV (%)	Valor	Valor	Límite	Límite	Recup. (%)	Cumple Criterio
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)		Teórico (µg/l)	Real (µg/l)	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)		
Aluminio	349,50	147,75	237,25	232,50	226,00	30,2	310,0	238,60	279,00	341,00	77,0	No
Antimonio	15,88	16,82	14,69	14,10	15,26	6,9	16,5	15,35	14,85	18,15	93,0	Sí
Arsénico	25,60	27,30	26,60	26,00	26,70	2,5	25,3	26,44	22,77	27,83	104,5	Sí
Cadmio	87,30	87,65	84,00	87,75	88,80	2,1	90,9	87,10	81,81	99,99	95,8	Sí
Cobre	194,90	197,80	168,90	177,50	184,50	6,5	198,0	184,72	178,20	217,80	93,3	Sí
Cromo	165,30	143,80	167,40	168,30	169,30	6,6	165,0	162,82	148,50	181,50	98,7	Sí
Estaño	20,84	24,25	26,61	9,07	10,28	44,3	19,9	18,21	17,91	21,89	91,5	Sí
Hierro	388,83	383,35	455,05	425,03	436,28	7,4	413,0	417,71	371,70	454,30	101,1	Sí
Manganeso	204,80	204,10	204,80	201,10	207,10	1,1	198,0	204,38	178,20	217,80	103,2	Sí
Niquel	291,80	283,90	304,40	294,30	298,80	2,6	274,0	294,64	246,60	301,40	107,5	Sí
Plomo	408,60	475,70	533,40	453,90	458,80	9,7	358,0	466,08	322,20	393,80	130,2	No
Selenio	22,84	23,62	22,68	23,18	24,16	2,6	21,8	23,30	19,62	23,98	106,9	Sí
Vanadio	141,00	136,40	132,00	133,10	145,00	4,0	145,0	137,50	130,50	159,50	94,8	Sí
Zinc	258,70	279,35	289,95	299,25	294,55	5,7	263,0	284,36	236,70	289,30	108,1	Sí

Tabla 135.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de metales en agua de mar del material de referencia certificado.

Re. Réplica; CV. Coeficiente de Variación; Recup. Recuperación.

Intervalo de Linealidad y Límite de Cuantificación de Metales en Agua de Mar								
Analito	Intervalo Linealidad		Ax ² +Bx+C / Ax+B			Coefficiente	Límite	Validación
	Inferior (µg/l)	Superior (µg/l)	A	B	C	Regresión	Cuantificación (µg/l)	Completa
Aluminio	5,00	25,00	0,00502	0,0693		0,9993	5,0	NO
Antimonio	2,00	20,00	0,0025	42	0,0132	0,9991	2,0	SÍ
Arsénico	5,00	25,00	0,00371	0,02435		0,9999	5,0	SÍ
Cadmio	0,80	3,00	0,03093	0,00294		0,9994	0,8	SÍ
Cobre	10,00	60,00	0,00626	0,02035		0,9927	10,0	SÍ
Cromo	2,00	20,00	0,02077	0,04606		0,9998	2,0	SÍ
Estaño	10,00	50,00	0,00027	0,00485		0,9878	10,0	NO
Hierro	4,00	20,00	0,00848	0,04209		0,9994	4,0	SÍ
Manganeso	2,00	8,00	0,02049	0,00942		0,9991	2,0	SÍ
Niquel	10,00	50,00	0,00624	0,01808		0,9962	10,0	SÍ
Plomo	10,00	50,00	0,00125	0,00232		0,9960	10,0	NO
Selenio	5,00	20,00	0,05355	-0,02068		0,9986	5,0	SÍ
Vanadio	50,00	200,00	0,00213	0,02531		0,9999	50,0	SÍ
Zinc	2,00	8,00	0,0588	0,4715		0,9914	2,0	NO

Tabla 136.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de metales en agua de mar.

5.4. Cálculo de incertidumbres.

Cuando se expresa el resultado de una medición de una magnitud, es conveniente dar información de la calidad del resultado para poder evaluar su idoneidad. Sin dicha indicación, las mediciones no pueden compararse entre sí, con otros valores de referencia [106].

El método ideal para evaluar y expresar la incertidumbre de medida debe ser capaz de proporcionar tal intervalo, en particular, aquel con la probabilidad o el nivel de confianza que corresponda de forma realista a lo requerido.

Se define incertidumbre como el parámetro no negativo asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuibles.

Así pues decidimos calcular las incertidumbres de los resultados analíticos de nuestros métodos. Para ello pondremos dos ejemplos de cómo se ha realizado este cálculo, uno con un compuesto orgánico como un pesticida (Aldrín) y otro con un metal (Hierro).

La expresión del contenido de Aldrín en la muestra de agua de mar expresado en µg/L viene dada por la formula:

$$C_{Aldrin,Muestra} = C_{Aldrin,CG} * \frac{V_1}{V_2}$$

Siendo:

- $C_{Aldrin,Muestra}$: Concentración de Aldrín en la muestra problema.
- $C_{Aldrin,CG}$: Concentración de Aldrín leída en el cromatógrafo de gases.
- V_1 : Volumen final al que se concentró la muestra.
- V_2 : Volumen tomado de muestra.

La incertidumbre expandida es:

$$U = k * u_{Aldrin,Muestra}$$

Siendo:

- k : Factor de cobertura para un 95.45% de probabilidad.
- $u_{Aldrin,Muestra}$: Incertidumbre típica del resultado del pesticida en la muestra.

La metodología para el cálculo de la incertidumbre típica será la Ley de Propagación de Incertidumbres [107], y aplicándola obtenemos:

$$u_{AldrinMuestra}^2 = \left(\frac{\partial C_{AldrinMuestra}}{\partial C_{AldrinCG}} \right)^2 * u_{AldrinCG}^2 + \left(\frac{\partial C_{AldrinMuestra}}{\partial V_1} \right)^2 * u_{V1}^2 + \left(\frac{\partial C_{AldrinMuestra}}{\partial V_2} \right)^2 * u_{V2}^2$$

Siendo:

- $u_{Aldrin,CG}$: Incertidumbre típica de la concentración leída por el cromatógrafo.
- u_{V1} : Incertidumbre típica del volumen V_1 .
- u_{V2} : Incertidumbre típica del volumen V_2 .

Así pues, realizando las derivadas parciales obtenemos:

$$u_{AldrinMuestra}^2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 * u_{AldrinCG}^2 + \left(\frac{C_{AldrinCG}}{V_2} \right)^2 * u_{V1}^2 + \left(\frac{-C_{AldrinCG} * V_1}{V_2^2} \right)^2 * u_{V2}^2$$

Finalmente ya solo nos queda calcular cada una de las tres incertidumbres típicas.

Empezaremos por $u_{Aldrin,CG}$, incertidumbre típica de la concentración leída por el cromatógrafo. A esta incertidumbre le afectan las siguientes contribuciones:

1. Calibración del instrumento de medida.
2. Deriva del equipo.
3. Resolución del instrumento.
4. Falta de repetibilidad.

La incertidumbre de la calibración del instrumento, a su vez, está dividida en tres causas de influencia: la contribución del patrón, la contribución de la recta de calibrado y la de la resolución del equipo.

Para calcular la contribución del patrón de Aldrín, 14.8 µg/L, expresaremos la fórmula con la que se preparó a partir de del estándar de Aldrín ofrecido por la casa de reactivos. Este valor de Aldrín o de cualquier otro compuesto orgánico se debe al nivel más bajo de la validación del Aldrín.

$$C_{Patrón} = C_{Standar} * \frac{V_a}{V_b} * \frac{V_c}{V_d}$$

Siendo:

- $C_{Patrón}$: Concentración del patrón preparado de Aldrín, 14.8 µg/L
- $C_{Standar}$: Concentración del estándar de Aldrín, 1970000 µg/L
- V_a : Volumen tomado del estándar, 0.250 ml.
- V_b : Volumen del matraz de la solución madre de Aldrín, 100ml.
- V_c : Volumen tomado de la disolución madre para preparar la disolución a validar, 0.150 ml.
- V_d : Volumen del matraz de la solución a validar, 50ml.

Para calcular la incertidumbre típica de la concentración del patrón de 14.8 µg/L se aplicó la expresión de las incertidumbres típicas relativas, ya que como podemos ver las magnitudes de entrada no están correlacionadas:

$$\left(\frac{u_{Patrón}}{C_{Patrón}}\right)^2 = \left(\frac{u_{S\ tan\ dar}}{C_{S\ tan\ dar}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Va}}{V_a}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vb}}{V_b}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vc}}{V_c}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vd}}{V_d}\right)^2$$

Siendo:

- $u_{Patrón}$: Incertidumbre asociada a la preparación del patrón de Aldrín.
- $u_{S\ tan\ dar}$: Incertidumbre asociada al estándar de Aldrín, ±1%.
- u_{Va} : Incertidumbre asociada a la microjeringa de la solución madre, ±1%
- u_{Vb} : Incertidumbre asociada al matraz de 100ml, ±0.10ml.
- u_{Vc} : Incertidumbre asociada a la microjeringa de la solución hija, ±1%.
- u_{Vd} : Incertidumbre asociada al matraz de 50ml, ±0.06ml.

En todos estos casos al ser datos de intervalos, p.ej. ±0.06ml, el resultado de la incertidumbre se dividirá por $\sqrt{3}$ ya que es una distribución rectangular. El dato de incertidumbre de los estándares es aportado por el fabricante. Tanto en el caso de las microjeringas como en el de los matraces, la incertidumbre no se calculó, si no que se aplicó su tolerancia como la máxima de sus incertidumbres. Se decidió de esta manera para evitar el tedioso cálculo de la incertidumbre del material volumétrico. De esta manera, nos aseguramos que nuestro intervalo de incertidumbre no se quede escaso ya que la incertidumbre del material volumétrico siempre va a ser menor a su tolerancia, porque si no fuera así perdería su rango de clase.

La contribución a la incertidumbre debido a la recta de calibrado se estima mediante el calculo de la desviación estándar residual, $s_{y,x}$. Para ello debemos coger la recta de calibrado o en caso de tener varias cogeremos la de peor pendiente, de esta manera nos vamos al peor de los casos posibles.

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum (y_{real} - y_{teorica})^2}{n - 2}} \quad u_{\text{RectaCalibrado}} = \frac{s_{y,x}}{m}$$

Siendo:

- y_{real} : Lectura del área de Aldrín en cada punto de calibrado.
- $y_{teorica}$: Lectura del área de Aldrín interpolada en la recta.
- n : Número de puntos de la recta de calibrado.
- m : Pendiente de la recta de calibrado.

Finalmente la contribución a la incertidumbre debida a la calibración del instrumento se la añade la contribución debida a la resolución del equipo:

$$u_{\text{Resolucion}} = \frac{\text{Resolucion}/2}{\sqrt{3}}$$

Siendo la resolución del cromatógrafo una unidad de área. A su vez este resultado debe ser dividido entre la pendiente de la recta de calibrado para expresar la incertidumbre típica debida a la resolución del equipo en unidades de concentración.

Con esto, ya tenemos las tres contribuciones a la incertidumbre de la calibración, las cuales se suman el cuadrado de las contribuciones, por ello:

$$u_{\text{Calibración}} = \sqrt{u_{\text{Patrón}}^2 + u_{\text{RectaCalibrado}}^2 + u_{\text{Resolución}}^2}$$

El segundo paso es el cálculo de la incertidumbre debida a la deriva del equipo. Sin embargo la contribución por derivas instrumentales no habría que considerarlas si se dispone del valor de la reproducibilidad obtenida en verdaderas condiciones de reproducibilidad [108]. Este es nuestro caso ya que tenemos suficientes datos de reproducibilidad en diferentes días y con diferentes calibraciones, por ello esta contribución no la vamos a calcular ya que quedará incluida en la incertidumbre tipo A que obtenemos con los datos de validación.

En tercer lugar calcularemos la contribución debida a la resolución del instrumento. Nos preguntamos como es posible que vuelva a aparecer esta contribución, la explicación se debe a que la resolución interviene doblemente, una en la calibración del equipo y otra en la lectura de la muestra.

$$u_{\text{Resolución}} = \frac{\text{Resolución}/2}{\sqrt{3}}$$

Que a su vez hay que dividirlo por la pendiente de la recta de calibrado para convertir la unidades de área a concentración.

Y en cuarto lugar nos falta calcular la contribución debida a la falta de repetibilidad del instrumento, la cual tampoco la vamos a considerar ya que también va a quedar incluida en la reproducibilidad. Con lo que, finalmente, de las cuatro contribuciones a la ($u_{\text{Aldrin,CG}}$) incertidumbre típica de la concentración leída por el cromatógrafo, solo nos contribuyen dos, y resulta:

$$u_{\text{Aldrin,CG}} = \sqrt{u_{\text{Calibración}}^2 + u_{\text{Resolución}}^2}$$

El siguiente termino que tenemos que calcular es u_{V_1} , la incertidumbre típica del volumen final al que se llevo la muestra. Este volumen fue de 1ml y para ello se uso una pipeta aforada clase A, cuya tolerancia es ± 0.008 ml. Una vez consideraremos la incertidumbre de la pipeta como su tolerancia, a sabiendas de que será un valor menor. Así pues:

$$u_{V_1} = \frac{0.008}{\sqrt{3}}$$

El siguiente término que tenemos que calcular es u_{V_2} , la incertidumbre típica del volumen inicial medido para empezar con el análisis. Este volumen fue de 500ml y para ello se uso una probeta, cuya tolerancia es ± 2.0 ml. Una vez consideraremos la incertidumbre de la probeta como su tolerancia, a sabiendas de que será un valor menor. Así pues:

$$u_{V_2} = \frac{2.0}{\sqrt{3}}$$

Pues ya tenemos calculados todos los términos de la ecuación obtenida por la ley de propagación de incertidumbres:

$$u_{AldrinMuestra}^2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 * u_{AldrinCG}^2 + \left(\frac{C_{AldrinCG}}{V_2}\right)^2 * u_{V_1}^2 + \left(\frac{-C_{AldrinCG} * V_1}{V_2^2}\right)^2 * u_{V_2}^2$$

Y de esta manera obtenemos el valor de Incertidumbre típica del resultado del pesticida en la muestra, $u_{Aldrin,Muestra}$. Así pues ya solo nos que calcular la incertidumbre expandida:

$$U = k * u_{Aldrin,Muestra}$$

Para ello debemos calcular el valor de k , factor de cobertura para un 95.45% de probabilidad. Y para ello necesitamos calcular el número de grados efectivos de libertad:

$$V_{eff} = \frac{u_{Aldrin}^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_{Xi}^4}{Vi}} = \frac{u_{Aldrin}^4}{\frac{u_A^4}{n-1} + \frac{u_{Aldrin,CG}^4}{\infty} + \frac{u_{V1}^4}{\infty} + \frac{u_{V2}^4}{\infty}}$$

Siendo:

- V_{eff} : Número de grados efectivos de libertad.
- u_{Aldrin} : Incertidumbre típica del pesticida Aldrín.
- u_{Xi} : Cada una de las incertidumbres típicas, tanto cada una de las tipo B como la tipo A.
- Vi : grados de libertad, en el caso de las incertidumbres tipo A son $n-1$, y para las tipo B se utiliza como criterio conservador ∞ .

Con el valor de V_{eff} podemos calcular el valor del factor de confianza por medio de la tabla de distribución de t de student. En la cual, para un 95.45% de probabilidad, hay una tendencia hacia el valor $k = 2$. No obstante en nuestro caso no siempre se cumple esta tendencia y por ello hubo que calcularla para cada uno de los parámetros analizados.

Para terminar hay que tener en cuenta una sola cosa más, y es el valor de la corrección, es decir a la incertidumbre expandida, U , hay que sumarle el valor que se desvía de la recuperación, es decir, cuando hicimos la validaciones utilizamos la recuperación como criterio de exactitud, y en caso de que la recuperación fuera del 100% la corrección que habría que aplicar es cero pero

en el caso del Aldrín la recuperación fue de un 102.5% , con lo cual al valor de U , expresado en tanto por ciento, hay que sumarle un 2.5%.

Así pues obtenemos que la incertidumbre expandida para determinar el pesticida Aldrín en agua de mar sea:

$$U = 8.24\%$$

Para el resto de los compuestos orgánicos se pueden ver sus incertidumbres en las tablas de la 137 y 141.

Incertidumbres asociadas a la determinación de los PAH's (%)			
Acenaphtene	46.59	Chrysene	38.05
Acenaphthylene	56.27	Dibenzo(a,h)Anthracene	174.23
Anthracene	28.60	Fluoranthene	15.44
Benzo(a)Anthracene	58.01	Fluorene	30.11
Benzo(b)Fluoranthene	125.36	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	203.06
Benzo(k)Fluoranthene	67.82	Naphthalene	80.57
Benzo(g,h,i)perylene	96.35	Phenanthrene	23.07
Benzo(a)Pyrene	57.80	Pyrene	16.86

Tabla 137.- Resultados de las incertidumbres de los PAH's.

Incertidumbres asociadas a la determinación de PCB's (%)			
PCB 28	10.18	PCB 128	33,64
PCB 31	10.18	PCB 138	15,60
PCB 52	58.06	PCB 153	17,63
PCB 77	40.22	PCB 156	83,09
PCB 101	36.69	PCB 169	37,02
PCB 105	40.19	PCB 170	29,16
PCB 118	29.99	PCB 180	30,04
PCB 126	42.57		

Tabla 138.- Resultados de las incertidumbres de los PCB's.

Incertidumbres asociadas a la determinación de Pesticidas (%)			
4,4'-DDD	28.79	Ethion	56.66
4,4'-DDE	4.54	Ethoprophos	16.73
4,4'-DDT	19.60	Etrimfos	26.84
Aldrín	8.24	Fenamiphos	528.61
Azinphos Ethyl	33.29	Fenchlorphos	22.61
Azinphos Methyl	27.16	Fonofos	109.54
Benfuracarb	326.22	HCH-Alpha	7.91
Bromophos Ethyl	41.28	HCH-Beta	9.23
Bromophos Methyl	15.71	HCH-delta	26.11
Cadusafos	49.66	HCH-Gamma	8.37
Carbofuran	23.94	Heptachlor	56.68
Carbophenothion	103.68	Heptachlor-endo-epoxido	29.34
Chlorpyrifos	70.12	Linuron	20.13
Chlorpyrifos Methyl	98.06	Malathion	30.25
Clorfenvinphos	88.94	Methacrifos	111.17
Diazinon	16.43	Methidathion	28.28
Dichlofenthion	28.40	Methoxychlor	234.15
Dichlorvos	294.86	Pirimiphos Ethyl	15,42
Dieldrín	13.73	Pirimiphos Methyl	45,62
Endosulfan-Alpha	9.54	Propetamphos	88,08
Endosulfan-Beta	26.85	Propyzamide	33,79
Endosulfan-Sulfate	42.33	Sulfotep	96,62
Endrín	89.61	Tetrachlorvinphos	56,11

Tabla 139.- Resultados de las incertidumbres de los pesticidas.

Incertidumbres asociadas a la determinación de Fenoles (%)			
2,3-Dimethylphenol	15.10	2,4,6-Trimethylphenol	6.61
2,4-Dimethylphenol	29.26	3,4,5-Trimethylphenol	18.87
2,5-Dimethylphenol	29.26	4-Chloro-3-methylphenol	33.62
2,6-Dimethylphenol	8.43	2-Chlorophenol	8.36
3,4-Dimethylphenol	6.20	2,4-Dichlorophenol	19.21
3,5-Dimethylphenol	15.28	Pentachlorophenol	20.28
2-Methylphenol	9.16	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	11.37
3-Methylphenol	12.12	2,3,4-Trichlorophenol	17.36
4-Methylphenol	12.12	2,3,6-Trichlorophenol	13.63
Phenol	9.03	2,4,6-Trichlorophenol	18.26
2,3,5-Trimethylphenol	15.24	2-Nitrophenol	35.61
2,3,6-Trimethylphenol	7.77		

Tabla 140.- Resultados de las incertidumbres de los fenoles.

Incertidumbres asociadas a la determinación de los VOC's (%)			
Benzene	19.38	Ethylbenzene	13.57
Bromodichloromethane	17.42	1,1,2,2-Tetrachloroethane	16.33
Chlorobenzene	8.12	Tetrachloroethene	13.47
Dibromochloromethane	5.23	Tetrachloromethane	7.31
1,2-Dichlorobenzene	17.40	Toluene	23.17
1,3-Dichlorobenzene	16.28	Tribromomethane	15.27
1,4-Dichlorobenzene	14.67	1,1,1-Trichloroethane	19.09
1,1-Dichloroethane	19.30	1,1,2-Trichloroethane	11.62
1,2-Dichloroethane	21.06	Trichloroethene	11.86
1,1-Dichloroethene	7.01	Trichloromethane	14.35
Trans-1,2-Dichloroethene	8.14	1,2,4-Trichlorobenzene	8.01
1,2-Dichloropropane	10.99	1,3,5-Trichlorobenzene	28.67
Cis-1,3-Dichloropropene	9.91	1,2,3-Trichlorobenzene	9.58
Trans-1,3-Dichloropropene	12.12		

Tabla 141.- Resultados de las incertidumbres de los VOC's.

Una vez calculadas las incertidumbres de los compuestos orgánicos procederemos al cálculo de las mismas en la determinación de metales pesados en agua de mar. Para ello utilizaremos como ejemplo el hierro.

La expresión del contenido de hierro en la muestra de agua de mar expresado en $\mu\text{g/L}$ viene dada por la formula:

$$C_{Fe,muestra} = C_{Fe,AA} * \frac{V_1}{V_2}$$

Siendo:

- $C_{Fe,Muestra}$: Concentración de Hierro en la muestra problema.
- $C_{Fe,AA}$: Concentración de hierro leída en la absorción atómica, sería el valor de hierro aportado por el material de referencia certificado que usamos para la validación dividido diez veces ya que hemos diluido las muestras diez veces para disminuir el numero de sales, 0.0413 mg/L.
- V_1 : Volumen final al que se concentró la muestra.
- V_2 : Volumen tomado de muestra.

La incertidumbre expandida es:

$$U = k * u_{Fe,Muestra}$$

Siendo:

- k : Factor de cobertura para un 95.45% de probabilidad.
- $u_{Fe,Muestra}$: Incertidumbre típica del resultado del metal en la muestra.

La metodología para el cálculo de la incertidumbre típica será la Ley de Propagación de Incertidumbres [107], y aplicándola obtenemos:

$$u_{Fe,Muestra}^2 = \left(\frac{\partial C_{Fe,Muestra}}{\partial C_{Fe,AA}} \right)^2 * u_{Fe,AA}^2 + \left(\frac{\partial C_{Fe,Muestra}}{\partial V_1} \right)^2 * u_{V1}^2 + \left(\frac{\partial C_{Fe,Muestra}}{\partial V_2} \right)^2 * u_{V2}^2$$

Siendo:

- $u_{Fe,AA}$: Incertidumbre típica de la concentración leída por la absorción atómica.
- u_{V1} : Incertidumbre típica del volumen V_1 .
- u_{V2} : Incertidumbre típica del volumen V_2 .

Así pues, realizando las derivadas parciales obtenemos:

$$u_{Fe,Muestra}^2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 * u_{Fe,AA}^2 + \left(\frac{C_{Fe,AA}}{V_2} \right)^2 * u_{V1}^2 + \left(\frac{-C_{Fe,AA} * V_1}{V_2^2} \right)^2 * u_{V2}^2$$

Finalmente ya solo nos queda calcular cada una de las tres incertidumbres típicas.

Empezaremos por $u_{Fe,AA}$, incertidumbre típica de la concentración leída por la absorción atómica. A esta incertidumbre le afectan las siguientes contribuciones:

5. Calibración del instrumento de medida.
6. Deriva del equipo.
7. Resolución del instrumento.
8. Falta de repetibilidad.

La incertidumbre de la calibración del instrumento, a su vez, está dividida en tres causas de influencia: la contribución del patrón, la contribución de la recta de calibrado y la de la resolución del equipo.

Para calcular la contribución del patrón de hierro, 0.025 mg/L, expresaremos la formula con la que se preparó a partir de del estándar de hierro ofrecido por la casa de reactivos.

$$C_{Patrón} = C_{Standar} * \frac{V_a}{V_b} * \frac{V_c}{V_d}$$

Siendo:

- $C_{Patrón}$: Concentración del patrón preparado de Hierro, 0.025 mg/L
- $C_{Standar}$: Concentración del estándar de Aldrín, 1000 mg/L
- V_a : Volumen tomado del estándar, 0.050 ml.
- V_b : Volumen del matraz de la solución madre de hierro, 50ml.
- V_c : Volumen tomado de la disolución madre para preparar la disolución patrón, 1.25 ml.
- V_d : Volumen del matraz de la solución patrón, 50ml.

Para calcular la incertidumbre típica de la concentración del patrón de 0.025 mg/L se aplicó la expresión de las incertidumbres típicas relativas, ya que como podemos ver las magnitudes de entrada no están correlacionadas:

$$\left(\frac{u_{Patrón}}{C_{Patrón}} \right)^2 = \left(\frac{u_{Standar}}{C_{Standar}} \right)^2 + \left(\frac{u_{Va}}{V_a} \right)^2 + \left(\frac{u_{Vb}}{V_b} \right)^2 + \left(\frac{u_{Vc}}{V_c} \right)^2 + \left(\frac{u_{Vd}}{V_d} \right)^2$$

Siendo:

- $u_{Patrón}$: Incertidumbre asociada a la preparación del patrón de hierro.
- $u_{Standar}$: Incertidumbre asociada al estándar de hierro, $\pm 0.5\%$.

- u_{Va} : Incertidumbre asociada a la micropipeta de la solución madre, $\pm 1\%$
- u_{Vb} : Incertidumbre asociada al matraz de 50ml, $\pm 0.06\text{ml}$.
- u_{Vc} : Incertidumbre asociada a la micropipeta de la solución hija, $\pm 3\%$.
- u_{Vd} : Incertidumbre asociada al matraz de 50ml, $\pm 0.06\text{ml}$.

En todos estos casos al ser datos de intervalos, p.ej. $\pm 0.06\text{ml}$, el resultado de la incertidumbre se dividirá por $\sqrt{3}$ ya que es una distribución rectangular. El dato de incertidumbre de los estándares es aportado por el fabricante. Tanto en el caso de las micropipetas como en el de los matraces, la incertidumbre no se calculó, si no que se aplicó su tolerancia como la máxima de sus incertidumbres. Se decidió de esta manera para evitar el tedioso cálculo de la incertidumbre del material volumétrico. De esta manera, nos aseguramos que nuestro intervalo de incertidumbre no se quede escaso ya que la incertidumbre del material volumétrico siempre va a ser menor a su tolerancia, porque si no fuera así perdería su rango de clase.

La contribución a la incertidumbre debido a la recta de calibrado se estima mediante el cálculo de la desviación estándar residual, $s_{y,x}$. Para ello debemos coger la recta de calibrado o en caso de tener varias cogeremos la de peor pendiente, de esta manera nos vamos al peor de los casos posibles.

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum (y_{real} - y_{teorica})^2}{n - 2}} \quad u_{\text{RectaCalibrado}} = \frac{s_{y,x}}{m}$$

Siendo:

- y_{real} : Lectura del área de hierro en cada punto de calibrado.
- $y_{teorica}$: Lectura del área de hierro interpolada en la recta.

- n : Número de puntos de la recta de calibrado.
- m : Pendiente de la recta de calibrado.

Finalmente la contribución a la incertidumbre debida a la calibración del instrumento se la añade la contribución debida a la resolución del equipo:

$$u_{\text{Resolución}} = \frac{\text{Resolución}/2}{\sqrt{3}}$$

Siendo la resolución de la cámara de grafito 0.0001 unidad de absorbancia. A su vez este resultado debe ser dividido entre la pendiente de la recta de calibrado para expresar la incertidumbre típica debida a la resolución del equipo en unidades de concentración.

Con esto, ya tenemos las tres contribuciones a la incertidumbre de la calibración, las cuales no se suman, si no el cuadrado de las contribuciones, por ello:

$$u_{\text{Calibración}} = \sqrt{u_{\text{Patrón}}^2 + u_{\text{RectaCalibrado}}^2 + u_{\text{Resolución}}^2}$$

El segundo paso es el cálculo de la incertidumbre debida a la deriva del equipo. Sin embargo la contribución por derivas instrumentales no habría que considerarlas si se dispone del valor de la reproducibilidad obtenida en verdaderas condiciones de reproducibilidad [108]. Este es nuestro caso ya que tenemos suficientes datos de reproducibilidad en diferentes días y con diferentes calibraciones, por ello esta contribución no la vamos a calcular ya que quedará incluida en la incertidumbre tipo A que obtenemos con los datos de validación.

En tercer lugar calcularemos la contribución debida a la resolución del instrumento. Nos preguntamos como es posible que vuelva a aparecer esta contribución, la explicación se debe a que la resolución interviene doblemente, una en la calibración del equipo y otra en la lectura de la muestra.

$$u_{\text{Resolución}} = \frac{\text{Resolución}/2}{\sqrt{3}}$$

Que a su vez hay que dividirlo por la pendiente de la recta de calibrado para convertir la unidades de área a concentración.

Y en cuarto lugar nos falta calcular la contribución debida a la falta de repetibilidad del instrumento, la cual tampoco la vamos a considerar ya que también va a quedar incluida en la reproducibilidad. Con lo que, finalmente, de las cuatro contribuciones a la ($u_{Fe,AA}$) incertidumbre típica de la concentración leída por el cromatógrafo, solo nos contribuyen dos, y resulta:

$$u_{Fe,AA} = \sqrt{u_{\text{Calibración}}^2 + u_{\text{Resolución}}^2}$$

El siguiente termino que tenemos que calcular es u_{V_1} , la incertidumbre típica del volumen final al que se llevo la muestra. Este volumen fue de 50ml y para ello se uso un matraz aforada clase A, cuya tolerancia es ± 0.06 ml. Una vez más, consideraremos la incertidumbre del matraz como su tolerancia, a sabiendas de que será un valor menor. Así pues:

$$u_{V_1} = \frac{0.06}{\sqrt{3}}$$

El siguiente término que tenemos que calcular es u_{V_2} , la incertidumbre típica del volumen tomado inicial medido para empezar con el análisis. Este volumen fue de 5ml y para ello se usó una micropipeta, cuya tolerancia es ± 0.04 ml. Una vez más, consideraremos la incertidumbre de la pipeta como su tolerancia, a sabiendas de que será un valor menor. Así pues:

$$u_{V_1} = \frac{0.04}{\sqrt{3}}$$

Pues ya tenemos calculados todos los términos de la ecuación obtenida por la ley de propagación de incertidumbres:

$$u_{Fe,Muestra}^2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 * u_{Fe,AA}^2 + \left(\frac{C_{Fe,AA}}{V_2}\right)^2 * u_{V_1}^2 + \left(\frac{-C_{Fe,AA} * V_1}{V_2^2}\right)^2 * u_{V_2}^2$$

Y de esta manera obtenemos el valor de Incertidumbre típica del resultado del pesticida en la muestra, $u_{Fe,Muestra}$. Así pues ya solo nos queda calcular la incertidumbre expandida:

$$U = k * u_{Fe,Muestra}$$

Para ello debemos calcular el valor de k , factor de cobertura para un 95.45% de probabilidad. Y para ello necesitamos calcular el número de grados efectivos de libertad:

$$v_{eff} = \frac{u_{Fe}^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_{Xi}^4}{Vi}} = \frac{u_{Fe}^4}{\frac{u_A^4}{n-1} + \frac{u_{Fe,AA}^4}{\infty} + \frac{u_{V_1}^4}{\infty} + \frac{u_{V_2}^4}{\infty} + \frac{u_{MRC}^4}{\infty}}$$

Siendo:

- V_{eff} : Número de grados efectivos de libertad.
- u_{Fe} : Incertidumbre típica del pesticida hierro.
- u_{Xi} : Cada una de las incertidumbres típicas, tanto de las tipo B como la tipo A.
- Vi : grados de libertad, en el caso de las incertidumbres tipo A son $n-1$, y para las tipo B se utiliza como criterio conservador ∞ .
- u_{MRC} : Incertidumbre típica del material de referencia certificado usado en la validación. Este valor es aportado por el fabricante del mismo y aunque sea un producto certificado, no esta eximido de una incertidumbre.

Con el valor de V_{eff} podemos calcular el valor del factor de confianza por medio de la tabla de distribución de t de student. En la cual, para un 95.45% de probabilidad, hay una tendencia hacia el valor $k = 2$. No obstante en nuestro caso no siempre se cumple esta tendencia y por ello hubo que calcularla para cada uno de los parámetros analizados.

Para terminar hay que tener en cuenta una sola cosa más, y es el valor de la corrección, es decir a la incertidumbre expandida, U , hay que sumarle el valor que se desvía de la recuperación, es decir, cuando hicimos la validaciones utilizamos la recuperación como criterio de exactitud, y en caso de que la recuperación fuera del 100% la corrección que habría que aplicar es cero pero en el caso del hierro la recuperación fue de un 96.5% , con lo cual el valor de U , expresado en tanto por ciento, hay que sumarle un 3.5%.

Así pues obtenemos que la incertidumbre expandida para determinar el metal hierro en agua de mar sea:

$$U = 9.66\%$$

Para el resto de los metales pesados se pueden ver sus incertidumbres en la tabla 142.

Incertidumbres asociadas a la determinación de metales (%)			
Aluminio	18.55	Hierro	9.66
Antimonio	35.82	Manganeso	12.11
Arsénico	36.10	Níquel	17.57
Cadmio	9.58	Plomo	34.63
Cobre	18.96	Selenio	23.18
Cromo	10.69	Vanadio	34.92
Estaño	50.41	Zinc	31.50

Tabla 142.- Resultados de las incertidumbres de metales.

5.5. Resultados obtenidos y discusión de los mismos.

En el presente apartado, se incluyen los resultados experimentales obtenidos de los 24 puntos de muestreo (13 en las costas de la isla de Gran Canaria y 11 en el muelle de La Luz en Las Palmas de Gran Canaria) junto con la discusión de los mismos. Como se ha indicado con anterioridad, se ha considerado oportuno estudiar por separado los compuestos orgánicos de los metales pesados, así como, para facilitar el estudio de los resultados se presentan por separado los correspondientes a las costas de los correspondientes a el puerto.

La localización de los puntos de muestreo se pueden ver en el apartado “Área de estudio” que se encuentra al principio de la presenta tesis doctoral.

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos en las tablas 143 a 184, los trece puntos de la costa se identificarán numéricamente más una letra que indicará cada una de las veces que se ha muestreado. Así 1-A significa el punto uno de la costa y el muestreo primero (A), el 1-B significa el mismo punto uno pero realizado en otro muestreo, el segundo(B), y así sucesivamente. En cuanto a los puntos del puerto llevarán la misma identificación salvo que se le añadirá delante la letra P (puerto) para diferenciarlos; así P2-C, quiere decir el punto dos del puerto y el muestreo tercero (C). En el caso del puerto hay once puntos como se menciona en apartados anteriores.

Resultados Pesticidas Organoclorados – Muestreo Costa 15 de mayo 2007													
Pesticidas Organoclorados	1-A	2-A	3-A	4-A	5-A	6-A	7-A	8-A	9-A	10-A	11-A	12-A	13-A
Aldrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Gamma	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Delta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor-endo-epoxido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methoxychlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benfuracarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cadusafos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethoprophos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propyzamide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Linuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 143.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los pesticidas organoclorados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organoclorados - Muestreo Costa 26 de agosto 2008													
Pesticidas Organoclorados	1-B	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B	8-B	9-B	10-B	11-B	12-B	13-B
Aldrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Gamma	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Delta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor-endo-epoxido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methoxychlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benfuracarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cadusafos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethoprophos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propyzamide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Linuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 144.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas costeras de los pesticidas organoclorados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organoclorados - Muestreo Costa 1 de diciembre 2008													
Pesticidas Organoclorados	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C	8-C	9-C	10-C	11-C	12-C	13-C
Aldrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Gamma	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Delta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor-endo-epoxido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methoxychlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benfuracarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cadusafos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethoprophos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propyzamide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Linuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 145.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los pesticidas organoclorados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organofosforados - Muestreo Costa 15 de mayo 2007													
Pest. Organofosforados	1-A	2-A	3-A	4-A	5-A	6-A	7-A	8-A	9-A	10-A	11-A	12-A	13-A
Azinphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azinphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbophenothion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorfenvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlofenthion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlorvos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etrimfos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenclorphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fonofos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Malathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methidathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propetamphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfotep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrachlorvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 146.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas costeras de los pesticidas organofosforados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organofosforados - Muestreo Costa 26 de agosto 2008													
Pest. Organofosforados	1-B	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B	8-B	9-B	10-B	11-B	12-B	13-B
Azinphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azinphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbophenothion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorfenvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlofenthion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlorvos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etrimfos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenchlorphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fonofos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Malathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methidathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propetamphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfotep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrachlorvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 147.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas costeras de los pesticidas organofosforados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organofosforados - Muestreo Costa 1 de diciembre 2008													
Pest. Organofosforados	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C	8-C	9-C	10-C	11-C	12-C	13-C
Azinphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azinphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbophenothion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorfenvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlofenthion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlorvos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etrimfos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenchlorphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fonofos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Malathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methidathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propetamphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfotep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrachlorvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 148.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas costeras de los pesticidas organofosforados en µg/L.

Resultados PAH's - Muestreo del Costa 13 de agosto 2007													
PAH's	1-A	2-A	3-A	4-A	5-A	6-A	7-A	8-A	9-A	10-A	11-A	12-A	13-A
Acenaphthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Anthracene	-	-	-	0,005	-	-	0,005	-	-	-	-	-	0,005
Benzo(b)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	0,022	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,008
Benzo(g,h,i)perylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chrysene	-	0,003	0,003	0,003	0,003	-	0,003	-	-	-	-	-	0,002
Dibenzo(a,h)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluorene	-	-	0,016	-	0,018	-	-	-	-	-	-	-	0,001
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naphthalene	-	-	-	-	-	0,053	-	-	-	-	-	-	-
Phenanthrene	0,027	0,028	0,031	0,033	0,037	0,002	0,001	0,003	0,002	-	0,002	0,005	0,006
Pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 149.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los PAH's en µg/L.

Resultados PAH's - Muestreo del Costa 28 de febrero 2008													
PAH's	1-B	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B	8-B	9-B	10-B	11-B	12-B	13-B
Acenaphtene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chrysene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluorene	0,016	0,018	0,022	0,022	0,020	0,025	0,019	0,021	0,021	0,020	0,019	0,019	0,015
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naphthalene	0,027	0,012	0,016	0,012	0,014	0,024	-	-	-	-	0,008	-	0,005
Phenanthrene	0,016	0,045	0,039	0,039	0,036	0,045	0,036	0,038	0,039	0,038	0,036	0,037	0,033
Pyrene	-	-	0,010	0,010	0,009	0,011	-	0,010	0,011	-	0,009	0,009	0,011

Tabla 150.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas de las costas de los PAH's en µg/L.

Resultados PAH's - Muestreo del Costa 19 de agosto 2008													
PAH's	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C	8-C	9-C	10-C	11-C	12-C	13-C
Acenaphthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chrysene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluorene	0,008	-	0,019	0,022	-	0,015	0,009	-	0,017	0,019	0,022	-	0,018
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naphthalene	0,022	-	0,018	0,022	-	0,034	-	-	-	-	0,012	-	0,016
Phenanthrene	0,008	-	0,029	0,037	0,042	0,039	0,032	0,033	0,008	0,028	0,016	0,027	0,038
Pyrene	-	-	0,011	0,010	-	0,009	-	0,009	0,011	-	0,010	0,008	0,009

Tabla 151.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los PAH's en µg/L.

Resultados PCB's - Muestreo Costa 15 de mayo 2007													
PCB's	1-A	2-A	3-A	4-A	5-A	6-A	7-A	8-A	9-A	10-A	11-A	12-A	13-A
PCB 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 128	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 153	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 152.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los PCB's en µg/L.

Resultados PCB's - Muestreo Costa 26-de agosto 2008													
PCB's	1-B	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B	8-B	9-B	10-B	11-B	12-B	13-B
PCB 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 128	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 153	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 153.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas de las costas de los PCB's en µg/L.

Resultados PCB's - Muestreo Costa 1 de diciembre 2008													
PCB's	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C	8-C	9-C	10-C	11-C	12-C	13-C
PCB 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 128	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 153	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 154.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los PCB's en µg/L.

Resultados Fenoles - Muestreo Costa 23 de abril 2007													
Fenoles	1-A	2-A	3-A	4-A	5-A	6-A	7-A	8-A	9-A	10-A	11-A	12-A	13-A
1,2,3-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Nitrophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chloro-3-methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 155.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los fenoles en µg/L.

Resultados Fenoles - Muestreo Costa 13 de agosto 2007													
Fenoles	1-B	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B	8-B	9-B	10-B	11-B	12-B	13-B
1,2,3-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Nitrophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chloro-3-methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 156.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas de las costas de los fenoles en µg/L.

Resultados Fenoles - Muestreo Costa 28 de febrero 2008													
Fenoles	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C	8-C	9-C	10-C	11-C	12-C	13-C
1,2,3-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Nitrophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chloro-3-methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 157.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los fenoles en µg/L.

Resultados VOC's - Muestreo Costa 23 de abril 2007													
VOC's	1-A	2-A	3-A	4-A	5-A	6-A	7-A	8-A	9-A	10-A	11-A	12-A	13-A
Benceno	Trazas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromodiclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromoclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etilbenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetraclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	-	-	-	-	-	0,040	-	-	0,030	-	-	-	-
Tribromometano	Trazas	0,460	Trazas	0,022	Trazas	Trazas	Trazas						
Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triclorometano	0,700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,1-Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2-tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2,2-Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cis-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloropropano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 158.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los VOC's en µg/L.

Resultados VOC's - Muestreo Costa 13 de agosto 2007													
VOC's	1-B	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B	8-B	9-B	10-B	11-B	12-B	13-B
Benceno	Trazas	Trazas	Trazas	-	Trazas	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromodiclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromoclorometano	-	-	Trazas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etilbenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetraclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	Trazas	-	-	-	-	Trazas	-	-	-	-	-	-	-
Tribromometano	0,006	Trazas	0,365	-	0,309	Trazas	0,029	Trazas	0,050	0,001	Trazas	0,076	Trazas
Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,1-Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2-Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2,2-Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cis-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloropropano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 159.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los VOC's en µg/L.

Resultados VOC's - Muestreo Costa 28 de febrero 2008													
VOC's	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C	8-C	9-C	10-C	11-C	12-C	13-C
Benceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromodiclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromoclorometano	Trazas	-	-	Trazas	Trazas	-	-	Trazas	-	Trazas	-	-	-
Etilbenceno	Trazas	-	Trazas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetraclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	-	-	Trazas	-	-	-	Trazas	-	-	Trazas	-	Trazas	Trazas
Tribromometano	Trazas	-	0,100	-	0,010	-	0,050	Trazas	Trazas	-	-	-	-
Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,1-Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2-Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Trazas	-
1,1,2,2-Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cis-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Trazas	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloropropano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 160.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los VOC's en µg/L.

Resultados Pesticidas Organoclorados - Muestreo Puerto 20 de septiembre 2007											
Pest. Organoclorados	P1-A	P2-A	P3-A	P4-A	P5-A	P6-A	P7-A	P8-A	P9-A	P10-A	P11-A
Aldrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Gamma	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Delta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor-endo-epoxido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methoxychlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benfuracarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cadusafos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethoprophos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propyzamide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Linuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 161.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organoclorados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organoclorados - Muestreo Puerto 17 de diciembre 2007											
Pest. Organoclorados	P1-B	P2-B	P3-B	P4-B	P5-B	P6-B	P7-B	P8-B	P9-B	P10-B	P11-B
Aldrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Gamma	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Delta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor-endo-epoxido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methoxychlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benfuracarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cadusafos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethoprophos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propyzamide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Linuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 162.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organoclorados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organoclorados - Muestreo Puerto 06 de mayo 2008											
Pest. Organoclorados	P1-C	P2-C	P3-C	P4-C	P5-C	P6-C	P7-C	P8-C	P9-C	P10-C	P11-C
Aldrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endrín	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Beta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Gamma	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCH-Delta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor-endo-epoxido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methoxychlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benfuracarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cadusafos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethoprophos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propyzamide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Linuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 163.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organoclorados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organofosforados - Muestreo Puerto 20 de septiembre 2007											
Pest. Organofosforados	1-A	2-A	3-A	4-A	5-A	6-A	7-A	8-A	9-A	10-A	11-A
Azinphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azinphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbophenothion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorfenvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlofenthion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlorvos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etrimfos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenchlorphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fonofos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Malathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methidathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propetamphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfotep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrachlorvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 164.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organofosforados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organofosforados - Muestreo Puerto 17 de diciembre 2007											
Pest. Organofosforados	1-B	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B	8-B	9-B	10-B	11-B
Azinphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azinphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbophenothion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorfenvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlofenthion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlorvos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etrimfos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenchlorphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fonofos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Malathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methidathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propetamphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfotep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrachlorvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 165.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organofosforados en µg/L.

Resultados Pesticidas Organofosforados - Muestreo Puerto 6 de mayo 2008											
Pest. Organofosforados	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C	8-C	9-C	10-C	11-C
Azinphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azinphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromophos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbophenothion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorfenvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlofenthion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlorvos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etrimfos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenchlorphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fonofos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Malathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrifos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methidathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos Methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propetamphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfotep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrachlorvinphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 166.-Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organofosforados en µg/L.

Resultados PAH's - Muestreo del Puerto 20 de septiembre 2007											
PAH's	P1-A	P2-A	P3-A	P4-A	P5-A	P6-A	P7-A	P8-A	P9-A	P10-A	P11-A
Acenaphthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	0,053	-	-	-
Benzo(a)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pyrene	-	-	-	-	-	0,037	-	0,035	-	-	-
Chrysene	-	-	-	-	0,006	0,008	0,004	0,043	0,007	-	-
Dibenzo(a,h)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluorene	0,008	0,011	0,005	0,009	-	-	0,008	0,047	0,009	0,007	0,008
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naphthalene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenanthrene	0,004	0,005	0,001	0,008	0,038	0,007	0,010	0,251	0,013	0,007	0,004
Pyrene	-	-	-	-	0,004	-	-	0,053	-	-	-

Tabla 167.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PAH's en µg/L.

Resultados PAH's - Muestreo del Puerto 17 de diciembre 2007											
PAH's	P1-B	P2-B	P3-B	P4-B	P5-B	P6-B	P7-B	P8-B	P9-B	P10-B	P11-B
Acenaphthene	-	-	-	0,101	-	0,500	-	-	-	-	-
Acenaphthylene	-	-	-		0,069	1,003	-	-	-	-	-
Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chrysene	-	-	-	0,016	0,022	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluorene	0,013	0,011	0,083	0,401	0,272	1,691	0,164	0,042		0,019	0,025
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naphthalene	0,013	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenanthrene	0,015	0,012	0,042	0,495	0,473		0,314	0,075	0,036	-	0,041
Pyrene	0,012	0,008	0,012	0,120	0,079	0,280	0,104	0,029	0,015	0,014	0,014

Tabla 168.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PAH's en µg/L.

Resultados PAH's - Muestreo del Puerto 6 de mayo 2008											
PAH's	P1-C	P2-C	P3-C	P4-C	P5-C	P6-C	P7-C	P8-C	P9-C	P10-C	P11-C
Acenaphthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylene	-	-	-	-	0,010	-	-	-	-	-	-
Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chrysene	-	-	-	-	0,009	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)Anthracene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluorene	0,009	0,004	0,004	0,005	0,067	0,006	0,019	0,005	0,006	0,005	-
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naphthalene	0,207	0,017	-	-	0,090	-	-	-	-	-	-
Phenanthrene	0,006	0,002	0,003	0,004	0,112	0,007	0,051	0,009	0,008	0,004	-
Pyrene	0,003	-	-	-	0,019	-	0,013	-	0,001	-	-

Tabla 169.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PAH's en µg/L.

Resultados PCB's - Muestreo Puerto 20 de septiembre 2007											
PCB's	P1-A	P2-A	P3-A	P4-A	P5-A	P6-A	P7-A	P8-A	P9-A	P10-A	P11-A
PCB 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 128	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 153	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 170.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PCB's en µg/L.

Resultados PCB's - Muestreo Puerto 17 de diciembre 2007											
PCB's	P1-A	P2-A	P3-A	P4-A	P5-A	P6-A	P7-A	P8-A	P9-A	P10-A	P11-A
PCB 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 128	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 153	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 171.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PCB's en µg/L.

Resultados PCB's - Muestreo Puerto 6 de mayo 2008											
PCB's	P1-C	P2-C	P3-C	P4-C	P5-C	P6-C	P7-C	P8-C	P9-C	P10-C	P11-C
PCB 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 128	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 153	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 156	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 172.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PCB's en µg/L.

Resultados Fenoles - Muestreo Puerto 20 de septiembre 2007											
Fenoles	P1-A	P2-A	P3-A	P4-A	P5-A	P6-A	P7-A	P8-A	P9-A	P10-A	P11-A
1,2,3-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Nitrophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chloro-3-methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 173.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los fenoles en µg/L.

Resultados Fenoles - Muestreo Puerto 17 de diciembre 2007											
Fenoles	P1-B	P2-B	P3-B	P4-B	P5-B	P6-B	P7-B	P8-B	P9-B	P10-B	P11-B
1,2,3-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Nitrophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chloro-3-methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 174.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los fenoles en µg/L.

Resultados Fenoles - Muestreo Puerto 6 de mayo 2008											
Fenoles	P1-C	P2-C	P3-C	P4-C	P5-C	P6-C	P7-C	P8-C	P9-C	P10-C	P11-C
1,2,3-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dichlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Nitrophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4,5-Trimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chloro-3-methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Methylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentachlorophenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 175.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los fenoles en µg/L.

Resultados VOC's - Muestreo Puerto 20 de septiembre 2007											
VOC's	P1-A	P2-A	P3-A	P4-A	P5-A	P6-A	P7-A	P8-A	P9-A	P10-A	P11-A
Benceno	-	-	-	-	-	-	Trazas	-	-	Trazas	Trazas
Bromodichlorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromoclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloropropano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cis-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etilbenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Trazas	Trazas
1,1,2,2-Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetraclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Trazas
Tribromometano	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,1-Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2-tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triclorometano	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	Trazas	-	Trazas	Trazas	Trazas

Tabla 176.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los VOC's en µg/L.

Resultados VOC's - Muestreo Puerto 17 de diciembre 2007											
VOC's	P1-B	P2-B	P3-B	P4-B	P5-B	P6-B	P7-B	P8-B	P9-B	P10-B	P11-B
Benceno	0,690	Trazas	Trazas	-	Trazas	-	-	-	-	-	-
Bromodichlorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromoclorometano	-	-	Trazas	-	Trazas	-	-	-	-	-	Trazas
1,2-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloropropano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cis-1,3-Dicloropropano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,3-Dicloropropano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etilbenceno	Trazas	-	-	-	-	-	-	-	Trazas	-	-
1,1,2,2-Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetracloroetano	-	-	-	-	Trazas	-	-	Trazas	-	-	Trazas
Tetraclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	Trazas	-	Trazas	-	-	-	-	-	Trazas	-	-
Tribromometano	Trazas	-	-	-	Trazas	0,030	Trazas	-	-	Trazas	-
1,1,1-Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2-tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triclorometano	4,120	Trazas	Trazas								

Tabla 177.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los VOC's en µg/L.

Resultados VOC's - Muestreo Puerto 6 de febrero 2008											
VOC's	P1-C	P2-C	P3-C	P4-C	P5-C	P6-C	P7-C	P8-C	P9-C	P10-C	P11-C
Benceno	Trazas	Trazas	Trazas	-	-	-	-	-	-	Trazas	Trazas
Bromodiclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromoclorometano	-	Trazas	Trazas	-	Trazas	-	-	-	Trazas	-	-
1,2-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-Diclorobenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,2-Dicloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloropropano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cis-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trans-1,3-Dicloropropeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etilbenceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2,2-Tetracloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetracloroetano	Trazas	-	-	-	Trazas	Trazas	Trazas	-	Trazas	Trazas	Trazas
Tetraclorometano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tribromometano	Trazas	Trazas	-	Trazas	-	-	Trazas	Trazas	Trazas	-	Trazas
1,1,1-Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2-tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triclorometano	Trazas	Trazas	Trazas	-	Trazas						

Tabla 178.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los VOC's en µg/L.

Resultados Metales - Muestreo Costas 23 de abril 2007 (µg/L)														
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Se
1-A	-	-	-	-	35,0	-	-	-	-	-	-	-	9,4	-
2-A	-	-	5,8	-	29,7	-	200,0	-	-	-	-	-	14,7	3,3
3-A	-	-	-	-	102,4	-	3,3	-	-	-	-	-	-	-
4-A	-	-	-	-	36,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5-A	-	-	-	-	63,1	-	5,2	-	-	-	-	-	-	-
6-A	-	2,7	-	-	131,2	-	-	-	-	-	-	-	1,7	-
7-A	-	-	-	9,3	161,7	-	6,1	-	-	-	-	-	-	-
8-A	-	-	-	-	46,2	-	-	-	-	-	-	-	1,2	-
9-A	-	-	-	-	202,9	-	4,3	-	-	-	-	-	4,2	-
10-A	-	3,5	-	-	98,2	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-
11-A	-	5,4	1,9	-	49,0	-	5,8	-	-	-	-	-	1,8	-
12-A	-	-	3,9	-	65,5	-	-	-	7,9	-	-	-	10,2	-
13-A	-	-	-	-	110,6	-	4,0	-	-	-	-	-	4,5	-

Tabla 179.- Resultados obtenidos de los metales pesados del primer muestreo de las aguas en las costas en µg/L.

Resultados Metales - Muestreo Costas 28 de febrero 2008 (µg/L)														
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Se
1-B	-	-	-	-	67,6	-	-	-	-	-	-	-	2,9	-
2-B	-	-	-	-	124,2	-	-	-	10,8	-	-	-	4,4	-
3-B	-	-	-	-	73,0	-	-	-	-	-	-	-	11,6	-
4-B	-	-	-	-	119,9	-	-	-	-	-	-	-	6,3	-
5-B	-	-	-	-	76,9	-	-	-	-	-	-	-	11,0	-
6-B	-	-	-	-	87,9	-	-	-	-	-	-	-	8,0	-
7-B	-	-	-	-	87,5	-	-	-	-	-	-	-	9,7	-
8-B	-	-	-	20,4	69,8	-	-	-	-	-	-	-	7,4	-
9-B	-	-	-	-	47,6	-	-	-	-	-	-	-	4,3	-
10-B	-	-	-	-	47,2	-	-	-	-	-	-	-	3,7	-
11-B	-	-	-	-	23,4	-	-	-	-	-	-	-	4,9	-
12-B	-	-	-	-	39,4	-	-	-	-	-	-	-	9,3	-
13-B	-	-	-	33,3	84,3	-	-	-	-	-	-	-	6,5	-

Tabla 180.- Resultados obtenidos de los metales pesados del segundo muestreo en las aguas de las costas en µg/L.

Resultados Metales - Muestreo Costas 23 de mayo 2008 (µg/L)														
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Se
1-C	-	-	-	-	140,0	-	-	-	-	-	-	-	5,3	-
2-C	-	-	-	26,1	201,7	-	5,6	-	-	-	-	-	89,8	-
3-C	-	-	-	-	181,8	-	-	-	-	-	-	-	9,6	-
4-C	-	-	-	-	143,9	-	-	-	-	-	-	-	8,3	-
5-C	-	-	-	-	67,7	-	-	-	-	-	-	-	8,8	-
6-C	-	-	-	-	65,8	-	-	-	-	-	-	-	11,0	-
7-C	-	-	-	-	76,1	-	4,8	-	-	-	-	-	8,8	-
8-C	-	-	-	-	119,6	-	-	-	-	-	-	-	6,8	-
9-C	-	-	-	-	92,4	-	2,2	-	-	-	-	-	4,5	-
10-C	-	-	-	-	119,7	-	-	-	-	-	-	-	6,3	-
11-C	-	-	-	36,4	36,0	-	3,7	-	-	-	-	-	9,1	-
12-C	-	-	-	-	108,3	-	-	-	-	-	-	-	15,8	-
13-C	-	-	-	53,8	166,9	-	-	-	-	-	-	-	10,4	-

Tabla 181.- Resultados obtenidos de los metales pesados del tercer muestreo en las aguas de las costas en µg/L.

Resultados Metales - Muestreo Puerto 14 de junio 2007 (µg/L)														
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Se
P1-A	-	-	8,8	7,3	236,7	-	-	-	-	-	-	25,4	46,9	-
P2-A	-	-	3,1	2,7	102,4	-	-	-	-	-	-	18,6	35,3	-
P3-A	-	-	-	6,2	84,5	-	-	-	-	-	-	13,5	4,9	-
P4-A	-	-	-	1,7	75,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P5-A	-	1,5	-	8,2	86,3	-	-	-	-	-	-	-	26,0	-
P6-A	-	2,8	-	3,4	86,4	-	-	-	-	-	-	-	33,7	-
P7-A	-	-	-	2,4	56,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8-A	-	1,7	-	4,3	63,4	-	-	-	-	-	-	-	3,8	-
P9-A	-	-	-	2,7	258,7	-	-	-	-	-	-	-	4,1	-
P10-A	-	17,7	-	5,7	81,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P11-A	-	-	-	2,2	93,9	-	-	-	-	-	-	-	22,5	-

Tabla 182.- Resultados obtenidos de los metales pesados del primer muestreo en las aguas del Puerto de La Luz en µg/L.

Resultados Metales - Muestreo Puerto 6-de febrero 2008 (µg/L)														
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Se
P1-B	-	-	-	9,1	311,0	14,2	-	-	-	-	-	-	28,2	-
P2-B	-	-	-	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	13,6	-
P3-B	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	8,9	-
P4-B	-	-	-	7,1	277,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P5-B	-	-	-	5,1	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0	-
P6-B	-	-	-	1,3	77,7	-	-	-	-	-	-	-	15,2	-
P7-B	-	-	-	2,8	182,5	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-
P8-B	-	-	-	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P9-B	-	-	-	8,4	95,8	-	-	-	-	-	-	-	8,4	-
P10-B	-	-	-	2,2	173,1	-	-	-	-	-	-	-	13,3	-
P11-B	-	-	-	3,5	72,9	-	-	-	12,6	-	-	-	2,3	-

Tabla 183.- Resultados obtenidos de los metales pesados del segundo muestreo en las aguas del Puerto de La Luz en µg/L.

Resultados Metales - Muestreo Puerto 15 de septiembre 2008 (µg/L)														
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Se
P1-C	-	-	-	7,0	118,1	-	-	-	-	-	-	-	24,0	-
P2-C	-	-	-	4,3	-	-	-	-	-	-	-	-	10,2	-
P3-C	-	-	-	2,2	96,3	-	-	-	-	-	-	-	11,7	-
P4-C	-	-	-	8,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P5-C	-	3,7	-	5,1	-	-	-	-	17,0	-	-	-	-	-
P6-C	-	-	-	3,6	107,6	-	-	-	21,1	-	-	-	22,6	-
P7-C	-	-	-	2,6	102,7	-	-	-	-	-	-	-	3,1	-
P8-C	-	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,5	-
P9-C	-	-	-	6,2	105,2	-	-	-	-	-	-	-	3,9	-
P10-C	-	-	-	3,3	143,0	-	-	-	-	-	-	-	7,6	-
P11-C	-	-	-	4,8	87,9	-	-	-	-	-	-	-	12,1	-

Tabla 184.- Resultados obtenidos de los metales pesados del tercer muestreo en las aguas del Puerto de La Luz en µg/L.

En primer lugar podemos ver en las tablas 143, 144, y 145 ,los resultados obtenidos para la determinación de pesticidas organoclorados en las costas de Gran Canaria. Se realizaron tres muestreos en las fechas 15/05/07, 26/08/08 y 11/12/08, y en cada uno de ellos se tomaron muestras en los trece puntos seleccionados de muestreo. Dichos análisis se realizaron en un plazo menor de una semana. Para ello se realizó una extracción líquido-líquido con disolventes.

Los resultados indican que en ninguno de los trece puntos se hallaron restos de pesticidas organoclorados. El límite de cuantificación es aproximadamente 0.020-0.040 µg/L (ver apartado *Validaciones* para saber el límite de cuantificación de cada uno de los pesticidas organoclorados). No sólo no se pudo cuantificar, sino que tampoco se detectó presencia de ellos.

Cabe mencionar, que se tomo un punto, el cinco, San Nicolás de La Aldea, como un punto de muestreo pensado exclusivamente en los pesticidas organoclorados y organofosforados, debido a que en esa zona se lleva acabo una gran producción agrícola, y en consecuencia, uso de fitosanitarios.

Debemos aclarar que en las tablas concernientes a los pesticidas organoclorados, aparecen los pesticidas benfuracarb, cadusafos, carbofuran, ethoprophos, fenamiphos, propyzamida y linuron. Ninguno de ellos pertenece al grupo de los pesticidas organoclorados, sin embargo se incluyeron en esta tabla ya que estos pesticidas fueron resueltos por el mismo método que los pesticidas organoclorados. Nos referimos a las mismas condiciones de horno, inyector, jeringa y los mismos parámetros instrumentales del espectrómetro de masas (véase el apartado *Metodología analítica para la determinación de compuestos orgánicos*). No obstante, los resultados de ellos fueron iguales, mostrando una ausencia de ellos, en los trece puntos de muestreo.

De la misma manera, nos encontramos los pesticidas organofosforados en las tablas 146, 147 y 148, los cuales tampoco han sido detectados en ninguno de los puntos de muestreo. Los pesticidas organofosforados llevan el mismo

proceso de extracción líquido-líquido que los organoclorados, luego la misma alícuota de la muestra que obtenemos tras procesarla en el análisis de organoclorados, nos servirá para el análisis de pesticidas organofosforados. En lo que sí que se diferencian es en el método cromatográfico y en los parámetros instrumentales del detector.

En tercer lugar tenemos los resultados del análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en las aguas marinas de los trece puntos de muestreo. En esta ocasión los tres muestreos se realizaron en las fechas 13/08/07, 28/02/07 y 19/08/08 (ver tablas 149, 150 y 151).

En la validación de los PAH's se puso en evidencia (ver el apartado *Validación*) que el análisis mediante extracción líquido-líquido no era el más correcto, ya que en el proceso de concentración de la muestra por evaporación del disolvente, se perdían los PAH's más volátiles (Naphthalene, Acenaphthene y Acenaphthylene) como se demuestra en las tablas de la 78 a 87. Por ello se analizaron mediante SPME, cuya validación se puede ver en las tablas correspondidas entre la 88 y la 97.

Los resultados encontrados muestran la presencia de hasta siete PAH's diferentes de los dieciséis PAH's propuestos por la EPA. Estos siete PAH's fueron Benzo(a)Anthracene, Benzo(b)Fluoranthene, Benzo(k)Fluoranthene, Chrysene, Fluorene, Naphthalene, Pyrene y Phenanthrene. Siendo el Fluorene, Naphthalene, Pyrene y Phenanthrene los más comunes. El valor más alto de todos ellos corresponde a 0.053 µg/L de naphthalene encontrado en el puerto de Arguineguín.

Los cinco PAH's más peligrosos por su toxicidad y que son nombrados en el RD140/2003 son Benzo(b)Fluoranthene, Benzo(k)Fluoranthene, Benzo(a)Pyrene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene y Benzo(g,h,i)perylene, no han sido encontrados en los puntos de muestreo excepto el Benzo(b)Fluoranthene que fue hallado en una concentración de 0.022 µg/L en Maspalomas (punto de

muestreo correspondiente al vertido de la depuradora de Las Burras) en el muestreo con fecha 13/08/07, aunque no volvió a aparecer en ninguno de los dos muestreos posteriores y además la concentración determinada fue mas de cuatro veces menor al valor establecido por el real decreto.

En cada una de las tres veces que se muestreó los trece puntos no se encontraron cantidades de PAH's superiores a 0.100 µg/L como indica el RD140/2003; excepto en el punto seis, en el muestreo con fecha 28/02/08 en el que se excede este valor en un 5% aunque ninguno de los PAH's aparecidos en dicho punto son mencionados en el RD140/2003. Recordemos que este decreto es un criterio de la calidad del agua de consumo, y que por ello es mucho más restrictivo.

Los límites de cuantificación de los PAH's se calcularon en el apartado de *Validación* y oscila entre los 0.005-0.020 µg/L excepto para los tres compuestos más volátiles que su límite es mayor.

En cuarto lugar nos encontramos los resultados de los PCB's. Los muestreos se realizaron en las fechas 15/05/07, 26/08/08 y 01/12/08; y se lograron determinar un total de 15 PCB's (ver tablas 152, 153 y 154).

Para el análisis de PCB's se utilizo la extracción líquido-líquido mediante una mezcla de disolventes de hexano y éter etílico, finalmente las muestras se concentran 500 veces. El proceso de validación muestran las bondades de este método.

Estos compuestos orgánicos persistentes y en consecuencia tan problemáticos para el medio ambiente no han sido ni detectados, ni cuantificados en ningún muestreo de los trece puntos; a pesar de los bajísimos límites de cuantificación que hemos conseguido debido a la gran riqueza de iones en la fragmentación de los PCB's, llegando a oscilar entre 3 y 6 ppt (partes por trillón) o lo que es lo mismo, ng/L.

En quinto lugar se muestran los resultados obtenidos del análisis de fenoles en los trece puntos de muestreo de las costas de Gran Canaria. Dichos análisis se realizaron en las fechas 23/04/07, 13/08/07 y 28/02/08 (ver tablas 155, 156 y 157).

Para el análisis de los fenoles se uso la técnica de SPME, ya que la extracción líquido-líquido no nos sirve debido a la volatilidad de los analitos. Para ello se uso la fibra de poliacrilato con la que se hizo la validación. En el método de los fenoles se incluyo el análisis de de los triclorobencenos. Estos tres triclorobencenos deberían haberse incluido en el grupo de los VOC's pero a la hora de realizar las disoluciones madres era mejor no alterar la disolución madre de los VOC's ya que es muy inestable por la naturaleza tan volátil de los compuestos orgánicos volátiles. En total estamos determinando un total de 26 analitos.

Los resultados mostrados en las tablas 155, 156 y 157 nos muestran que no hay presencia de ningún analito de este grupo en las aguas marinas de las costas de Gran Canaria a los niveles comprendidos entre 2.5 y 7.5 µg/L que fue el rango en el que oscilan los límites de cuantificación obtenidos en el proceso de validación.

Finalmente, en las tablas 158,159 y 160 se pueden ver los resultados de los trece puntos de muestreo de los VOC's. Estos muestreos se llevaron acabo en los días 23/04/07, 13/08/07 y 28/02/08. El análisis de los VOC's se realizaron el mismo día que se tomaron las muestras debido a la poca estabilidad de la muestra. Para su análisis se uso el modo SPME con la fibra de polidimetilsiloxano/divinilbenceno.

Los compuestos volátiles orgánicos hallados fueron siete; 1,1,2-Tricloroetano, Benceno, Dibromoclorometano, Etilbenceno, Tolueno, Tribromometano y Triclorometano. De estos analitos encontrados, en la mayoría de los casos han

sido detectados pero no ha sido posible su cuantificación, esto quiere decir que están en una concentración superior al límite de detección del instrumento pero inferior al límite de cuantificación que se puede consultar en el apartado *Validaciones*.

En todos los casos los analitos encontrados son menores a 1 µg/L, siendo este valor, el más bajo permitido para un agua de abasto en el parámetro benceno que es el VOC's más restringido en el RD140/2003. El valor más alto encontrado ha sido de 0.700 µg/L de triclorometano en el punto 1 (correspondencia con la depuradora de Arucas), y que no es significativo al estar el límite en 250 µg/L de trihalometanos en agua de abasto.

Analizamos ahora los resultados hallados en el Puerto de La Luz y en primer lugar podemos apreciar en las tablas comprendidas entre la 161 y la 166, los resultados obtenidos en relación a los pesticidas organoclorados y organofosforados.

Se realizaron tres muestreos en las fechas 20/09/07, 17/12/07 y 06/05/08 de los once puntos predeterminados para el Puerto de La Luz. Al igual que ocurrió en las costas tampoco se han detectado estos pesticidas en niveles apreciables para nuestra metodología.

Los mismos resultados se han obtenido para el análisis de los PCB's en los once puntos de muestreo del Puerto de La Luz, que además también se realizaron en las mismas fechas que los pesticidas, ver tablas 170, 171 y 172. Exactamente igual ocurre con los resultados del grupo de los fenoles, que tampoco se han detectado ni cuantificado como se aprecia en las tablas 173, 174 y 175.

Los análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos de los puntos de muestreo del puerto muestran una mayor presencia de PAH's, en comparación con los detectados en las costas. Esto se puede deber, al mayor trafico de barcos en

estas aguas, así como, que las aguas marinas del Puerto de La Luz, se encuentran más encerradas entre los diques y en consecuencia menos en contacto con el mar abierto. Esto hace que los contaminantes se dispersen menos y queden más concentrados en estos puntos de muestreo.

Así pues hemos encontrado Acenaphtene, Acenaphtylene, Anthracene, Benzo(a)pyrene, Chrysene, Fluoranthene, Fluorene, Naphthalene, Phenanthrene y Pyrene. Lo que supone 10 de los 16 PAH's recomendados por la EPA.

Las concentraciones de los once puntos de muestreo se pueden ver en las tablas 167, 168 y 169. Se puede apreciar que los más frecuentados son el Fluorene, Phenanthrene y Pyrene; y en menor medida el Naphthalene y Chrysene. Si observamos los datos obtenidos, se puede apreciar que entre los puntos 4 y el punto 8, se encuentra las localizaciones de mayor concentración de los PAH's. Viendo el mapa de la situación de los puntos de muestreo, es precisamente, entre los puntos 4 y 7 los que están más hacia el interior del puerto y más alejados de mar abierto. Además siempre que se visitó el puerto se podía apreciar como los diques que estaban mas encerrados el aspecto del agua era brillante en su superficie, como si hubiera disolventes o grasas flotando sobre el agua.

En los tres primeros puntos, que es la zona del muelle deportivo, donde encontramos una gasolinera y muchos barcos de uso particular y ocasional, lo más característico es la presencia de Naphthalene, especialmente en el punto 1 que es el más cercano a dicha gasolinera, llegándose a alcanzar valores de hasta 0.207 µg/L afín de otros PAH's como Fluorene, Phenanthrene y Pyrene.

En los puntos comprendidos del 4 al 7, Muelle Santa Catalina, Muelle del Refugio, Muelle Primo de Rivera y Muelle León y Castillo. Son los puntos más contaminados, encontrándose mayoritariamente Acenaphtene, Acenaphthylene, Chrysene, Fluorene, Phenanthrene y Pyrene. Y en concreto,

debemos destacar la presencia en el punto 6 de $0.037\mu\text{g/L}$ de benzo(a)pyrene, que es, sin duda, el más peligroso de los PAH's.

También hay que destacar en los puntos 4, 5 y 6 del Puerto de La Luz la presencia de Acenaphthene y Acenaphthylene que son dos PAH's muy volátiles que sólo han aparecido en estos tres puntos.

Finalmente en el resto de puntos, han seguido apareciendo concentraciones medibles de PAH's pero que no han sido significativamente distintas del resto de los puntos excepto en el punto 8 donde se han alcanzado unos mayores niveles de PAH's tales como el Phenanthrene, Pyrene, Fluorene y Chrysene.

Con estos resultados podemos establecer la relación existente entre el Phenanthrene/Anthracene y Fluoranthene/Pyrene, con la cual podemos saber el origen de estos PAH's [109], la cual establece que si la relación entre Phenanthrene y Anthracene es menor de 10 y la de Fluoranthene y Pyrene es mayor de 1 entonces el origen es debido a procesos de combustión pirolíticos.

No tenemos muchos datos de Anthracene y de Fluoranthene a diferencia con los de Phenanthrene y Pyrene que son muy abundantes, pero con los pocos que tenemos se cumple dicha relación, y en consecuencia son de origen antropogénico por combustión de combustibles.

Finalmente obtenemos los resultados de los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) en los once puntos del Puerto de La Luz. Dichos resultados se muestran en las tablas 176, 177 y 178. En ellas se puede deducir que aunque hay presencia de algunos VOC's su concentración no es preocupante.

Así, hemos encontrado la presencia de benceno, dibromoclorometano, etilbenceno, tetracloroetano, tolueno, tribromometano y triclorometano, a lo largo de los tres muestreos realizados en las fechas 20/09/07, 17/12/07 y 06/02/08.

En todos los casos se han encontrado trazas de los VOC's mencionados excepto en el punto 1 (gasolinera muelle deportivo) en el que se ha detectado también la presencia de triclorometano en una concentración de 4.12 µg/L y 0.69 µg/L de benceno. Este último dato de benceno si resulta más preocupante debido a su especial carácter tóxico. La presencia de estos analitos teniendo en cuenta la zona donde se han encontrado pueda deberse a el uso de disolventes. El valor límite de benceno en el RD140/2003 es 1 µg/L, con lo cual el valor encontrado de benceno se aproxima bastante al valor límite de un agua de abasto.

El análisis de los metales en los trece puntos de las costas de Gran Canaria, también se ha realizado en tres muestreos en las fechas 23/04/07, 28/02/08 y 23/05/08. Los resultados de estos tres muestreos se han llevado acabo en el plazo de 10-15 días desde la toma de muestra, procurando en todos los casos empezar por el Hg que es el metal más inestable. En las tablas 179, 180 y 181 se pueden ver los resultados analíticos obtenidos.

Lo más destacado de los resultados es la presencia de forma regular de los metales Fe y Zn. Estos dos metales se aprecian en todos los puntos de muestreo.

El Fe tiene un valor máximo de 202.9 µg/L para el primer muestreo y un mínimo de 29.7 µg/L. Para el caso del segundo muestreo oscila entre 124.2 y 23.4 µg/L y finalmente en el tercer muestreo los resultados de Fe oscilan entre los 201.7 y 36.0 µg/L. Estos resultados son bastante uniformes siendo los puntos 3 y 4 (Depuradora de Gáldar y Puerto de Agaete) los puntos de mayor concentración, aunque no muy significativamente distintos al resto. A su vez, el punto 11 (Polígono Industrial de El Goro) es el que menos Fe presenta.

En cuanto al Zn, tenemos unos valores muy estables entorno a los 5-10 µg/L, como se muestra en las tablas de la 179 a la 181. Salvo en el punto 2

(Desaladora de Arucas) donde puntualmente en el tercer muestreo se encontró unos valores de Zn algo superiores alcanzándose los 89.8 µg/L.

En ninguno de estos casos, Fe y Zn, los valores encontrados presentan una concentración alarmante para el grado de toxicidad de dichos metales.

Un tercer metal, que también ha aparecido con frecuencia, aunque en menor grado a los anteriores, es el Mn. El Mn encontrado oscila entre valores no cuantificables y los 5 µg/L, excepto en el primer muestreo donde se encontraron 200.0 µg/L de Mn en la desaladora de Arucas.

A parte de estos tres metales, se han encontrado otros pero de forma puntual, así hemos detectado la presencia de Cd, Cr, Cu, Pb y Se en el menos un muestreo.

Siguiendo este mismo orden, empezaremos por el Cd. Este metal, que es uno de los más tóxicos, se ha hallado en el punto 6 (Puerto de Arguineguín) y punto 10 (Puerto de Arinaga) y punto 11 (El Goro) en el primer muestreo con unos valores que oscilan entre los 2.7 y 5.4 µg/L. No parece unas concentraciones muy elevadas para estar preocupados aunque hay que destacar el límite de 5.0 µg/L establecido en el RD140/2003 y que es ligeramente superado en el polígono industrial de El Goro.

Por otro lado, tenemos el Cr, que también apareció en el primer muestreo en los puntos 2 (desaladora de Arucas), 11 y 12 (polígono industrial de El Goro y Salinetas respectivamente), con unos valores que oscilan entre los 1.9 y 5.8 µg/L, siendo estos resultados muy inferiores al límite de 50 µg/L de Cr establecido.

El Cu ha sido encontrado en los tres muestreos con valores que oscilan entre los 9.3 y 53.8 µg/L. Este metal ha sido hallado de forma puntual en los puntos

2, 7, 8, 11 y 13 y no resulta peligroso al estar muy lejos a límite establecido de 2000 µg/L.

El Pb tan sólo ha sido hallado dos veces en los diferentes muestreos en los puntos 2 y 12 (desaladora de Arucas y polígono industrial de Salinetas) y con unos valores de 10.8 y 7.9 µg/L respectivamente. El límite actual para el Pb es de 25 µg/L y en el año 2014 es restringido a 10 µg/L para el RD140/2003 de aguas abasto.

Y finalmente el Se, sólo ha sido encontrado en una sola ocasión con una concentración de 3.3 µg/L en la desaladora de Arucas; estando este valor por debajo de 10 µg/L que es el establecido.

Con estos resultados en la mano, se aprecia que los puntos más contaminados por metales pesados de las costas de Gran Canaria son los polígonos industriales de El Goro y Salinetas, y la desaladora de Arucas, aunque en todos los casos la contaminación aparecida es puntual ya que no se aprecia a lo largo de los diversos muestreos efectuados.

Por otro lado tenemos los resultados obtenidos en los puntos de muestreo del Puerto de La Luz. También en este caso se hicieron tres muestreos en los once puntos seleccionados en las fechas 14/07/07, 06/02/08 y 15/09/08 como se muestra en las tablas 182, 183 y 184.

Al igual que ocurría con el agua de mar de las costas, el Fe y el Zn son los dos metales que frecuentan en mayor medida su aparición y también con concentraciones parecidas; así pues, el Fe oscila valores entre los 72.9 µg/L y 311.0 µg/L. Y el Zn oscila entre los 2.1 y 46.9 µg/L.

En los once puntos del Puerto de La Luz, hemos encontrado un tercer metal que se ha repetido de forma regular en todos los muestreos y este ha sido el

Cu (a diferencia de lo que ocurría en las costas). Los valores de Cu encontrados oscilan entre los 1.5 y los 9.1 $\mu\text{g/L}$.

Las concentraciones halladas de Fe, Zn y Cu no son peligrosas, tan sólo el Fe supera en algunos puntos el valor recomendado por el RD140/2003, que está establecido en 200 $\mu\text{g/L}$, en los puntos 1, 4 y 9 (gasolinera, muelle deportivo, y muelle Elder) siendo el punto 1 el de mayor concentración.

En el caso del Zn, los puntos más contaminados son el 1, 2 y 6 (gasolinera, muelle deportivo y muelle Primo de Rivera), y en el caso del Cu no se puede hablar de un punto en concreto ya que las diferencias son mínimas.

Además de estos metales, también se han encontrado de forma puntual ciertas concentraciones de Cd, Cr, Hg, Pb y V.

El Cd se ha encontrado con una concentración que oscila entre 1.7 y 17.7 $\mu\text{g/L}$. Este metal ha sido hallado en los puntos 5, 6, 8 y 10 (Muelle del Refugio, Muelle Primo de Rivera, Dársena Exterior y Muelle Gran Canaria) siendo especialmente significativa la del punto 10 por su valor mayor de lo establecido por el RD140/2003.

El Cr sólo fue hallado una vez en los puntos 1 y 2 (gasolinera y muelle deportivo) y su concentración está lejana al límite de 50 $\mu\text{g/L}$.

Se encontró Hg en la gasolinera del muelle deportivo con una concentración de 14.2 $\mu\text{g/L}$ y en el punto 7 (Dársena León y Castillo) con una concentración muy baja de 1.4 $\mu\text{g/L}$. Preocupa más el dato de la gasolinera del muelle deportivo ya que el límite establecido por el RD140/2003 es de 1 $\mu\text{g/L}$ y la concentración hallada es casi 15 veces superior.

El Pb hallado en los puntos del puerto ha sido muy puntual, encontrándose en los puntos 5 y 6 (muelle del Refugio y muelle Primo de Rivera respectivamente) con una concentración entorno a 20 µg/L.

Y finalmente el V fue hallado en la zona del muelle deportivo, especialmente en la gasolinera, como cabía esperar, y que probablemente se debe a la contaminación por combustibles fósiles.

Así pues se puede concluir que los puntos más contaminados del Puerto de La Luz son los puntos del muelle deportivo, especialmente el situado al lado de la gasolinera y los puntos del puerto interior como los muelles Primo de Rivera, Refugio o Muelle Gran Canaria.

6. CONCLUSIONES

6 Conclusiones.

Se ha realizado un estudio de la calidad del agua de mar de las costas y puertos de la isla de Gran Canaria desde el punto de vista de los contaminantes orgánicos y metales pesados.

Para ello se han analizado un total de 117 compuestos orgánicos y 14 metales pesados en 13 puntos de las costas y 11 puntos del Puerto de La Luz, realizándose tres muestras en cada uno de los puntos.

Previamente se han desarrollado métodos analíticos complejos utilizando avanzadas técnicas instrumentales como la cromatografía de gases-masas o la absorción atómica. Para los compuestos orgánicos se han optimizado diferentes formas de inyección como la inyección líquida y la microextracción en fase sólida (SPME), se han llevado a cabo extracciones líquido-líquido para concentrar analitos, diferentes gradientes de temperatura para la separación de analitos y por supuesto diferentes condiciones de ruptura y aislamiento de fragmentos de moléculas en la trampa de iones. En el caso de los metales se han usado técnicas ópticas como es la absorción atómica en diferentes modalidades, electrotermica, generación de hidruros, vapor frío; así como se ha optimizado el uso y concentraciones de diferentes modificadores químicos, tipos de tubos de grafito y perfiles de temperatura.

Todos los métodos analíticos han sido validados para poder obtener una información real y objetiva de su efectividad. El resultado de dichas validaciones nos ha hecho en algunas ocasiones cambiar el rumbo de la metodología.

A su vez, también se ha procedido a realizar un cálculo de incertidumbres para cada uno de los analitos determinados y de esta manera podemos asegurar el error cometido en cada análisis.

Los resultados hallados en los puntos de muestreo, muestran ausencia de pesticidas, PCB's y fenoles en todos los puntos de las costas de Gran Canaria y el Puerto de La Luz. Por el contrario sí que se ha hallado concentraciones detectables y cuantificables de PAH's y VOC's en las costas de Gran Canaria, pero los valores de concentraciones encontrados no son preocupantes.

No ocurre lo mismo con las aguas marinas del Puerto de La Luz. En ellas encontramos una mayor presencia de PAH's y VOC's tanto en número como en concentración, especialmente en la parte más interior del puerto y en las inmediaciones de la gasolinera del Puerto de La Luz.

Desde el punto de vista de los metales pesados en las costas de Gran Canaria se han hallado concentraciones regulares de Fe y Zn aunque no deben preocuparnos los valores hallados. También se han encontrado concentraciones puntuales en diferentes puntos del entorno marino de la isla de otros metales como Cd, Cr, Cu, Pb o Se aunque su concentración no han sido ni elevadas ni frecuentes; siendo los dos puntos ubicados en los polígonos industriales y el punto tomado cerca de la desaladora de Arucas los más destacados.

Por otro lado tenemos los resultados de los metales pesados hallados en el Puerto de La Luz, ellos también muestran la presencia de Fe y Zn de forma regular y en concentraciones similares y no preocupantes. Otros metales han aparecido, de forma más preocupante en la zona de la gasolinera y el puerto interior donde se han hallado metales tan peligrosos como el Hg, Cd o V.

Así pues, en general podemos decir que las aguas del Puerto de La Luz están más contaminadas que las de las costas, especialmente las zonas del puerto interior y la gasolinera del muelle deportivo.

7. BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

[1] Vanegas H., Salazar I., Diagnóstico Ambiental del Puerto de La Luz - Las Palmas de Gran Canaria – España. Tesis doctoral 2003.

[2] Zumbado M., Goethals M., Álvarez-León E.E., Luzardo O.P., Cabrera F., Serra-Majem LI. Inadvertent exposure to organochlorine pesticides DDT and derivatives in people from the Canary Islands (Spain).. *Sci Total Environ*, 339, 49–62, 2005.

[3] Luzardo O.P., Goethals M., Zumbado M., Álvarez-León E.E., Cabrera F., Boada L.D., Increasing serum levels of non-DDT-derivative organochlorine pesticides in the younger population of the Canary Islands (Spain)., *Sci Total Environ*, 367, 129–38, 2006.

[4] Zumbado M., Goethals M., Álvarez E.E., Luzardo O.P., Serra L., Cabrera F., Dominguez-Boada L., Exposición inadvertida a plaguicidas organoclorados (DDT y DDE) en la población de las Islas Canarias., *Ecosistemas*, 13, 3. 2004.

[5] Mahugo C., Sosa Z., Santana J.J., Use of polyoxyethylene-6-lauryl ether and microwave-assisted extraction for the determination of chlorophenols in marine sediments., *Anal Chi Act*, 524, 133–139, 2004.

[6] Rubio C.,González-Iglesias T.,Revert C., Reguera J., Gutierrez A., Hardisson A., Lead Dietary Intake in a Spanish Population (Canary Islands)., *J. Agric. Food Chem*, 53, 6543-6549, 2005.

[7] Cabrera M.C., Muñoz R., Poncela R., González R., Socorro A.R., Estudio de la contaminación por plaguicidas en la zona no saturada y el acuífero de Gran Canaria y Tenerife (Islas Canarias), la planificación hidrológica en las Islas Canarias, 1997.

- [8] Anunciación M., Gutiérrez A., Lozano G., Hardisson A., Lead and cadmium levels in coastal benthic algae (seaweeds) of Tenerife, Canary Islands., *Environment international: a journal of environmental science, risk and health*, 28, 627-631, 2003.
- [9] Miranda J., (1976): *Estudio geográfico–económico de la isla de Gran Canaria, Los puertos francos de Canarias y otros estudios*, Madrid, 1976
- [10] Luxán S., Solbes S., El factor histórico en la configuración de la empresa industrial en Canarias., *Estudios Regionales*. 50 ,187-220,1998.
- [11] Bergasa O, González A., Desarrollo y subdesarrollo de la economía canaria., *Edeic*, 34-37, 1979.
- [12] Hardisson J., Breve reseña de la historia de la política de industrialización de Canarias., *Edeic*, 45-59, 1979.
- [13] Carreras A., Sudrá C., La industria: atraso y modernización y La economía española en el siglo XX. Una perspectiva histórica., Ariel, 280-312. 1987.
- [14] González B., Dávila D., Un análisis dinámico y caracterizador de la industria canaria., *FIES*, 151-161, 1995.
- [15] Kallis G., Butler D., The UE water framework directive: measures and implications., *Water policy*, 3, 125-142, 2000.
- [16] Giupponi C., Decisión support systems for implementing the European water framework directive: The Mulino approach. *Environmental Modelling and Software*, 22, 248-258, 2007.

[17] Huerta C., Estudio de la contaminación por sustancias prioritarias de la Directiva Marco de Aguas en el litoral y estuarios de Andalucía., Tesis doctoral, Sevilla 2007.

[18] Henao S., Tratado fundamental para el control y eliminación de contaminantes orgánicos persistentes (COP's)., Agromedicina, 62, 92 -95, 2001.

[19] Primo E., Carrasco J.M., Química agrícola II. Plaguicidas y fitorreguladores., Editorial Alambra, S.A, 1986.

[20] Real decreto 162/1991, de 8 de febrero de 1991, que modifica la reglamentación técnico-sanitaria para fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas, aprobada por real decreto 3349/1983, de 30 de noviembre.

[21] Carrascosa M.D., Estudio de las aguas subterráneas desde el punto de vista físico-químico y orgánico del acuífero de amurga (sur de Gran Canaria), Tesis doctoral, 2006.

[22] García J.P., Estado actual de la contaminación por metales pesados y pesticidas organoclorados en el parque natural de Monfregüe, Tesis doctoral, 2002.

[23] Garrido R; Garrido ME. Toxicología de pesticidas, Ed. Garrido-Lestache, 1988.

[24] De Boer J., Wester P., Chlorobiphenyls and organochlorine pesticides in various sub-Antarctic organisms., Marine pollution bulletin, 22 , 441-447, 1991.

[25] Bjerregaard P., Dewailly E., Ayotte P., Pars T., Ferron L., Multad G., Exposure of inuit in Greenland to organochlorines through the marine diet., Journal of toxicology and environmental health, 62, 69–81, 2001.

- [26] Barberá, C., Pesticidas agrícolas, Ediciones Omega, Barcelona. 1989.
- [27] Routt J., Roberts J.R., Insecticidas de cloruros orgánicos sólidos, en reconocimiento y manejo de los envenenamientos por pesticidas, US EPA, 6, 63-71, 1999.
- [28] Ware G., Whitacre D., The pesticide book, MeisterPro Information Resources, 2004.
- [29] Eto M., Organophosphorus pesticides: Organic and biological chemistry in, CRC Press, Cleveland, OH, 123–158, 1974.
- [30] Ecobichon D.J., Roy R.M., Pesticide and neurological disease., Capítulo 2, CRC Press. Inc.1982.
- [31] Reigart J.R., Roberts J.R., Recognition and Management of Pesticide Poisonings., U.S. Environmental Protection Agency, 1999.
- [32] Gnagey A.L., Forte M., Rosenberry T.L., Isolation and characterization of acetylcholinesterase from *Drosophila*., J. Biol. Chem., 262, 13290-13298, 1987.
- [33] Beal M.F., Aging energy and oxidative stress in neurodegenerative diseases., Ann. Neurol., 38, 357-366, 1995.
- [34] Labrada R., Caseley J.C., Parker C., Manejo de malezas para países en Desarrollo, FAO, 403, 1996.
- [35] Pitarch E., Desarrollo de metodología analítica para la determinación de plaguicidas organofosforados y organoclorados en muestras biológicas humanas. Tesis Doctoral, 2001.

- [36] Bartual J., Berenguer M.J., Pesticidas: clasificación y riesgos principales, INSHT. Notas Técnicas de prevención. NTP, 143, 1985.
- [37] Bermejo A.J., Estudio espectrofluorimétrico de hidrocarburos aromáticos policíclicos en medios micelares. Aplicaciones analíticas., Tesis Doctoral, 1993.
- [38] Cook J. W., Hewett C. L., Hieger I, The isolation of a cancer-producing hydrocarbon from coal tar., J. Chem. Soc., 395-405, 1933.
- [39] Lei L., Khodadoust A.P., Suidan M.T., Tabak H.H., Biodegradation of sediment-bound PAH's in field contaminated sediment., Water Research, 39, 349–361, 2005.
- [40] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, (ATSDR), Reseña toxicológica de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, Atlanta, GA: Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública, 1995.
- [41] Harvey R.G., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Chemistry and Carcinogenicity., Cambridge Monographs on Cancer Research, Cambridge University Press, 11-26, 1991.
- [42] Badger G.M., Kimber R.W.L., Spotswood T.M., Mode of formation of BP in human environment., Nature, 178, 663, 1960.
- [43] Wang G., Huang L., Zhao X., Niu, H., Dai Z., Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China., Atmospheric Research, 81, 54– 66, 2006.

[44] Guerin M.R., Epler J.L., Griest W.H., Clark B.R., Rao T.K. Polycyclic aromatic hydrocarbons from fossil fuel conversion processes., Polynuclear aromatic hydrocarbons, 3, 21–33, 1978.

[45] Villar M.P., Determinación y distribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el tratamiento de lodos de EDARs., Tesis doctoral, 2004.

[46] Grimmer G., Duval D., Endogenous formation of polycyclic hydrocarbons in higher plants: carcinogenic hydrocarbons in the environment of humans., Z. Naturforsch, 25, 1171, 1970.

[47] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, (ATSDR), Reseña toxicológica de los bifenilos policlorados, (PCB's), . Atlanta, GA: Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública, 2000.

[48] Diario oficial de las comunidades europeas, Directiva 96/59/CE de 16 de septiembre de 1996 relativa a la eliminación de PCB y PCT.

[49] Gómez-Taylor B., Nuevos métodos de análisis en flujo (F.I.A. y multiconmutación) aplicados a la determinación por quimioluminiscencia directa de fenoles y polifenoles., Tesis doctoral, 2003.

[50] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, (ATSDR), Reseña toxicológica de los clorofenoles, Atlanta, GA: Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública, 1999.

[51] Aneez P., Kunhi A., Degradation of High Concentration of Cresol by Pseudomonas., J. Microbiol. Biotechnol, 15, 321-323, 1999.

[52] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, (ATSDR), Reseña toxicológica de los Nitrofenoles: 2-Nitrofenol y 4-Nitrofenol, Atlanta, GA:

Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública, 1992.

[53] Leftwich RB., Floro J.F., Neal R.A., Dinitrophenol poisoning: A diagnosis to consider in undiagnosed fever., *South Med J*;75, 182-185, 1982.

[54] Dreisbach R., *Handbook of poisoning: prevention, diagnosis, and treatment.*, Lange Medical Publications, 1980.

[55] Real decreto 117/2003, de 31 de enero de 2003, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.

[56] Sarmiento A., Rojas M., Medina E., Oliver C., Investigación de trihalometanos en agua potable del Estado Carabobo, Venezuela, Centro de Investigaciones Toxicológicas de la Universidad de Carabobo (CITUC), 2003.

[57] Derwent R.G., *Sources, distributions and fates of VOC's in the atmosphere, Volatile organic compounds in the atmosphere.*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry., 1995.

[58] Küenzly N., Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment., *Lancet*, 356, 795-801, 2000.

[59] Villanueva C.M., Kogevinas M., Grimalt J.O., Drinking water chlorination and adverse health effects: review of epidemiological studies., *Med Clin*; 117, 27-35, 2001.

[60] Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR)., *Interaction profile for bencene, toluene, ethylbenzene and xilenes (BTEX).* Public health service., U.S. Department of health and human services. Atlanta, G.A. 2001.

- [61] Hites R., Persistent Organic Pollutants in the great lakes., Springer, 1º edición, 2006.
- [62] Murray K.S., Statisticals comparations of heavy metals concentrations in river sediments., Environmental geology, 27, 54-58, 1996.
- [63] Moalla S.M., Awadallah R.M., Rashed M.N., Soltan M.E., Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of lake Nasser., Hidrobiología, 364, 31-40, 1998.
- [64] Ferguson J.E., The heavy elements. Chemistry., Environmental impact and health effects., Pergamon, Press oxford., 1990.
- [65] Hart B.T., Uptake of trace metals by sediments and suspended particles: A review. Sediment/Freswater interaction., Dev in Hydrobiol. Junk, The Hague., 9, 299-313; 1982.
- [66] Morillo J., Caracterización metálica de los sedimentos de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel. Tesis doctoral 1999.
- [67] Morillo J., Usero J., Gracia I., Biomonitoring of traces metals in a mine-pollutes estuarine system (Spain)., Chemosphere, 58, 1421-1430, 2005.
- [68] Rovira J.V., Estudio por contaminantes de metales pesados del rio Jarama., Tesis doctoral., 1993.
- [69] Doherty F.G., The asiatic clam, Cordibucula spp., as a biological monitor in freshwater environments., Environmental monitoring and assessment., 15, 143-181, 1990.
- [70] Catalan L., Química del agua. Ed. Alonso S.A. Madrid, 1981.

[71] Doménech X., Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes., Ed. Miraguano, Madrid, 1995.

[72] Salomons W., Förstner U., Heavy metals. Problems and solutions., Springer-Verlag Berlin Heidelberg., New Cork., 1995.

[73] Adriano D.C., Trace elements in the terrestrial environment., Springer Verlag., New York, 1986.

[74] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades., Reseña toxicológica del antimonio. Atlanta, GA, Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública. 1992.

[75] Hutchinson T.C., Meema K.M., Lead, mercury, cadmium, and arsenic in the environment., Wiley and Sons, 1987.

[76] Goyer R.A., Toxic effects of metals. in Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons., MacMillan., London, 1986.

[77] Fuge R., Perkins W., Aluminium and heavy metals in potable water of the north Ceredigion area, mid-Wales., Environ Geochem Helath, 13, 56-65, 1991.

[78] Navarro A., Collado D., Font X., Movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del río Almanzora (Almería)., Tecnología del agua, 172, 33-45, 1998.

[79] Doménech X., Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes. Ed. Miraguano, 1995.

[80] Agency for toxic substances and disease registry, (ATSDR)., Toxicological profile for chromium., Update. Atlanta, GA: U.S., Department of health and human services., Public health service., 2000.

[81] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, (ATSDR),. Reseña toxicológica del estaño y compuestos de estaño., Atlanta, GA: Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública, 2005.

[82] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades., (ATSDR),. Reseña toxicológica del manganeso., Atlanta, GA, Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública., 2000.

[83] Adeloju S.B., Dhindsa H.S., Tandon R.K. Evaluation of some wet decomposition methods for mercury determination in biological and environmental materials by cold vapor Atomic-Absorption spectroscopy., Analytica Chimica Acta, 285, 359-364, 1994.

[84] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. (ATSDR). reseña toxicológica del mercurio., Atlanta, GA, Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública, 1999.

[85] Marin R., Química, microbiología, tratamiento y control analítico de aguas., Ed. Nanuk, S.L., 1996.

[86] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. (ATSDR). Reseña toxicológica del plomo. Atlanta, GA, Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública., 2007.

[87] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR). 2003. Reseña toxicológica del selenio., Atlanta, GA, Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública, 2003.

- [88] Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (*ATSDR*). Reseña toxicológica del vanadio., Atlanta, GA, Departamento de salud y servicios humanos de EE. UU., Servicio de salud pública, 1992)
- [89] Krajca J.M., Water sampling.Ed. Ellis Horwood Limited., 1989.
- [90] APHA-AWWA-WPCF, Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales., Ediciones Díaz de Santos, S.A., 1992.
- [91] UNE-EN-ISO 25667-3. Calidad de las agua. Muestreo. Parte 3: Guía para la conservación y la manipulación de muestras. 2004.
- [92] Coulson J.M., Richardson J.F., Ingeniería química. Tomo II. Operaciones básicas., Editorial Reverté, 1988.
- [93] Valcarcel M., Gómez A., Técnicas analíticas de separación., Editorial Reverté, 1988.
- [94] Pawliszyn J., Solid phase microextraction. Theory and practice., Wiley VCH, Inc., 1997.
- [95] Pawliszyn J., Applications of solid phase microextracction, RSC Chromatography monographs, 1999.
- [96] Ruey-an D., Sue-min C., Yuh-chang S., Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, Journal of chromatography A, 879, 177-188, 2000.
- [97] Skoog A., Leary, J., Análisis instrumental, McGraw-Hill., 1994.

- [98] Sogorb M.A., Vilanova E., Técnicas analíticas de contaminantes químicos. Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Ed. Díaz de Santos, 2004.
- [99] March R.E., Quadrupole ion trap mass spectrometry: a view at the turn of the century., Int.J.Mass Spectrom., 200, 285-312, 2000.
- [100] Malavia J., Santos F.J., Galceran M.T., Gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry versus GC-high-resolution mass spectrometry for the determination of non-*ortho*-polychlorinated biphenyls in fish., Journal of Chromatography A, 1056, 171-178, 2004.
- [101] De Hoffmann E., Stroobant V., Mass Spectrometry : Principles and Applications, John Wiley & Sons; 2001.
- [102] Harris, D.C., Análisis Químico Cuantitativo., Reverté,, 2001.
- [103] Cava P., Empleo de las técnicas atómicas para el análisis multielemental y la especiación en alimentos., Tesis doctoral, 2005.
- [104] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., Principios de Análisis Instrumental., McGraw Hill, 2001.
- [105] Castro M., Gascon S., Pujol M., Validación de métodos analíticos., AEFI, Comisión española de normas de buena fabricación y control de calidad., 1989.
- [106] Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML., Organización Internacional de Normalización, impresa en Suiza, 1993.
- [107] Guía EURACHEM/CITAC CG 4, Cuantificación de la incertidumbre en mediciones analíticas., 2000.

[108] Expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones., CEA-ENAC-LC/02 Rev. 1 Enero 1998.

[109] Benlahcen K.T., Chaoui A., Budzinski H., Bellocq J., Garrigues, P.H., Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments., Mar. Pollut. Bull., 34, 298-305, 1997.

8. ANEXOS

ANEXO 8.1.
Rectas de calibrado de los pesticidas.

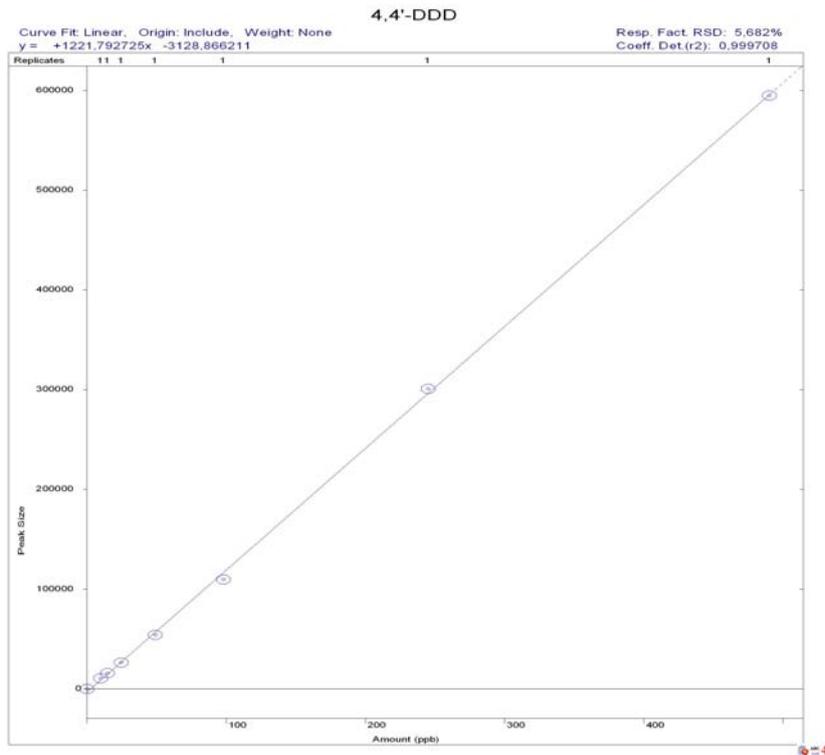


Fig. 21.- Recta de calibrado del 4,4'-DDD.

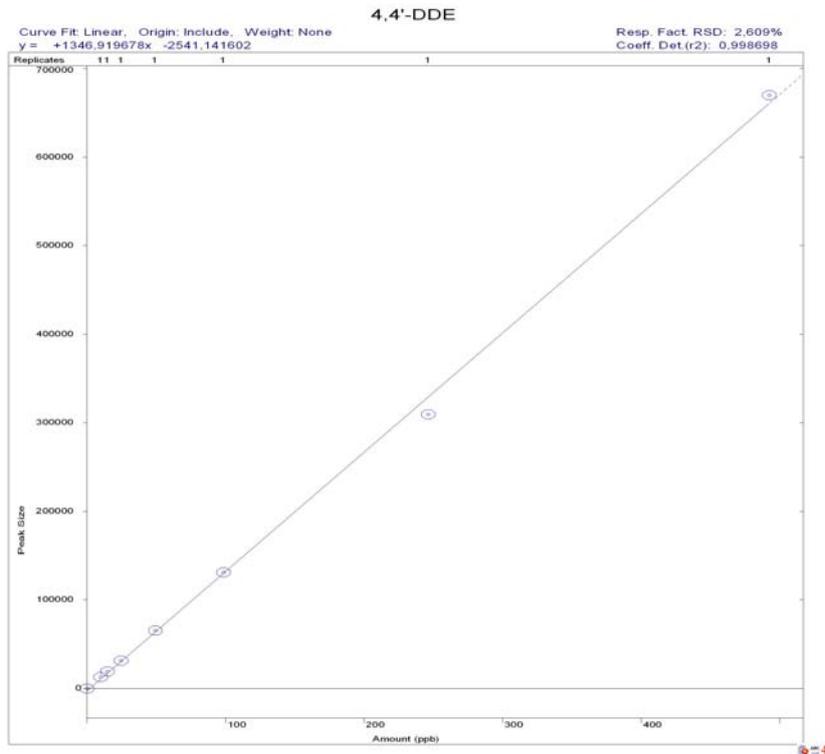


Fig. 22.- Recta calibrado 4,4'-DDE.

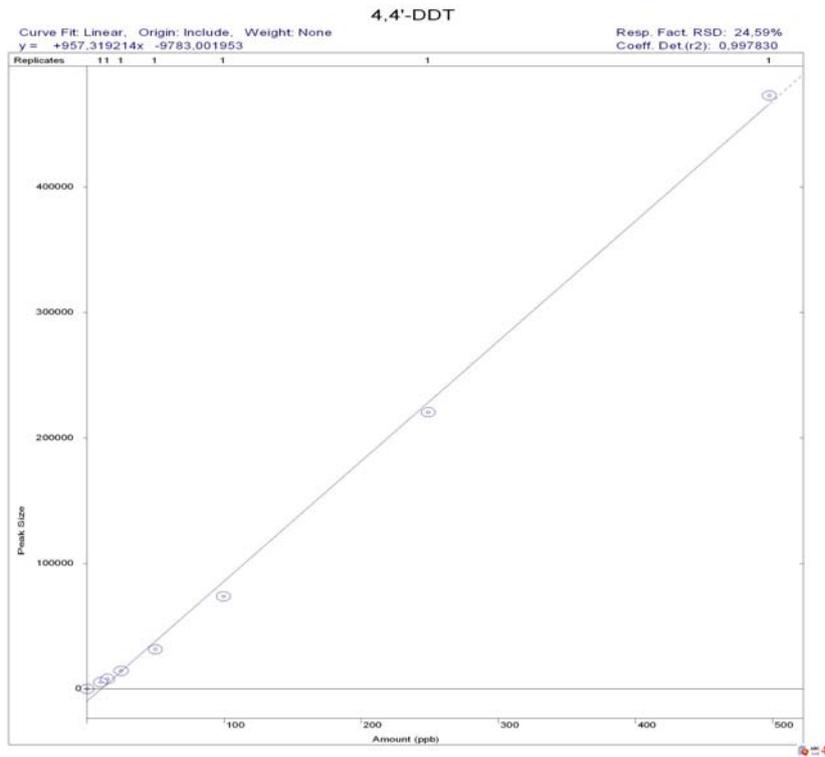


Fig. 23.- Recta calibrado del 4,4'-DDT.

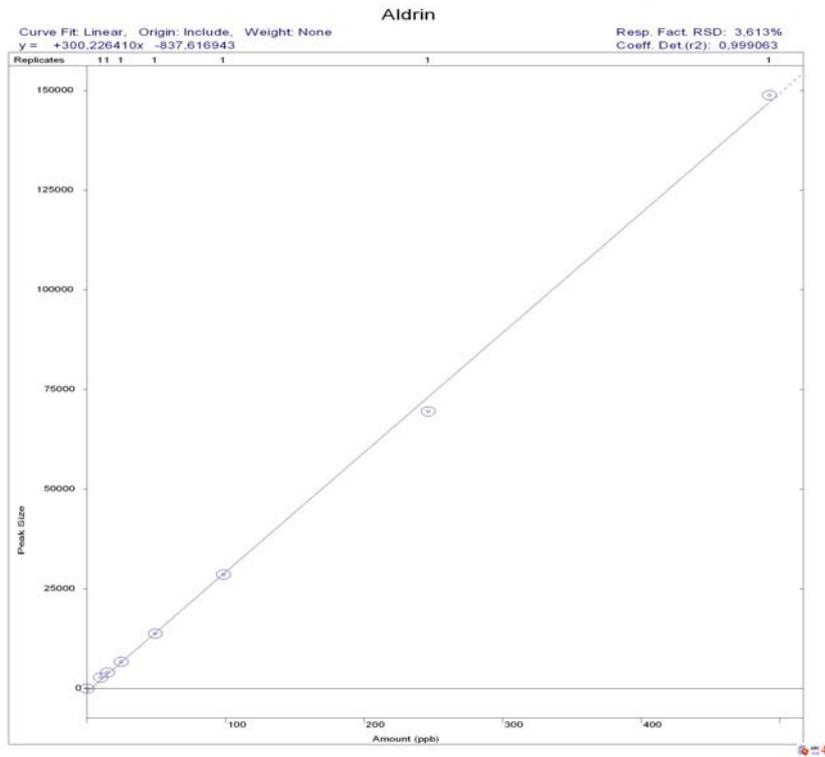


Fig. 24.- Recta de calibrado del Aldrín.

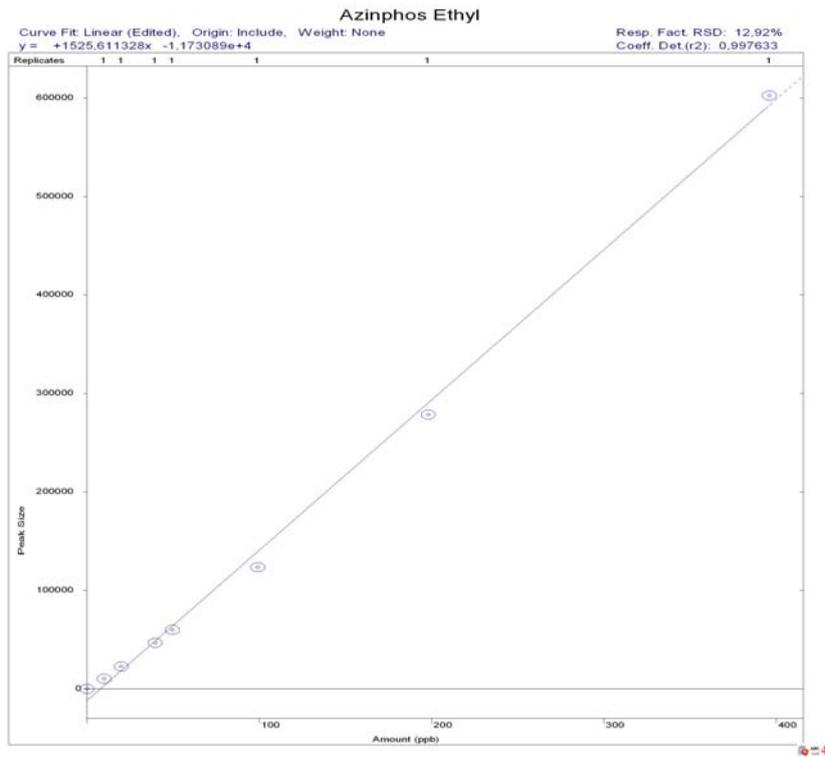


Fig. 25.- Recta de calibrado del Azinphos Ethyl.

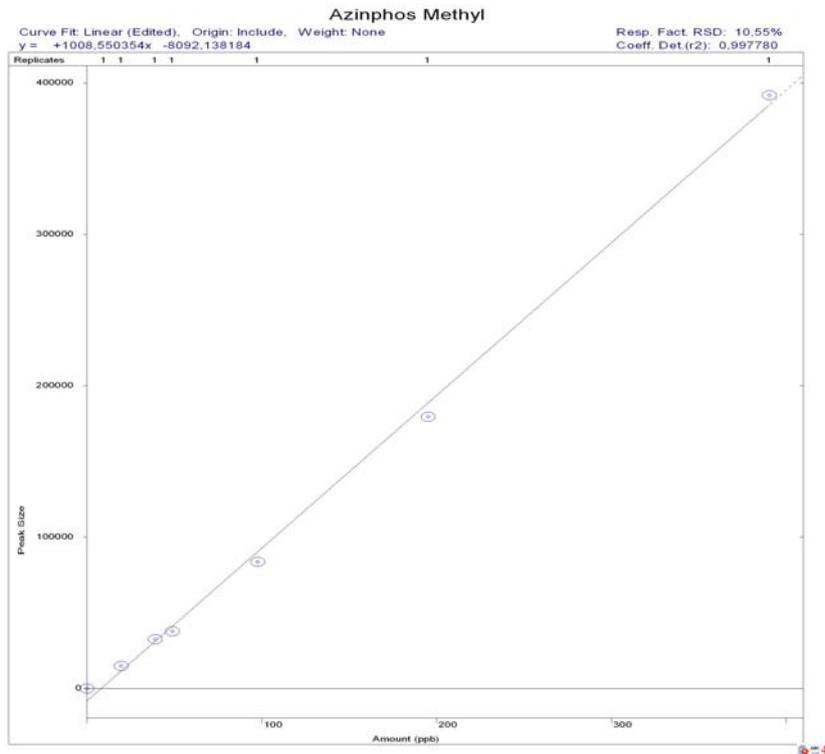


Fig. 26.- Recta de calibrado del Azinphos Methyl.

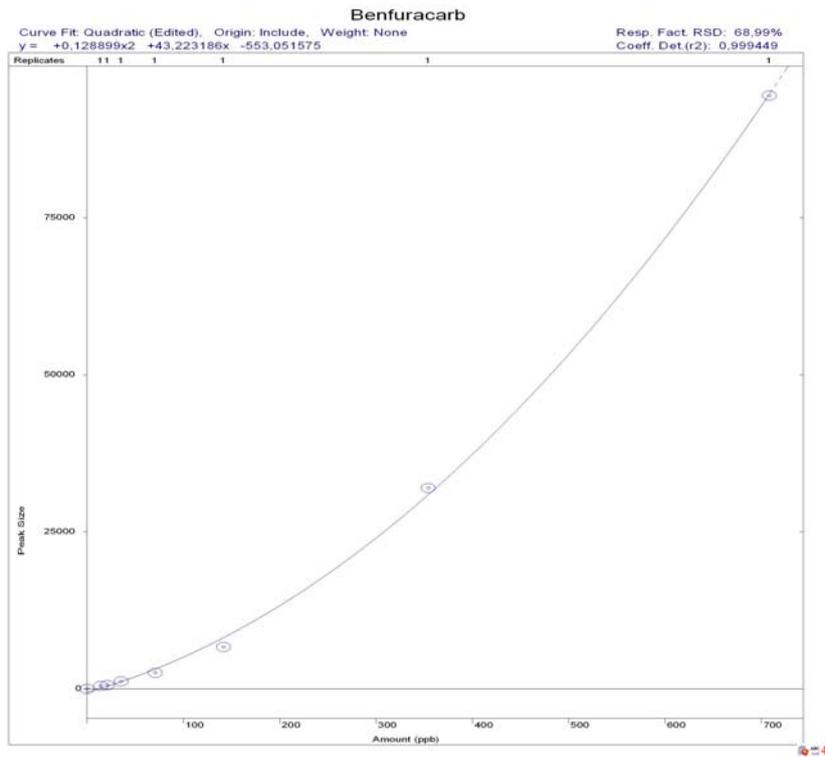


Fig. 27.- Recta de calibrado del Benfuracarb.

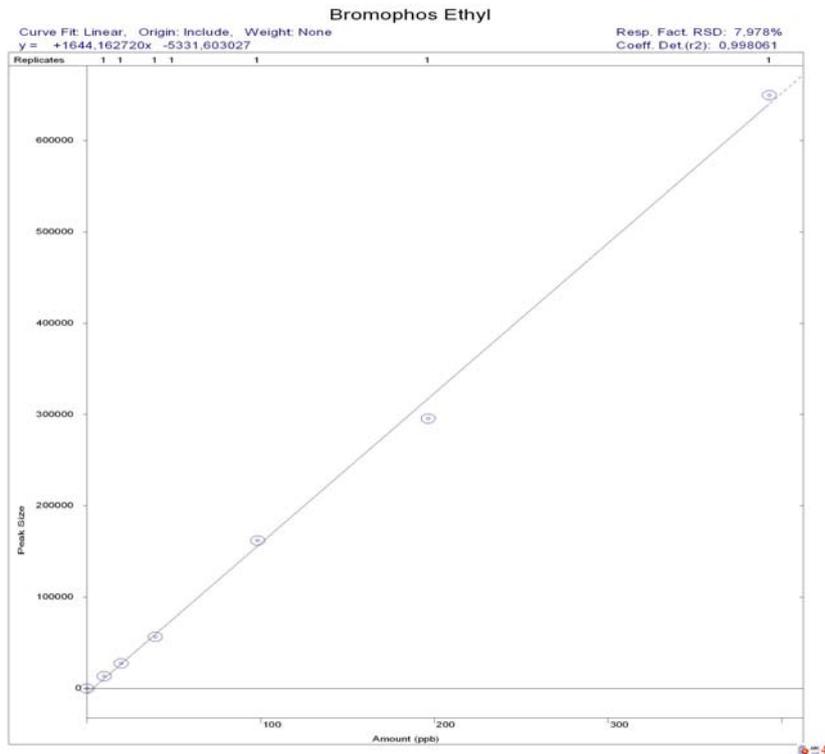


Fig. 28.- Recta de calibrado del Bromophos Ethyl.

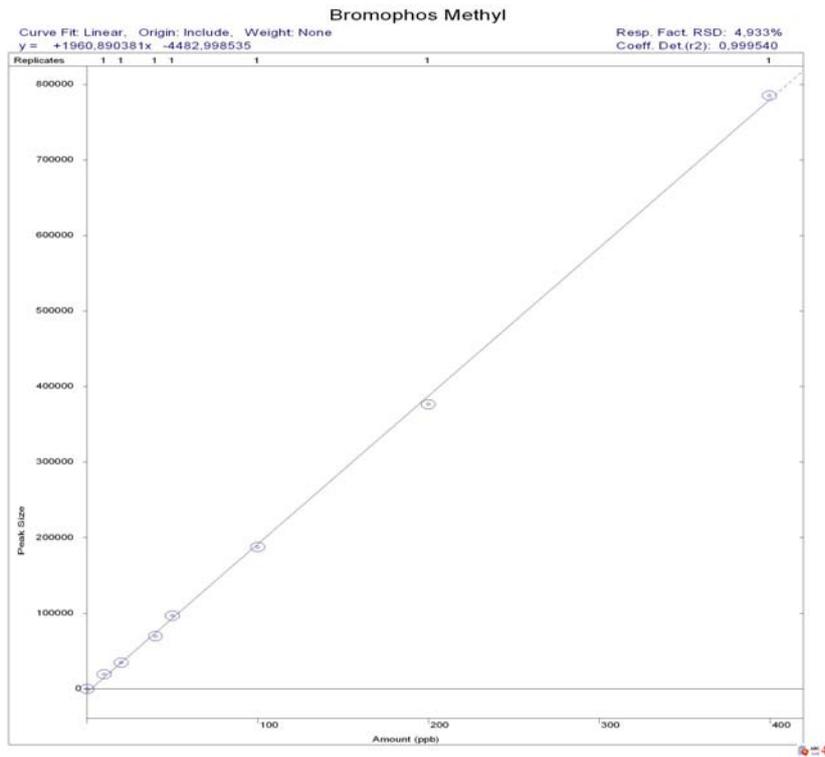


Fig. 29.- Recta de calibrado del Bromophos Methyl.

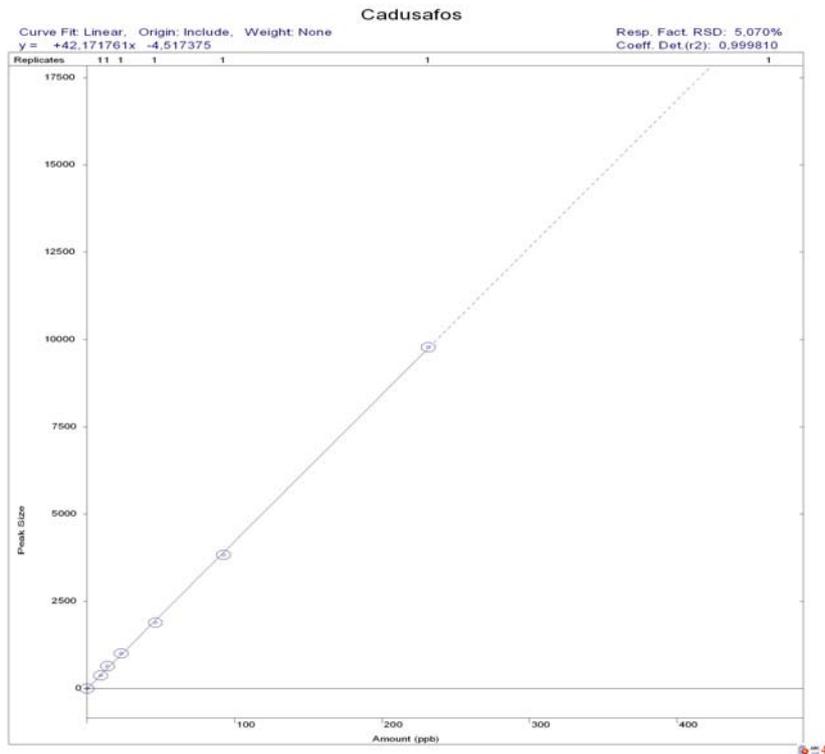


Fig. 30.- Recta de calibrado del Cadusafos.

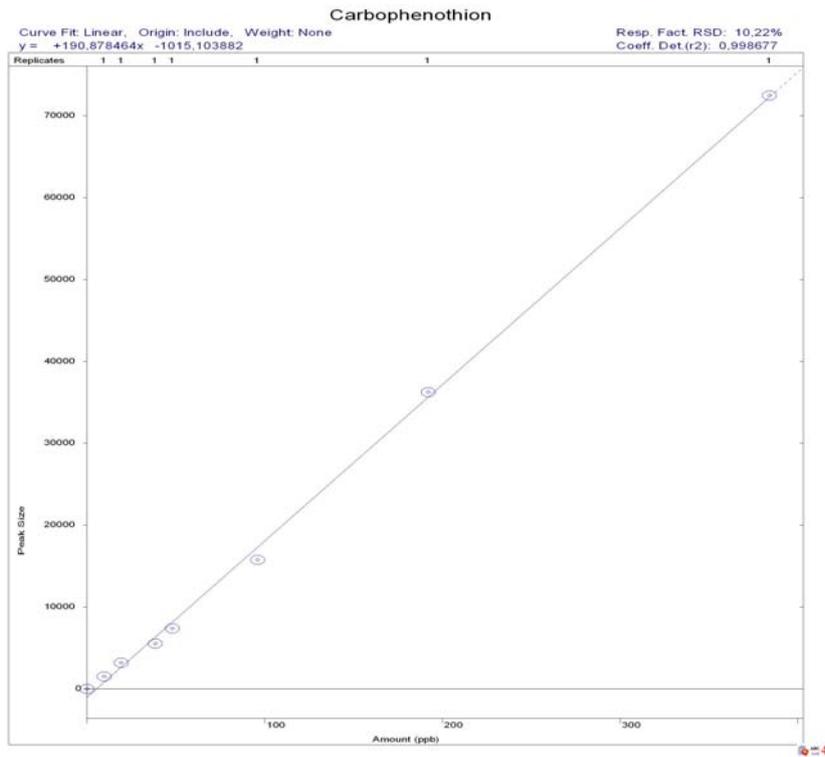


Fig. 31.- Recta de calibrado del Carbophenothion.

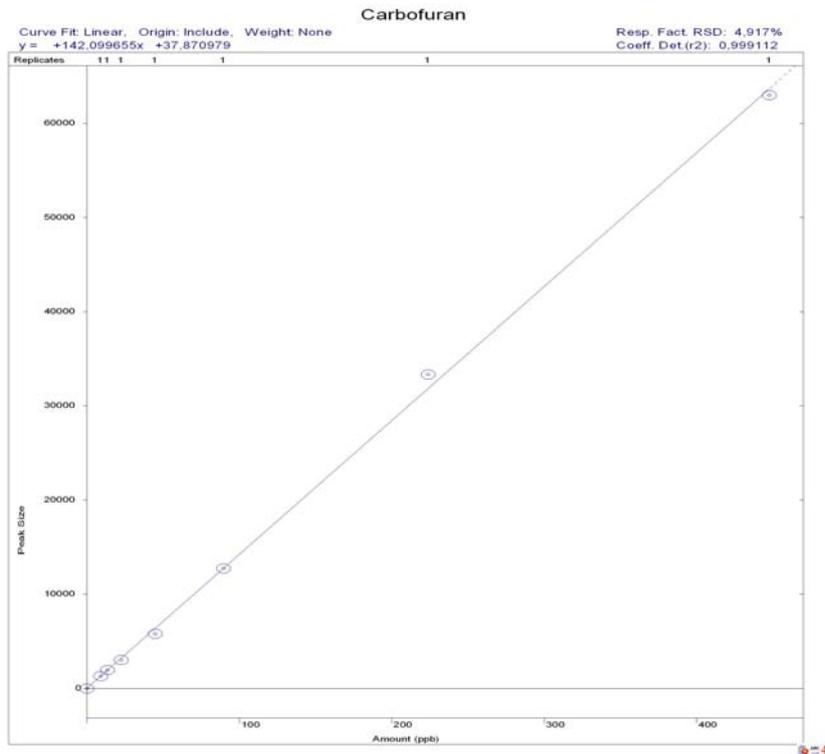


Fig. 32.- Recta de calibrado del Carbofuran.

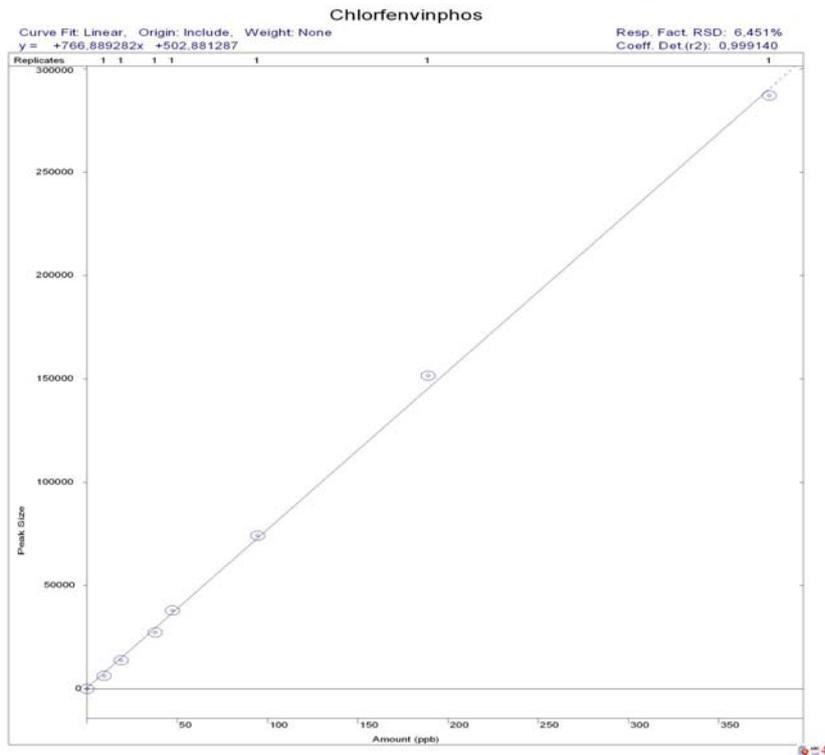


Fig. 33.- Recta de calibrado del Chlorfenvinphos.

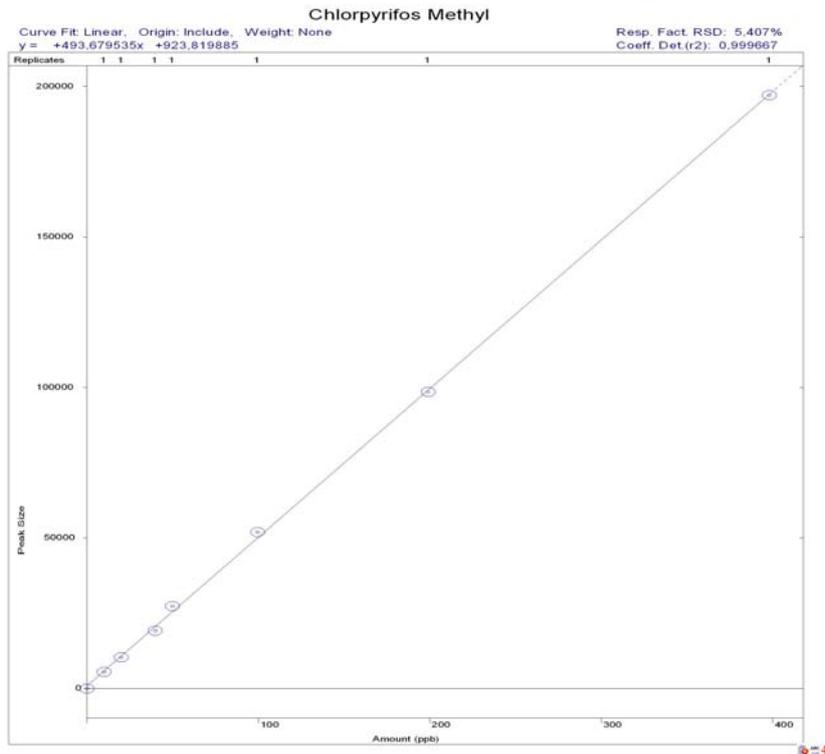


Fig. 34.- Recta de calibrado del Chlorpyrifos.

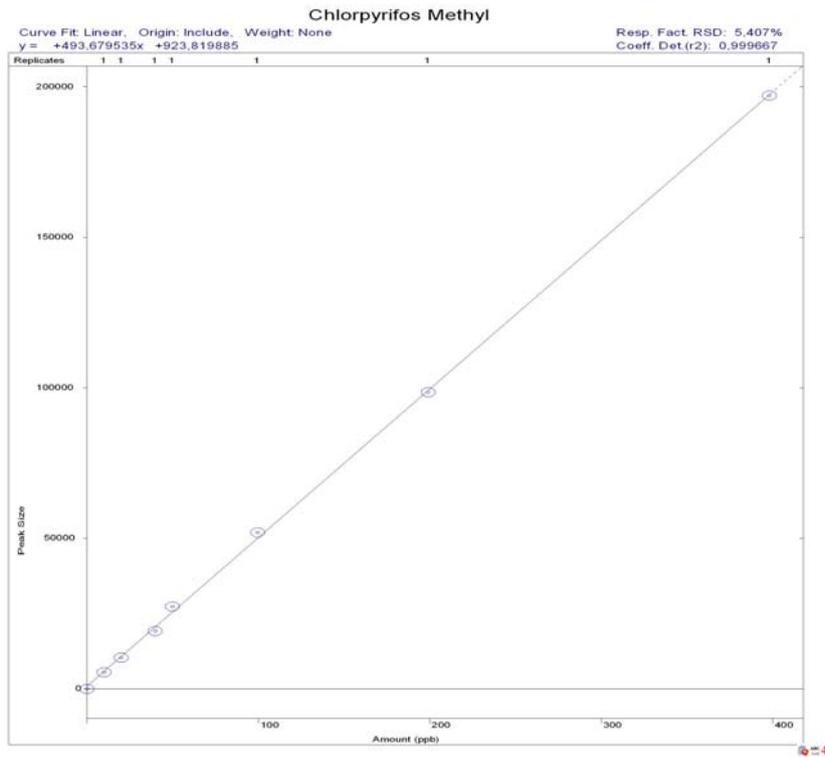


Fig. 35.- Recta de calibrado del Chlorpyrifos Methyl.

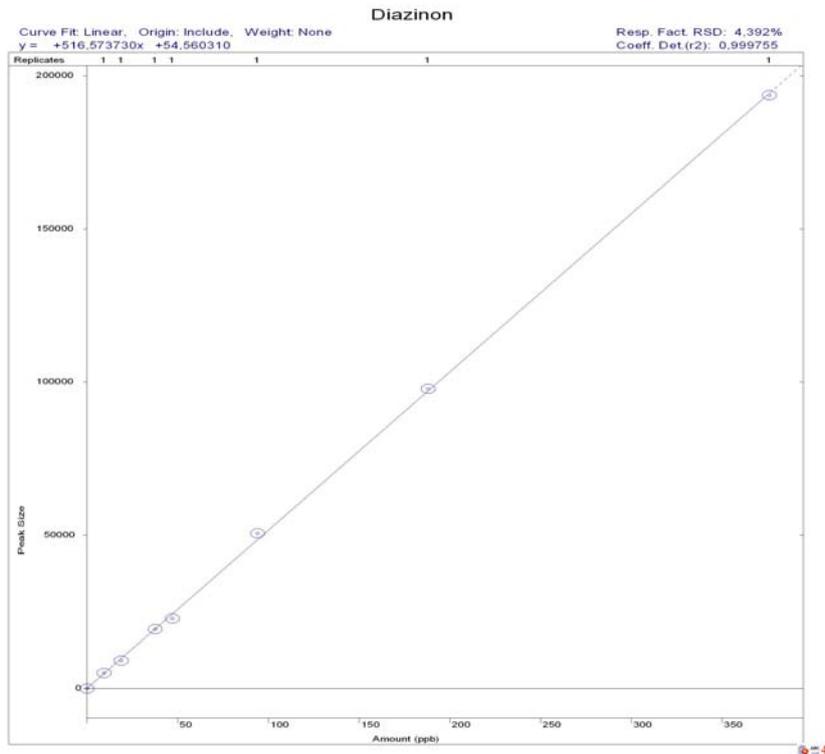


Fig. 36.- Recta del calibrado del Diazinon.

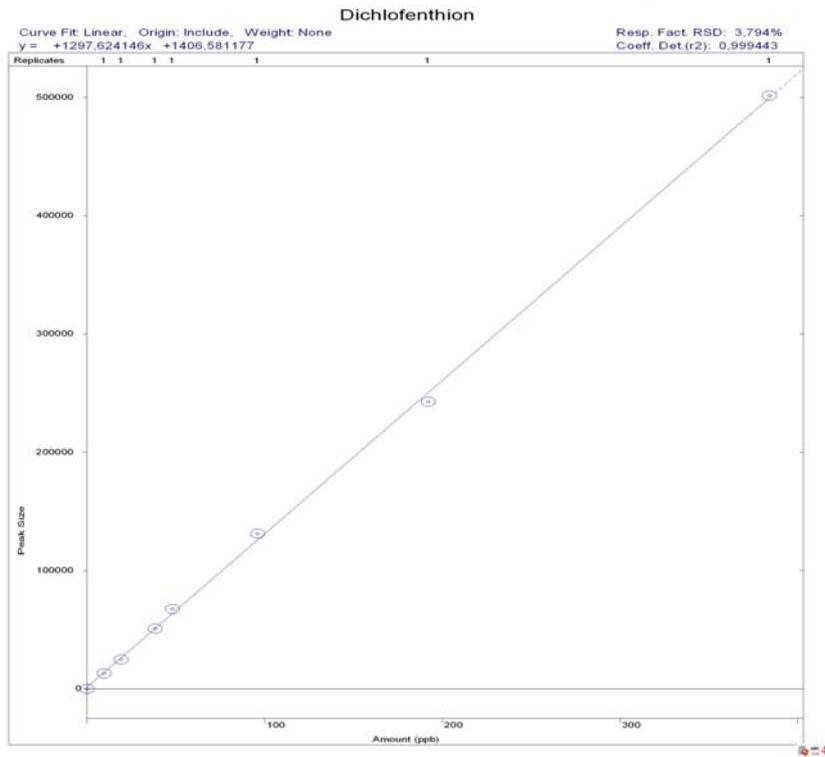


Fig. 37.- Recta de calibrado del Dichlofenthion.

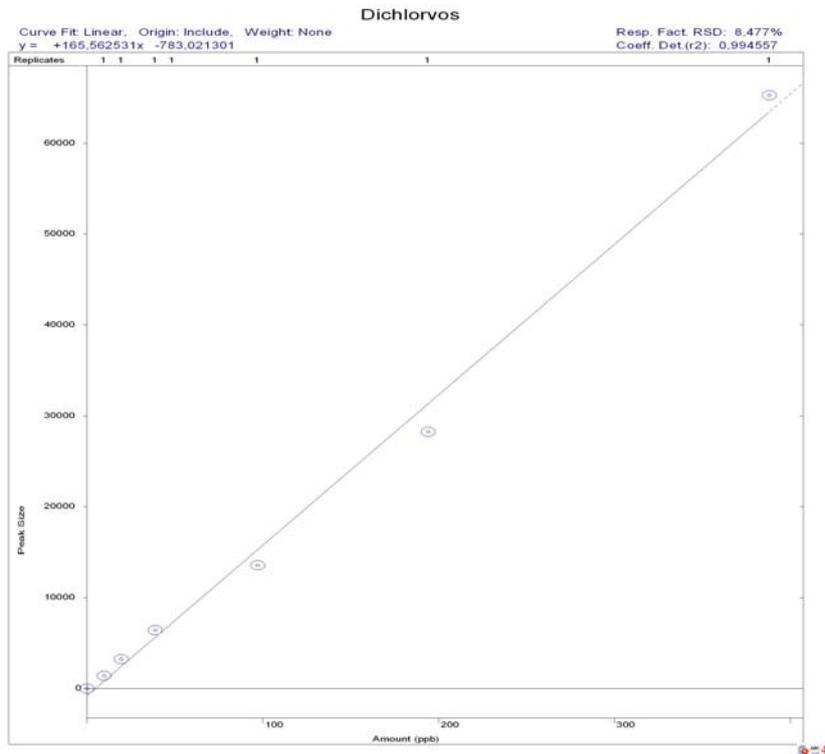


Fig. 38.- Recta de calibrado del Dichlorvos.

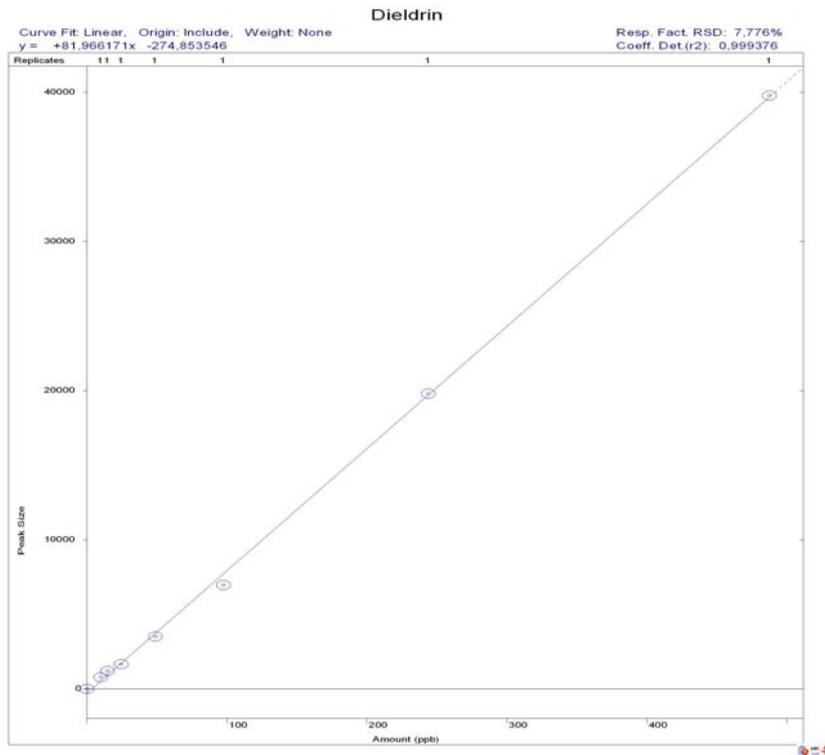


Fig. 39.- Recta de calibrado del Dieldrín.

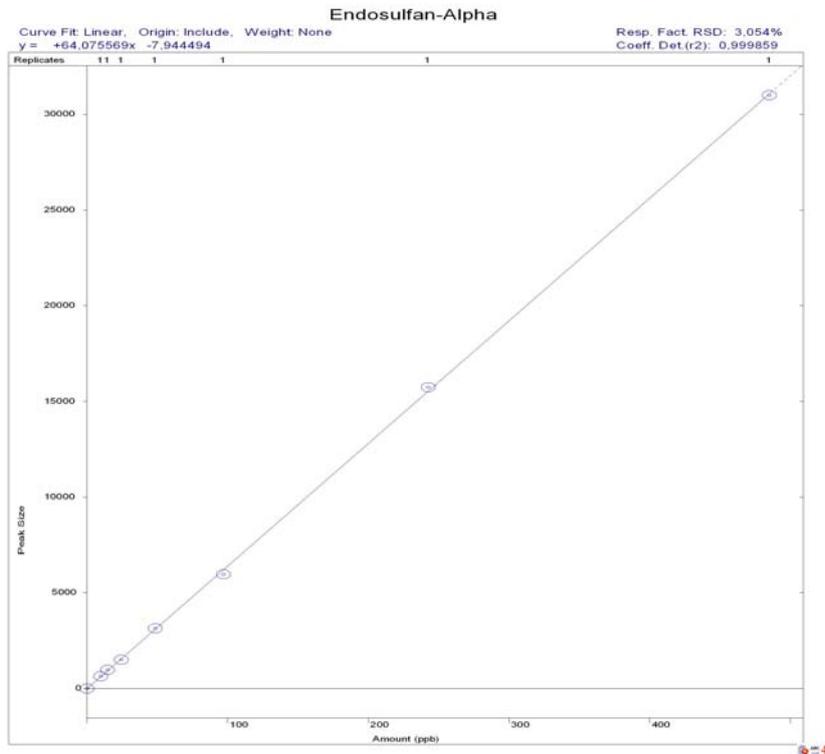


Fig. 40.- Recta de calibrado del Endosulfán-Alpha.

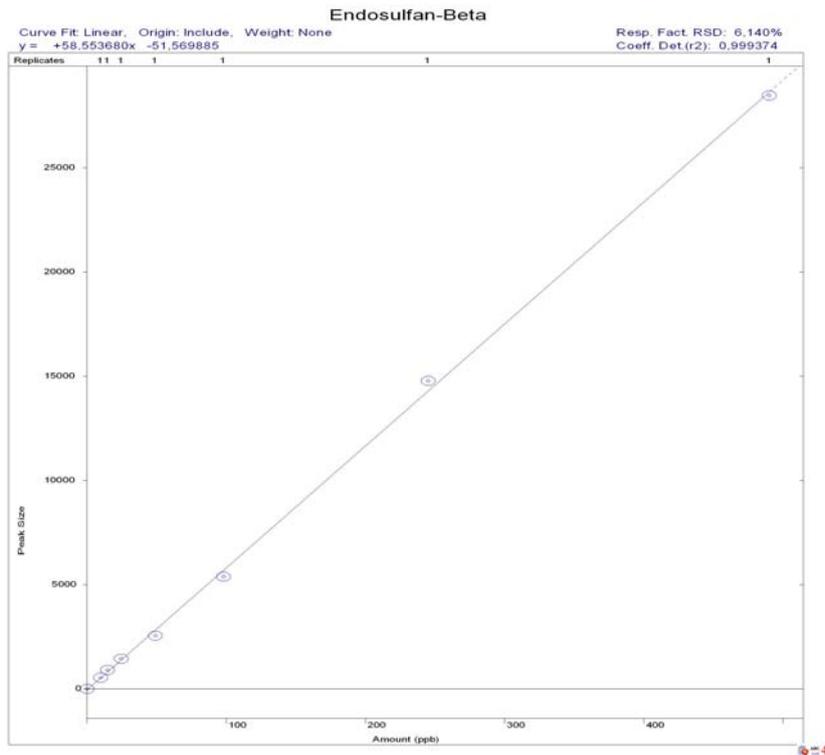


Fig. 41.- Recta de calibrado del Endosulfán-Beta.

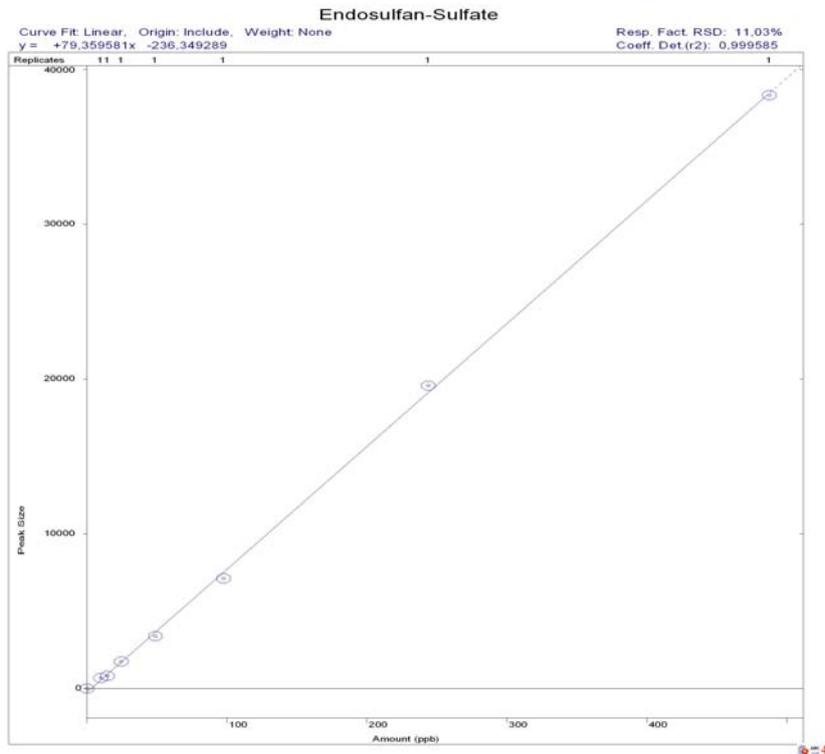


Fig. 42.- Recta de calibrado del Endosulfán-Sulfate.

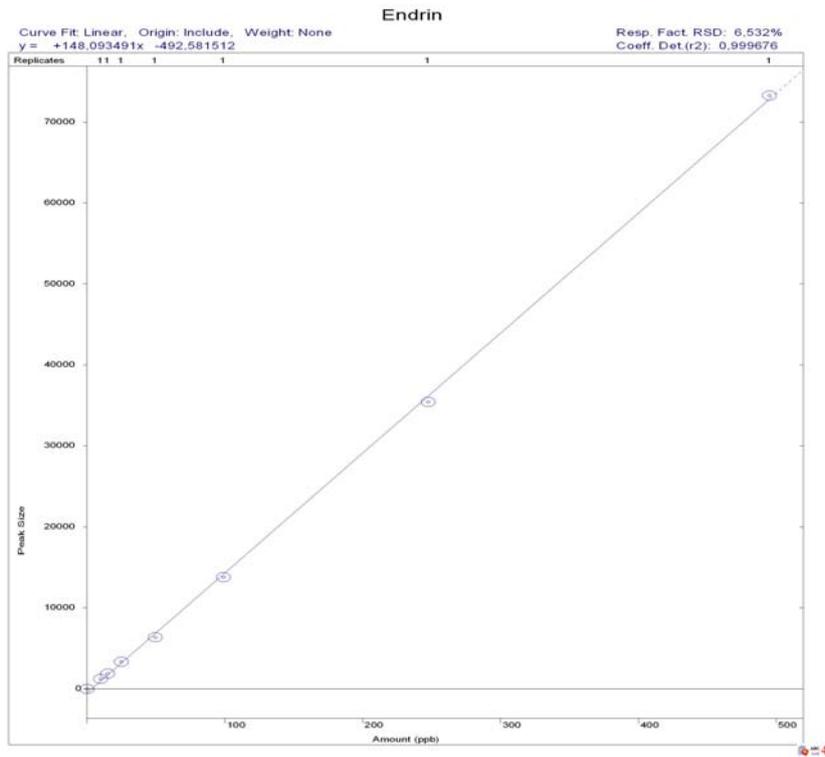


Fig. 43.- Recta de calibrado del Endrin.

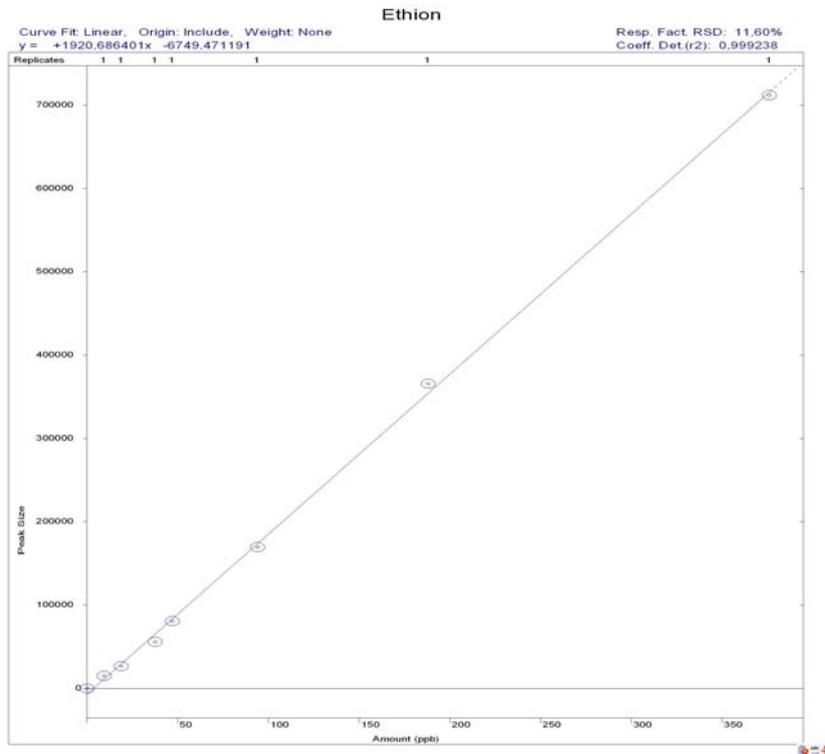


Fig. 44.- Recta de calibrado del Ethion.

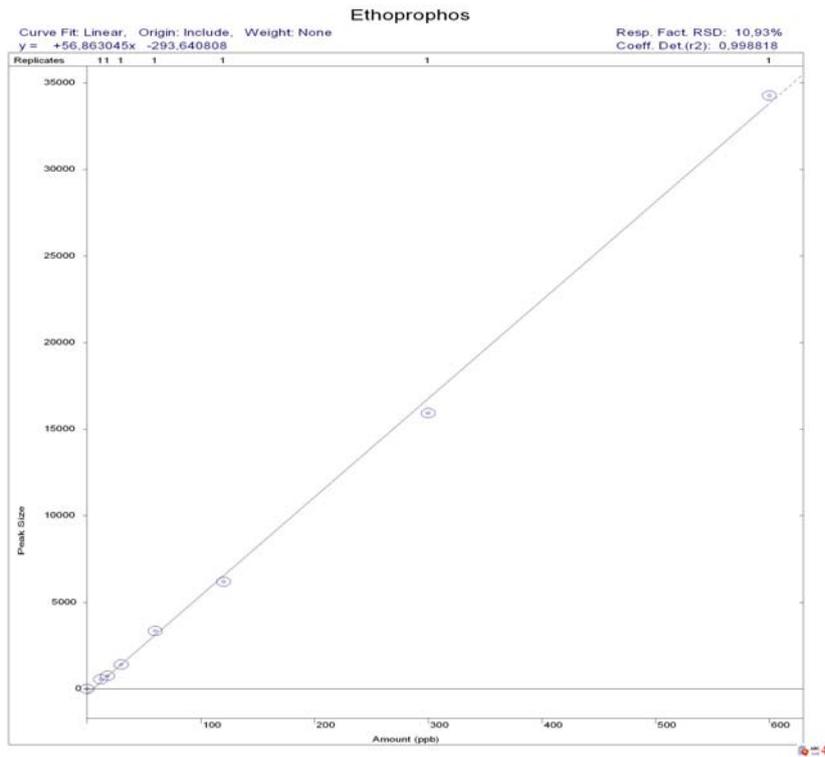


Fig. 45.- Recta de calibrado del Ethoprophos.

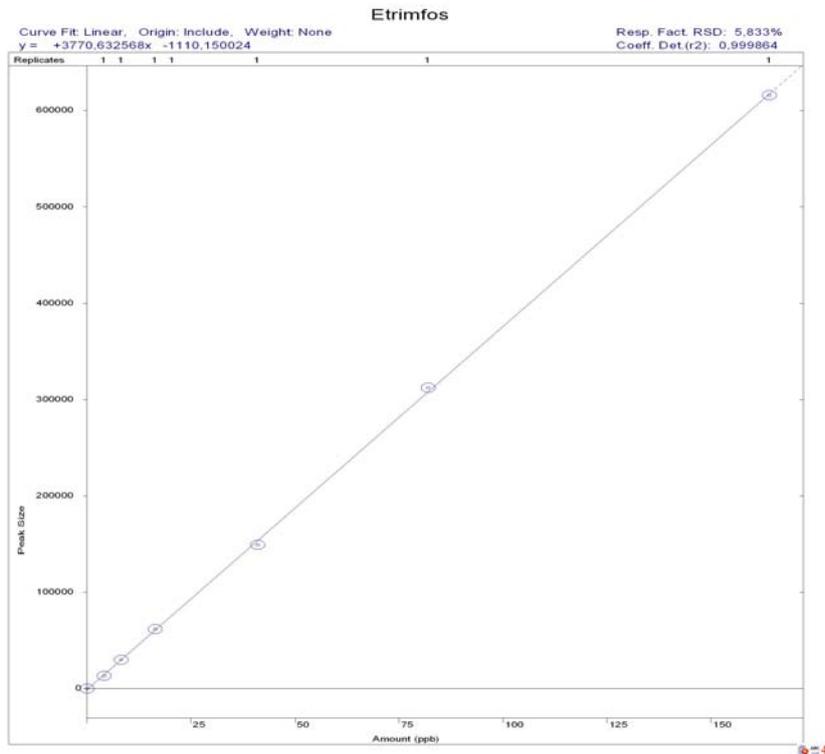


Fig. 46.- Recta de calibrado del Etrimfos.

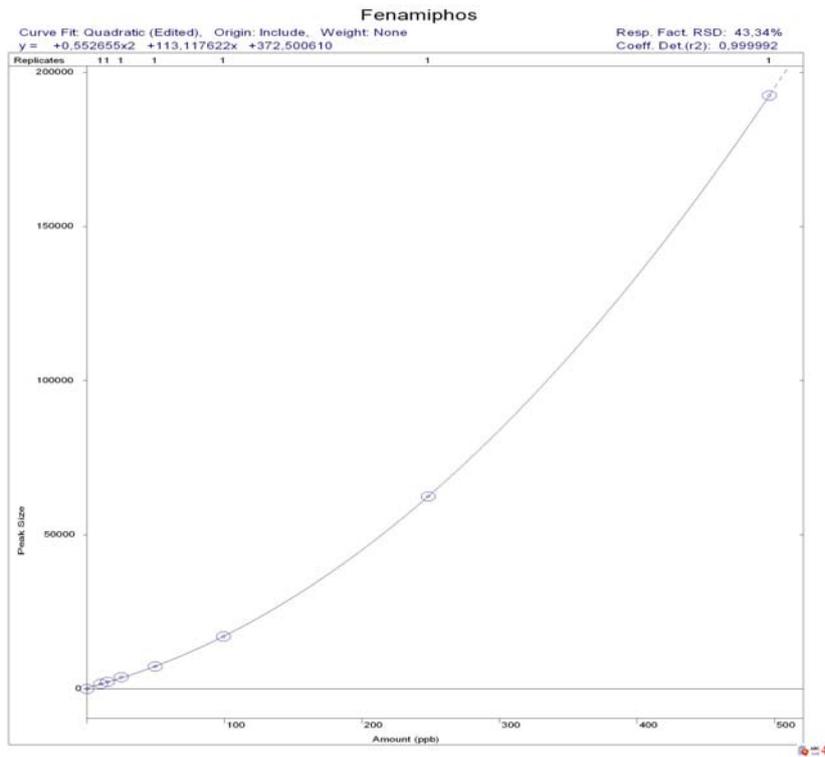


Fig. 47.- Recta de calibrado del Fenamiphos.

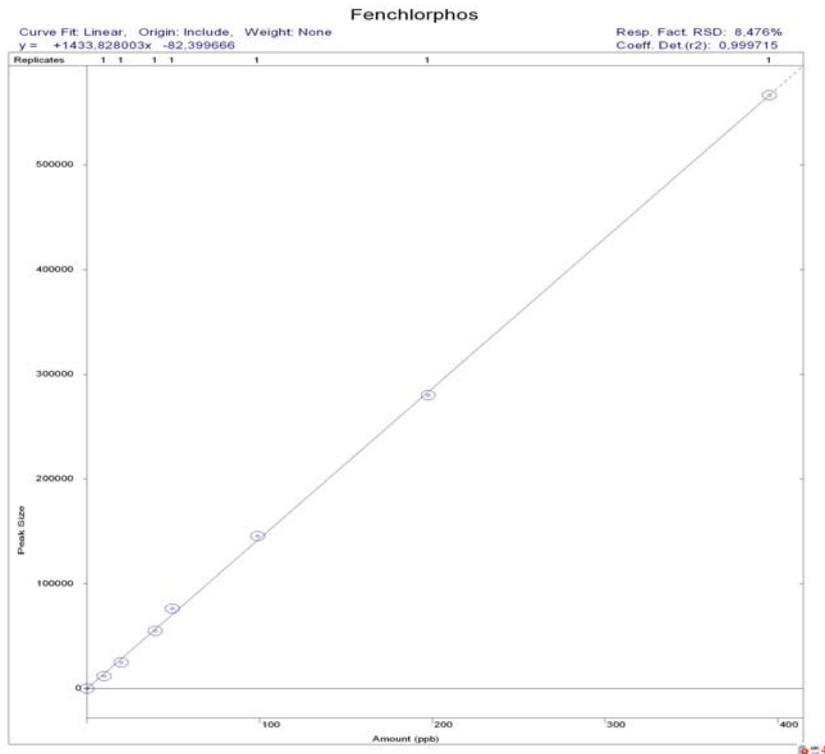


Fig. 48.- Recta de calibrado del Fenchlorphos.

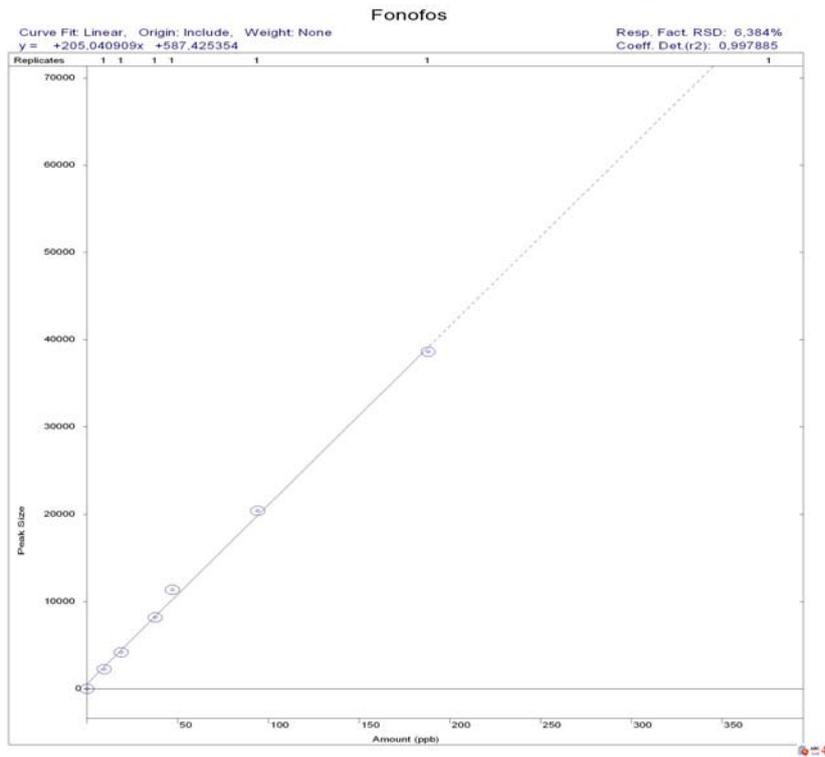


Fig. 49.- Recta de calibrado del Fonofos.

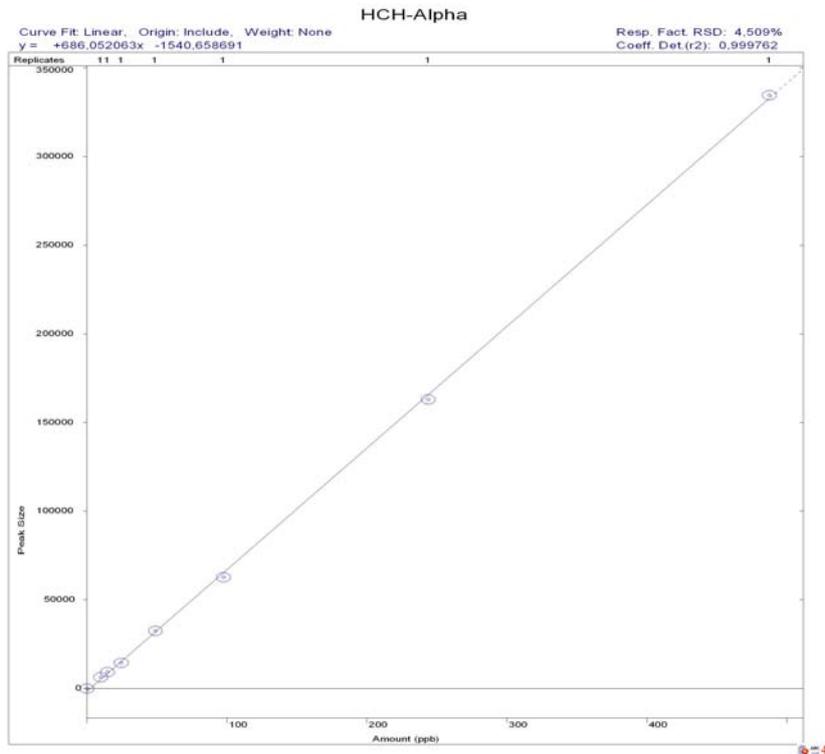


Fig. 50.- Recta de calibrado del HCH-Alpha.

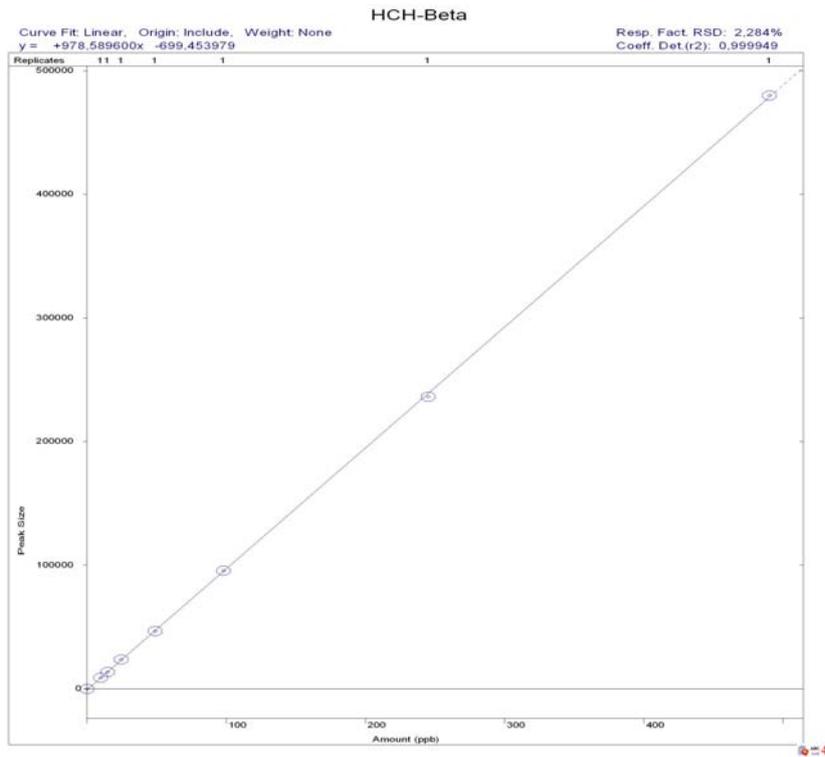


Fig. 51.- Recta de calibrado del HCH-Beta.

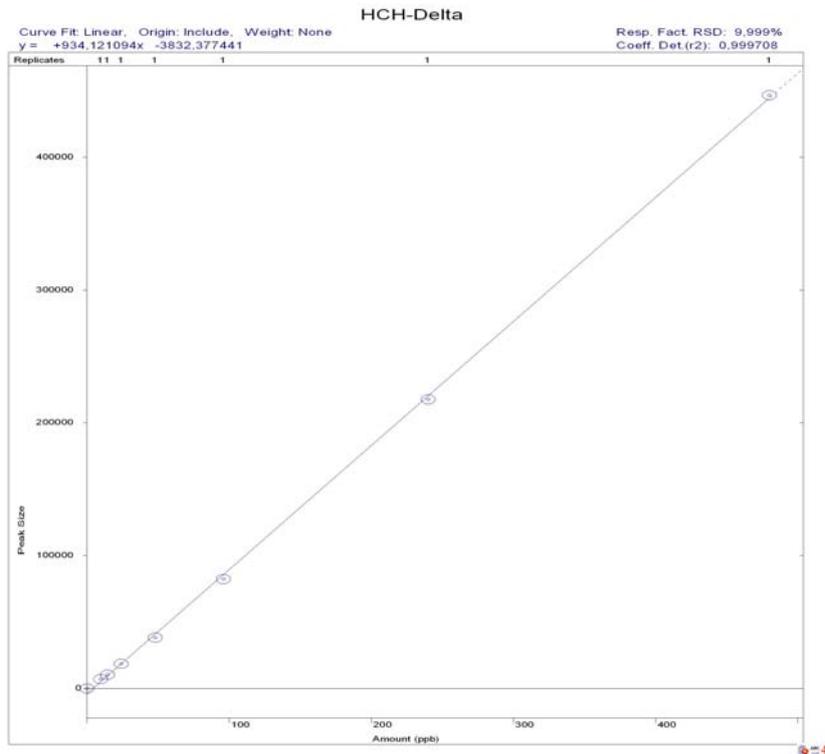


Fig. 52.- Recta de calibrado del HCH-Delta.

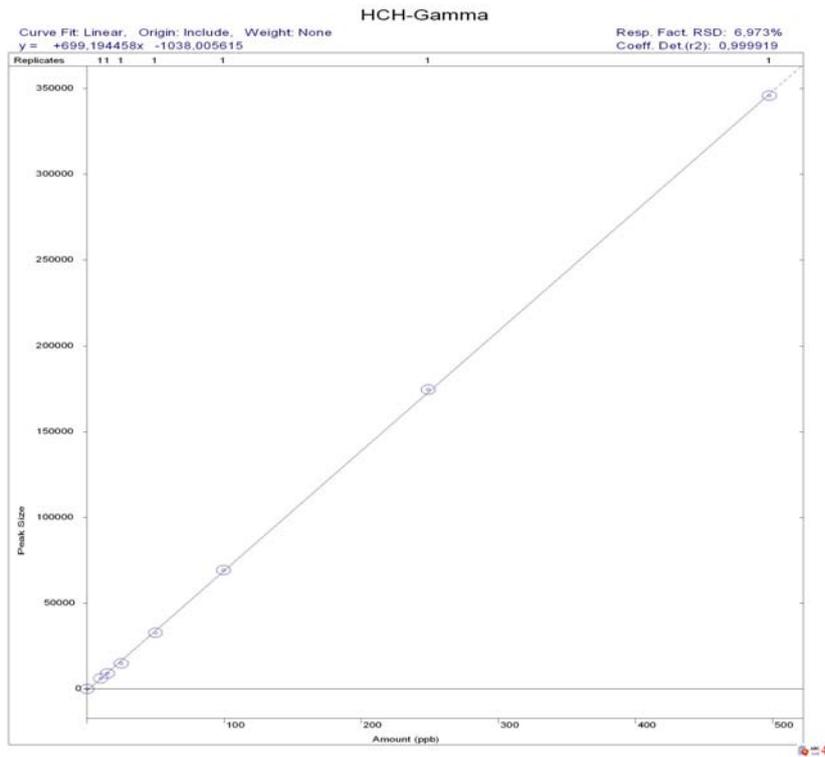


Fig. 53.- Recta de calibrado del HCH-Gamma.

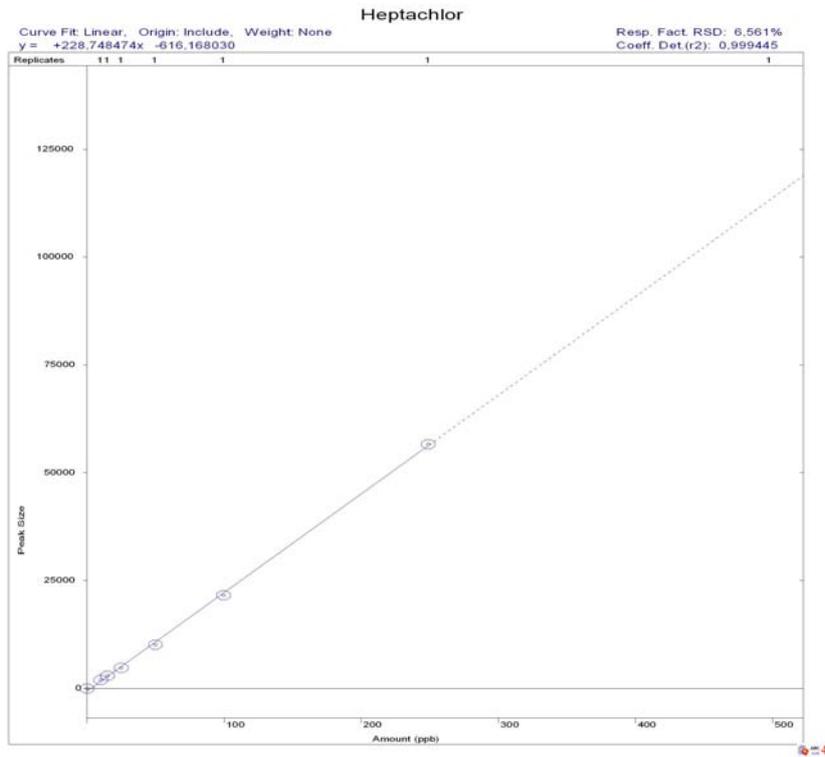


Fig. 54.- Recta de calibrado del Heptachlor.

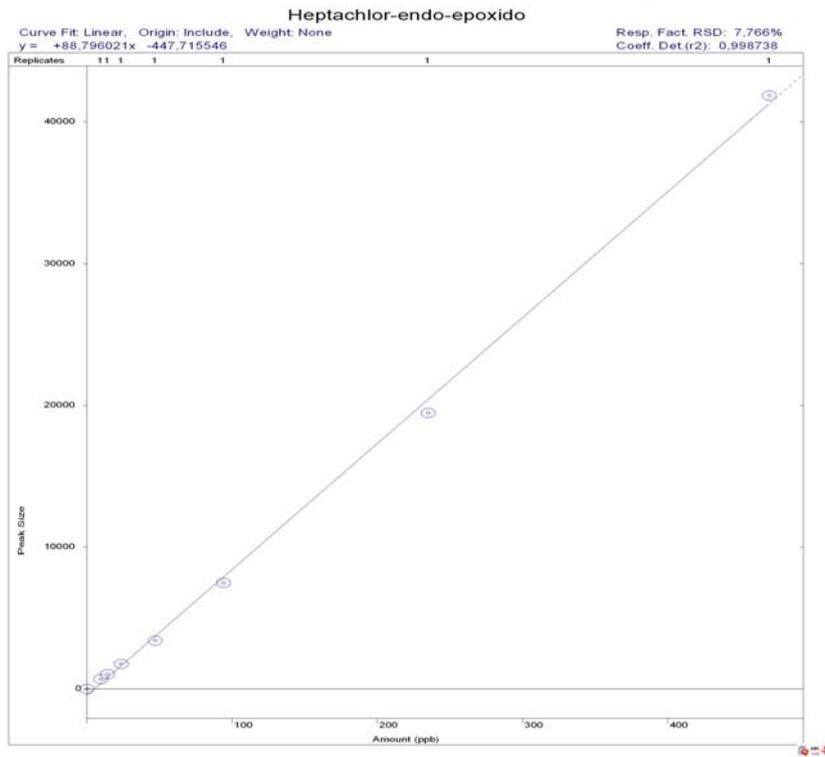


Fig. 55.- Recta de calibrado del Heptachlor-Endo-Epoxide.

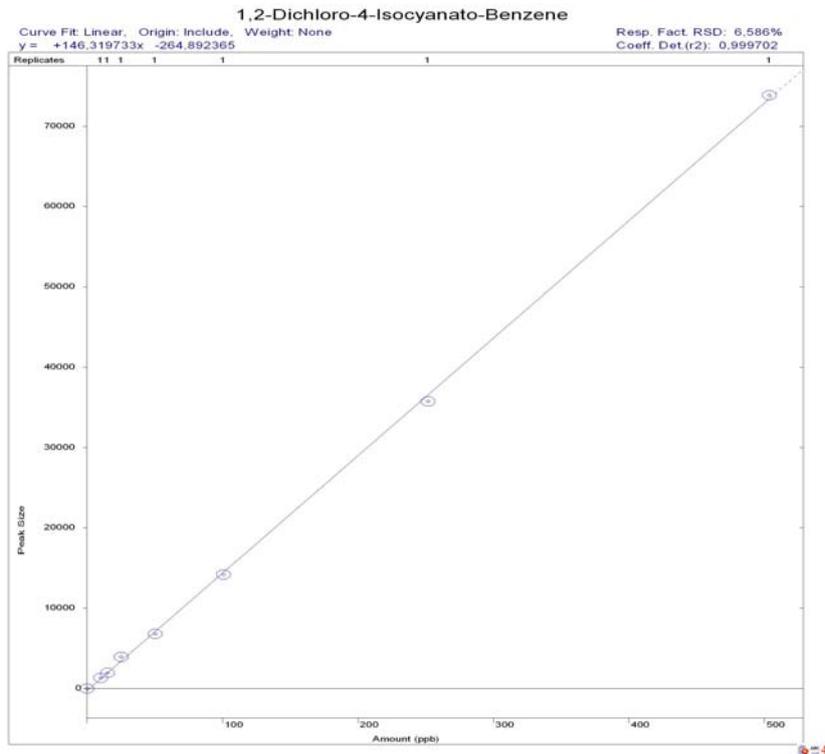


Fig. 56.- Recta de calibrado del 1,2-Dichloro-4-Isocyanate-Benzene.

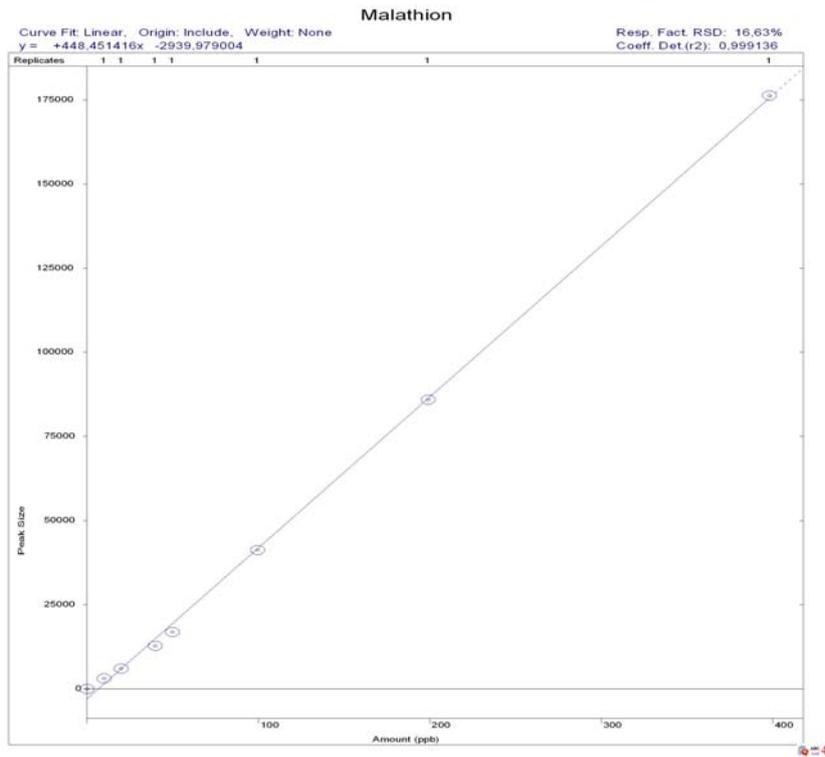


Fig. 57.- Recta de calibrado del Malathion.

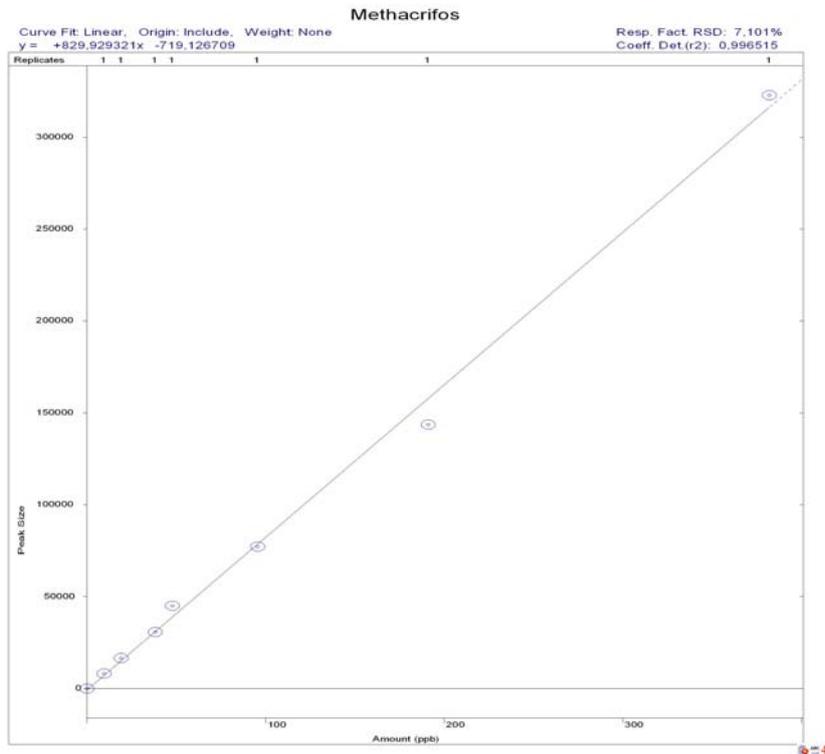


Fig. 58.- Recta de calibrado del Methacrifos.

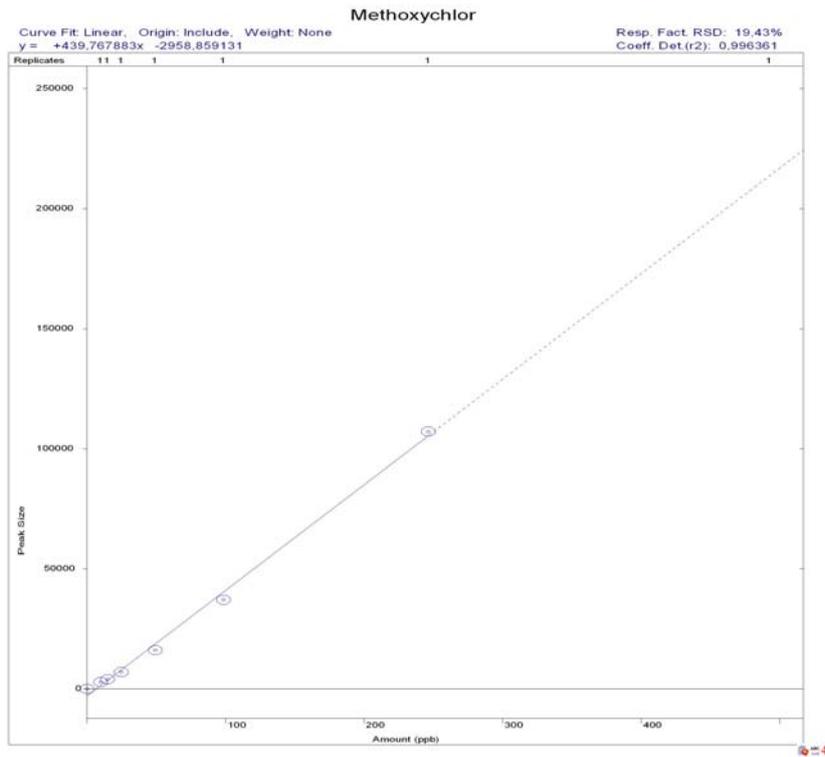


Fig. 59.- Recta de calibrado del Methoxychlor.

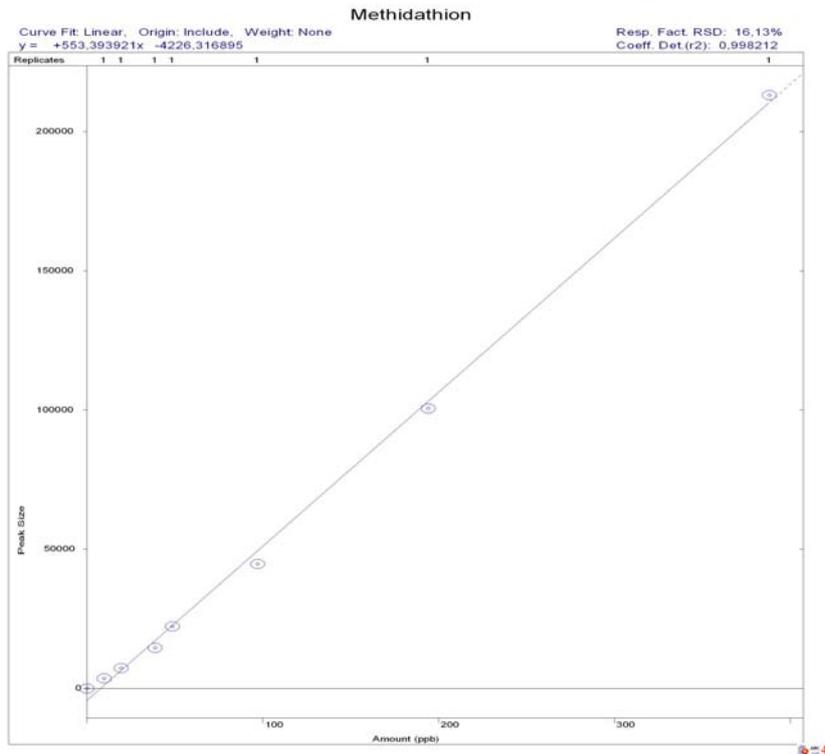


Fig. 60.- Recta de calibrado del Methidation.

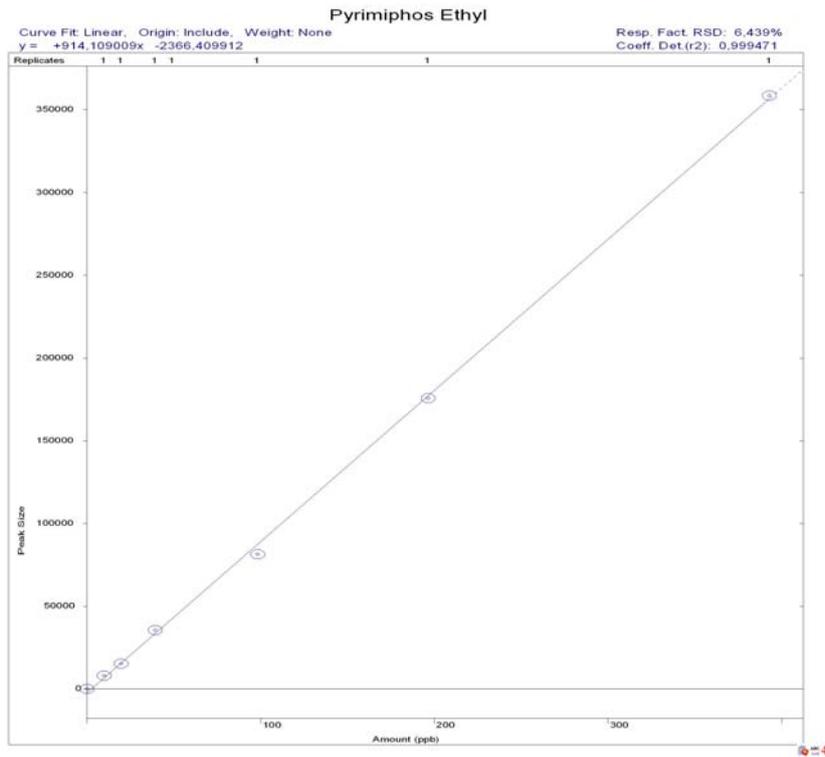


Fig. 61.- Recta de calibrado del Pyrimiphos Ethyl.

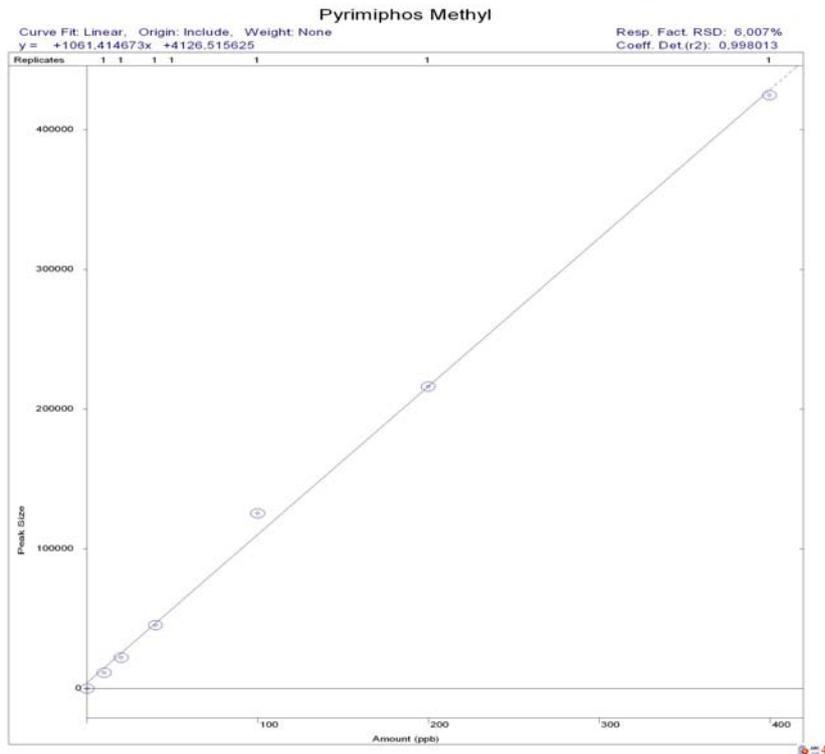


Fig. 62.- Recta de calibrado del Pyrimiphos Methyl.

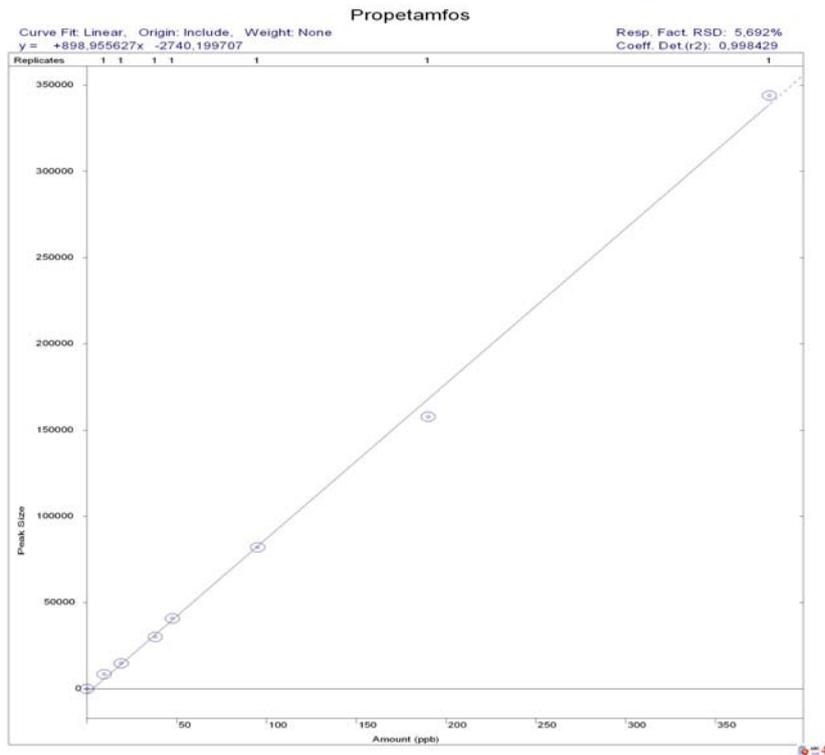


Fig. 63.- Recta de calibrado del Propetamfos.

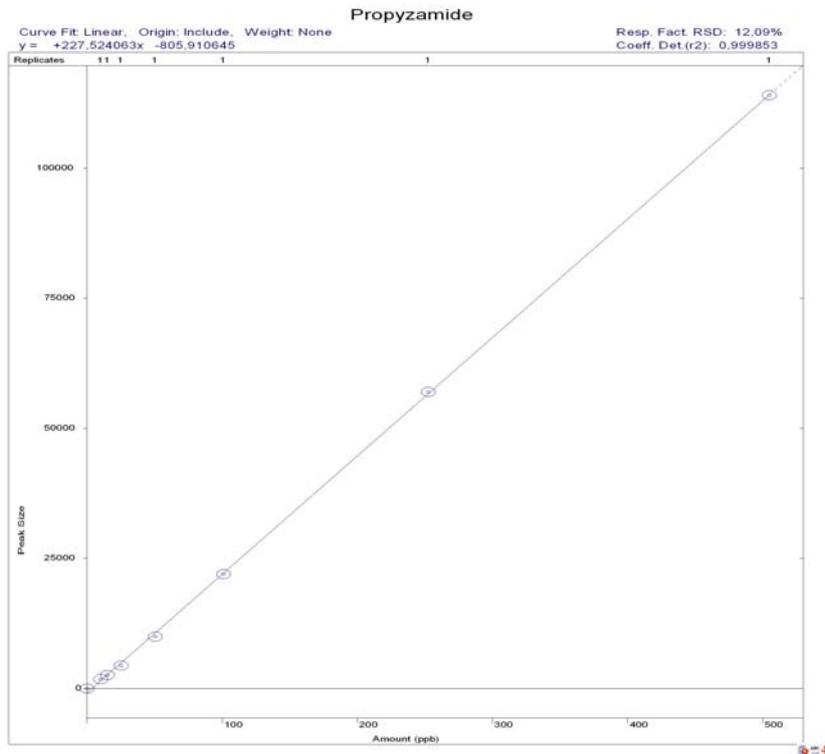


Fig. 64.- Recta de calibrado de la Propyzamide.

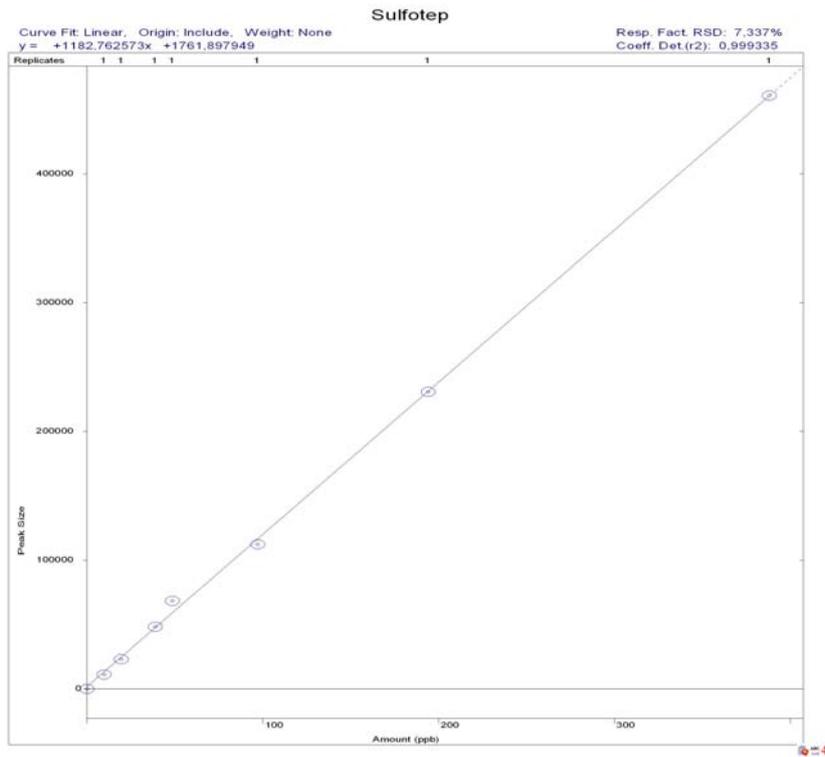


Fig. 65.- Recta de calibrado del Sulfotep.

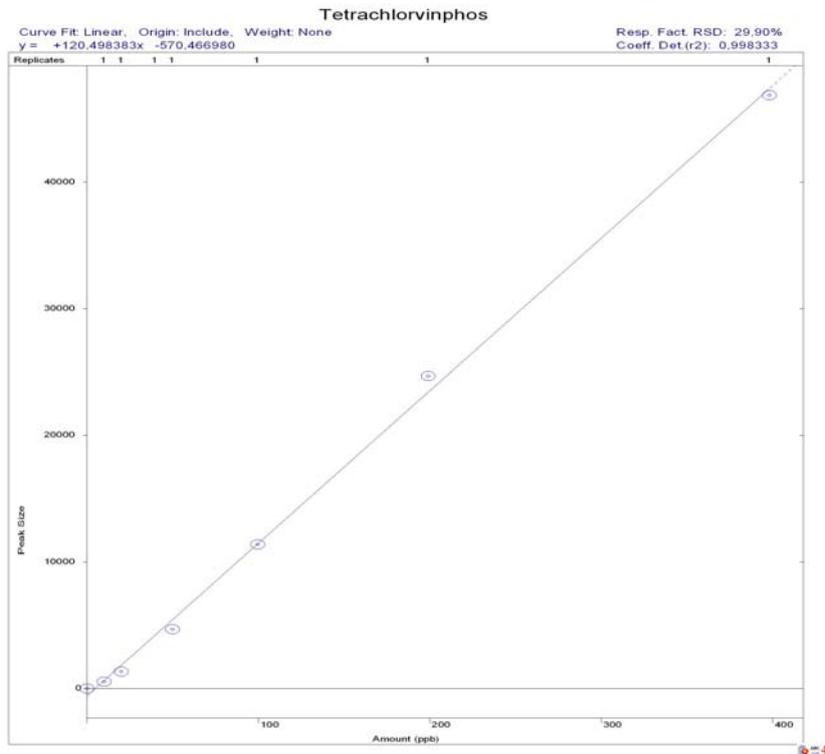


Fig. 66.- Recta de calibrado del Tetrachlorvinphos.

Anexo 8.2.

Rectas de calibrado de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

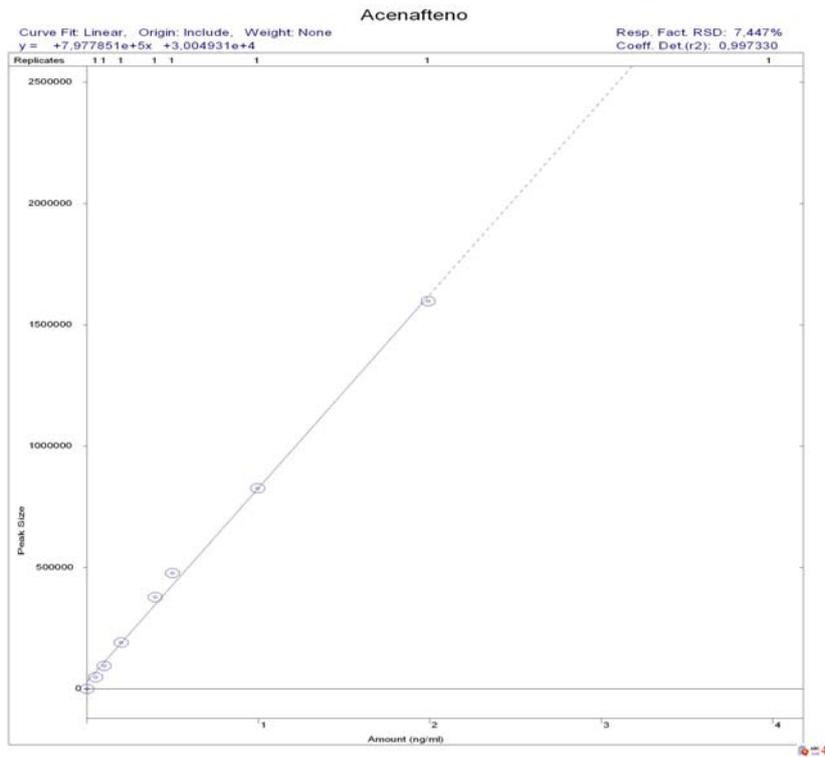


Fig. 67.- Recta de calibrado del Acenaphtene.

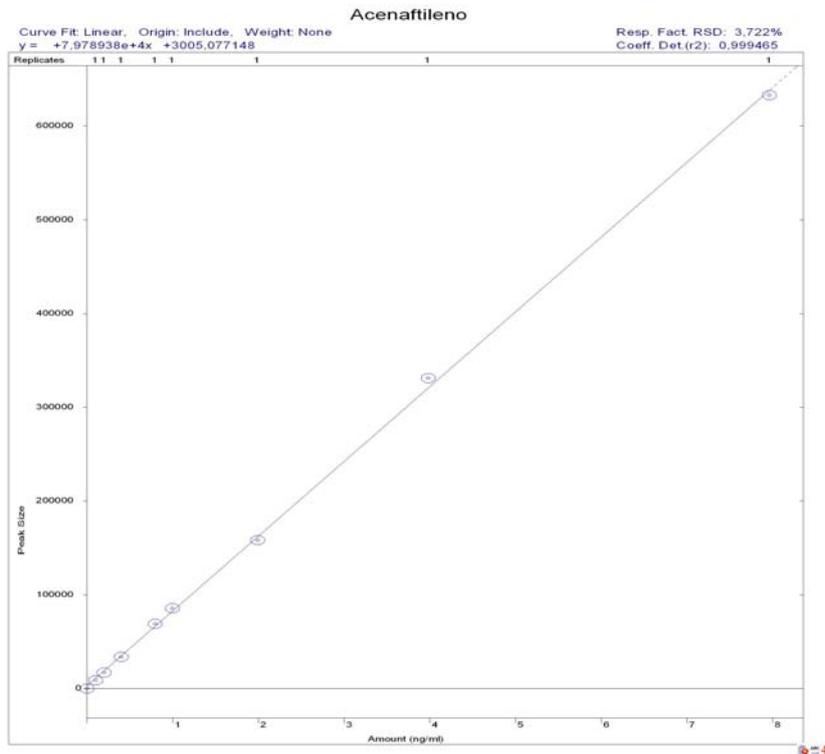


Fig. 68.- Recta de calibrado del Acenaphtylene.

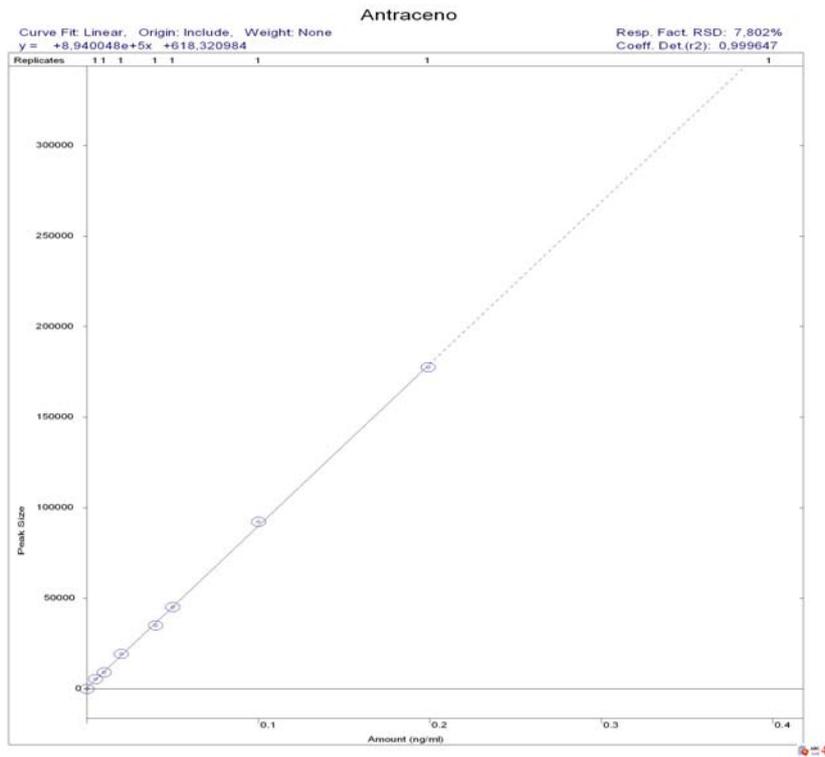


Fig. 69.- Recta de calibrado del Anthracene.

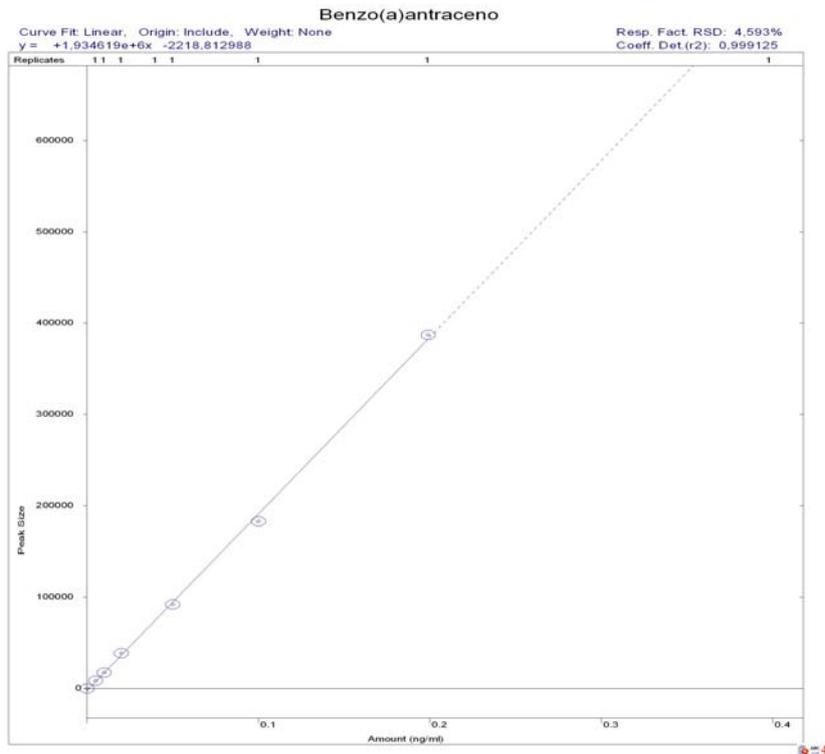


Fig. 70.- Recta de calibrado del Benzo[a]Anthracene.

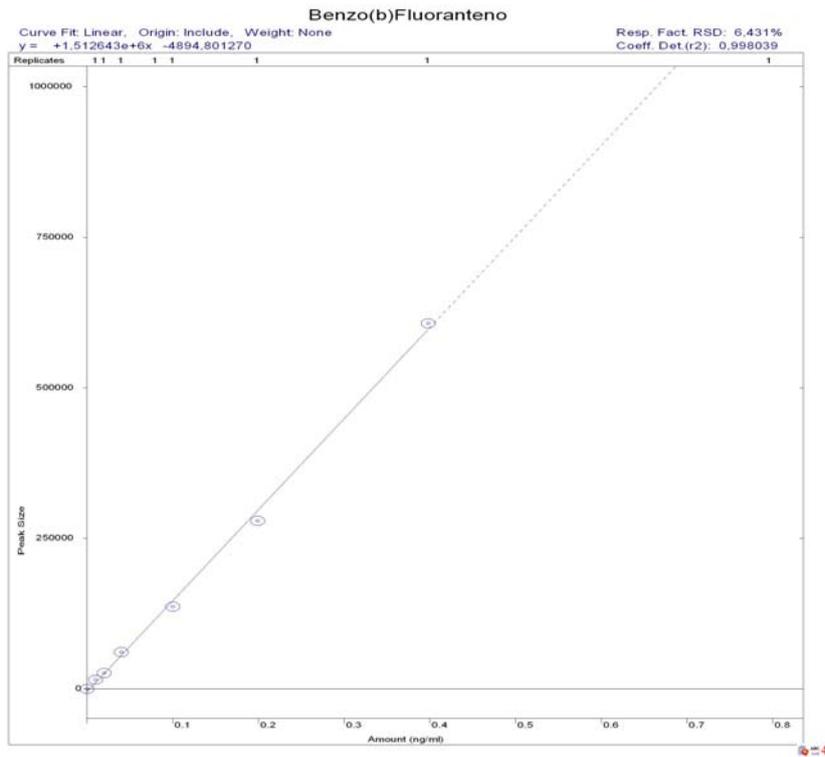


Fig. 71.- Recta de calibrado del Benzo[b]Fluoranthene.

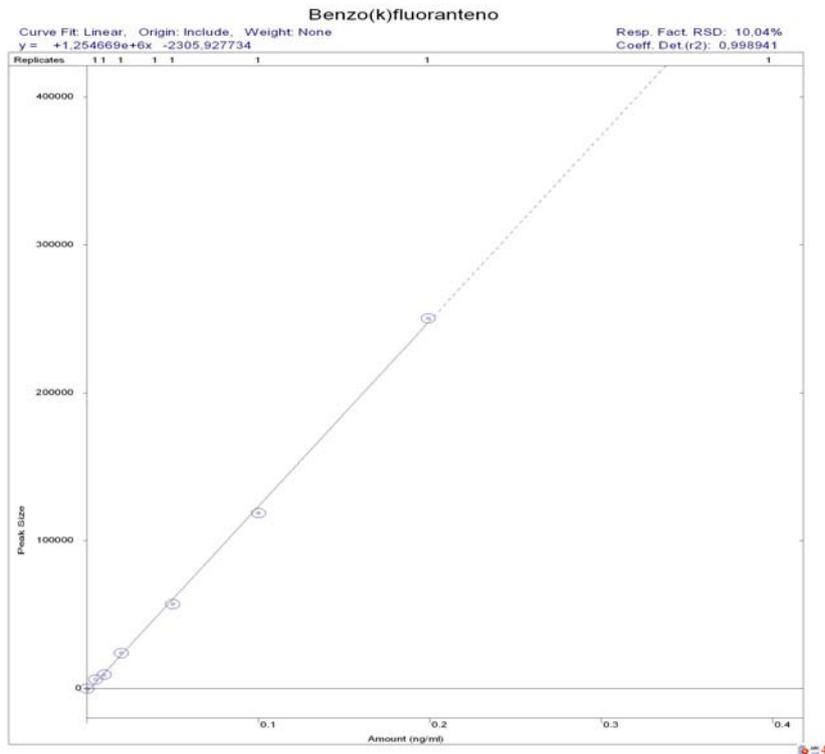


Fig. 72.- Recta de calibrado del Benzo[k]Fluoranthene.

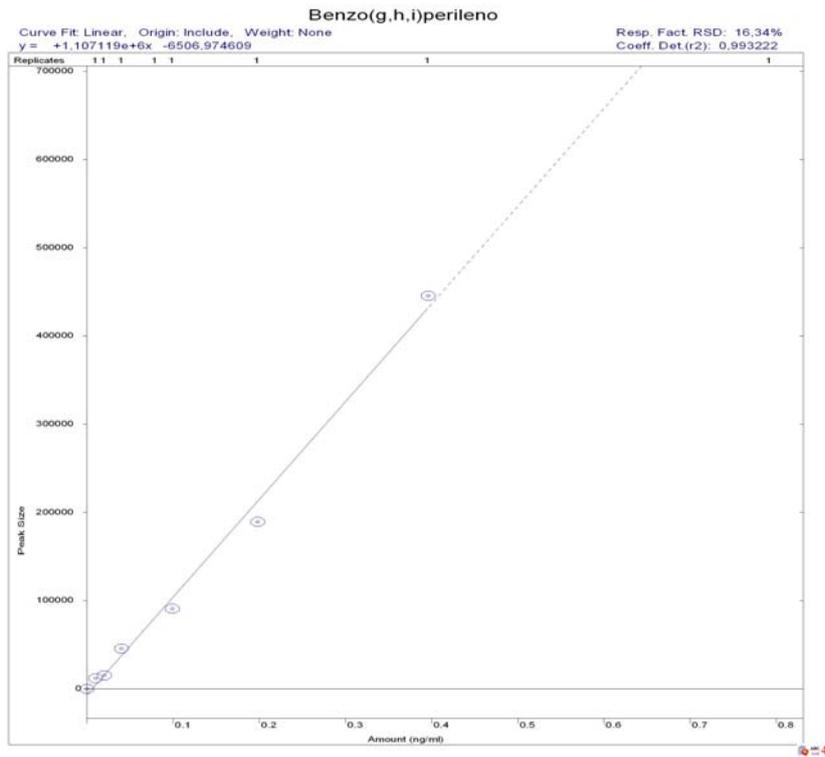


Fig. 73.- Recta de calibrado del Benzo[g,h,i]Perylene.

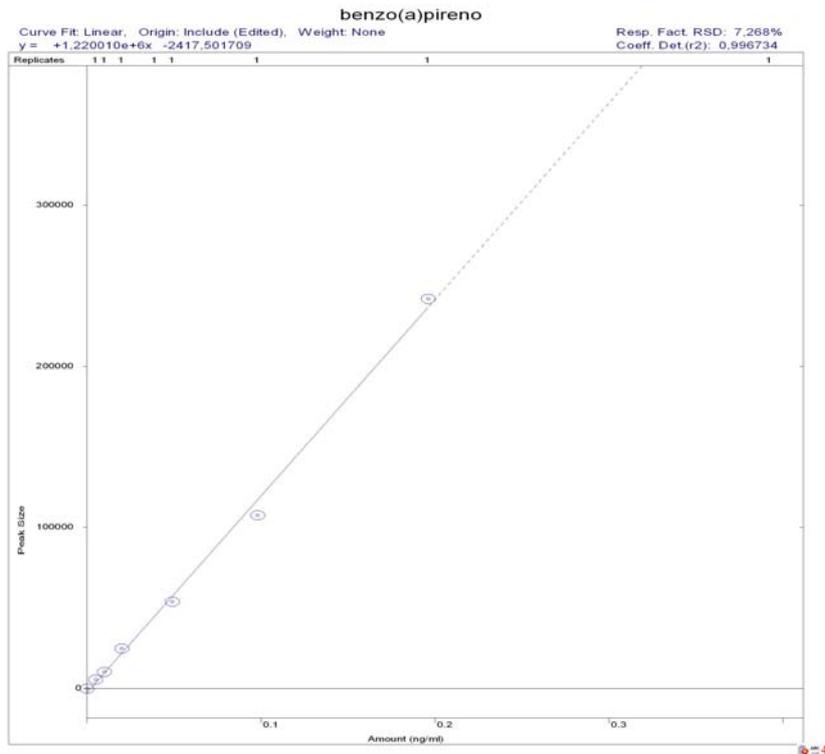


Fig. 74.- Recta de calibrado del Benzo[a]Pyrene.

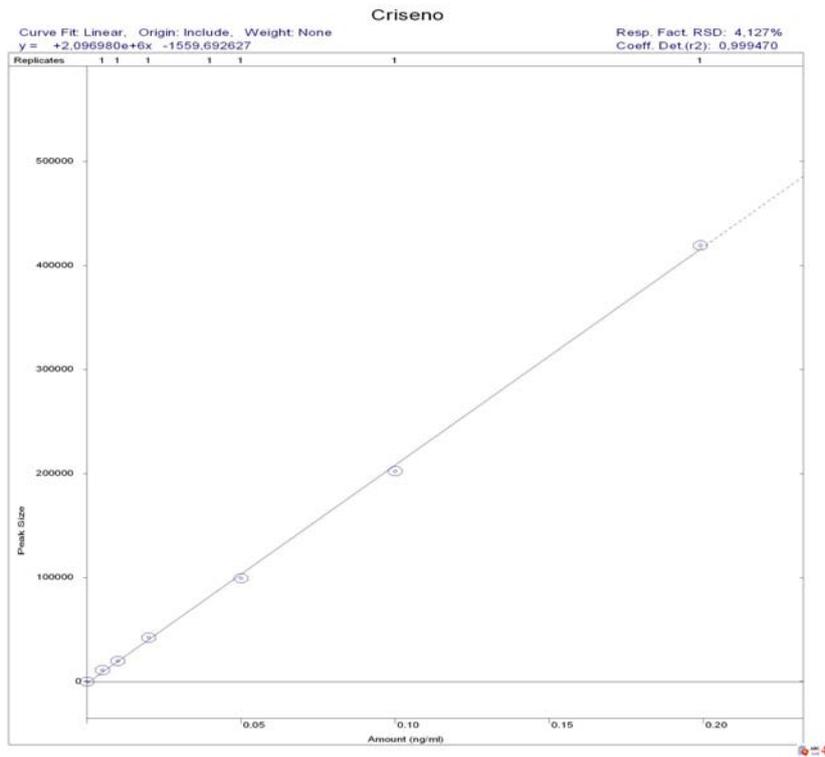


Fig. 75.- Recta de calibrado del Chrysene.

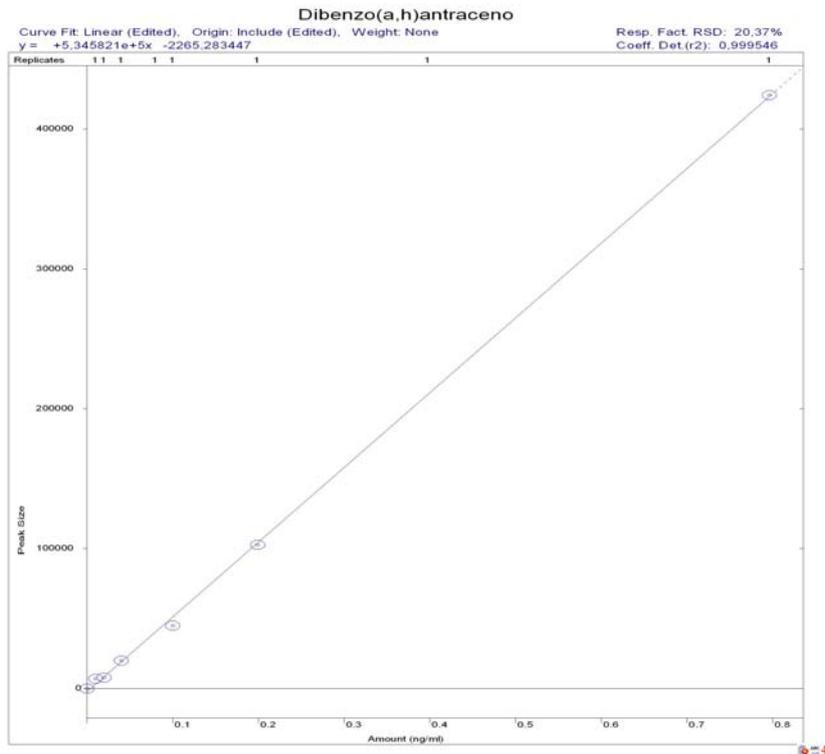


Fig. 76.- Recta de calibrado del Dibenzo [a,h]Anthracene.

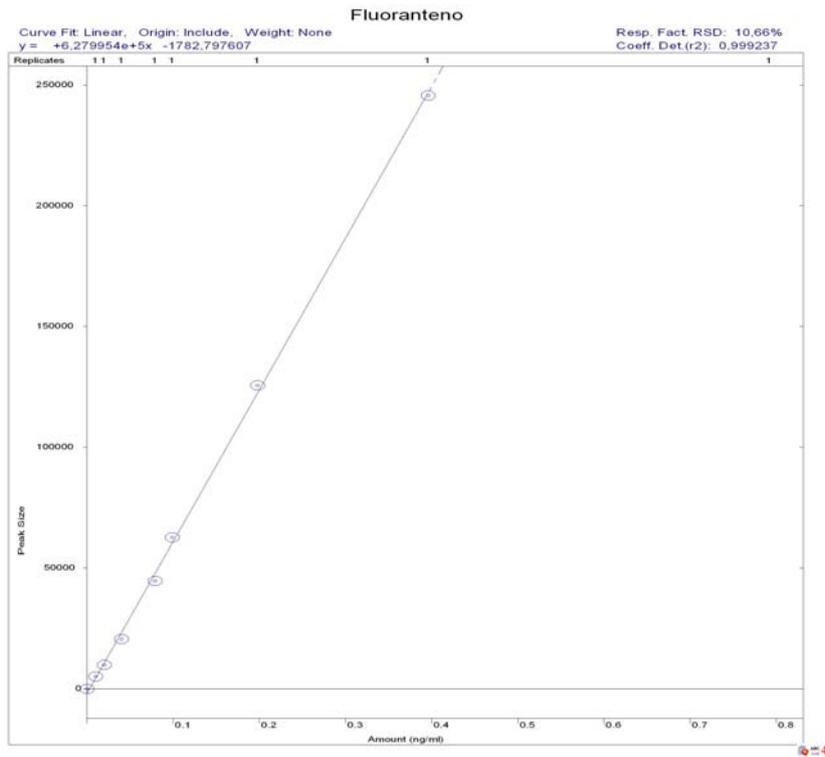


Fig. 77.- Recta de calibrado del Fluoranthene.

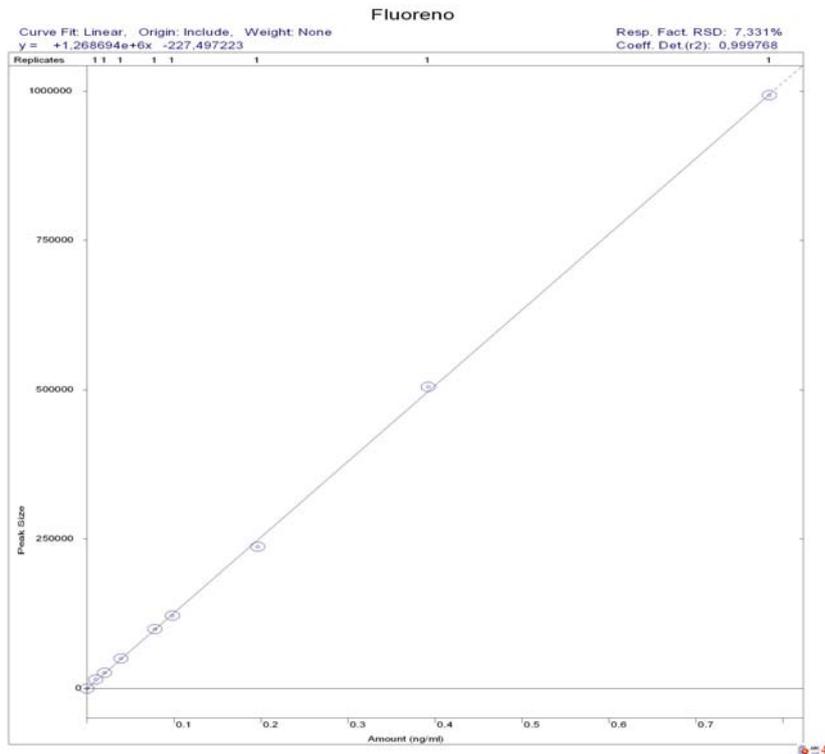


Fig. 78.-Recta de calibrado del Fluorene.

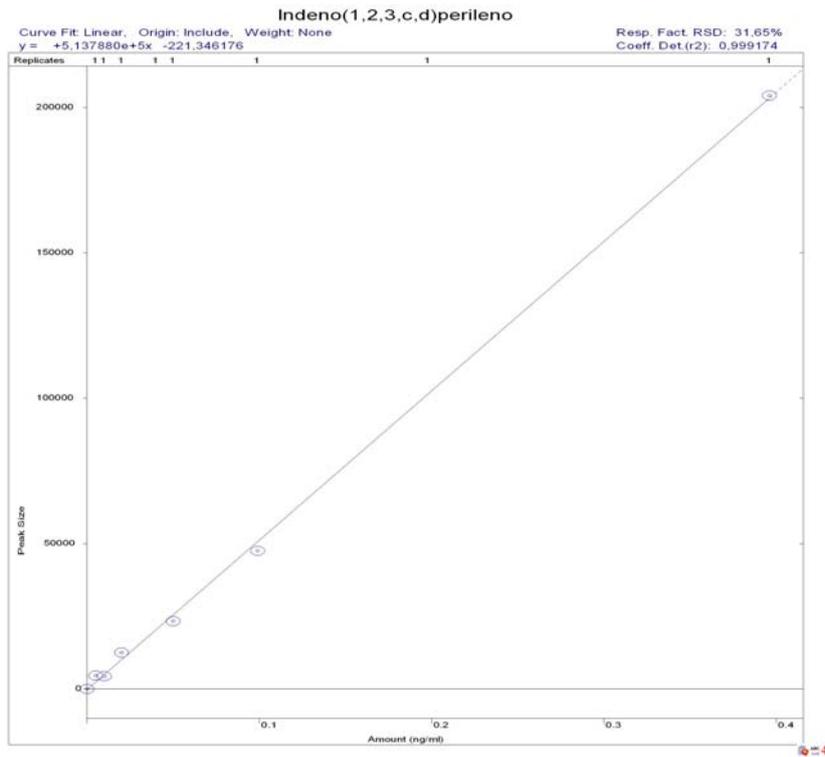


Fig. 79.- Recta de calibrado del Indeno[1,2,3-c,d]Pyrene.

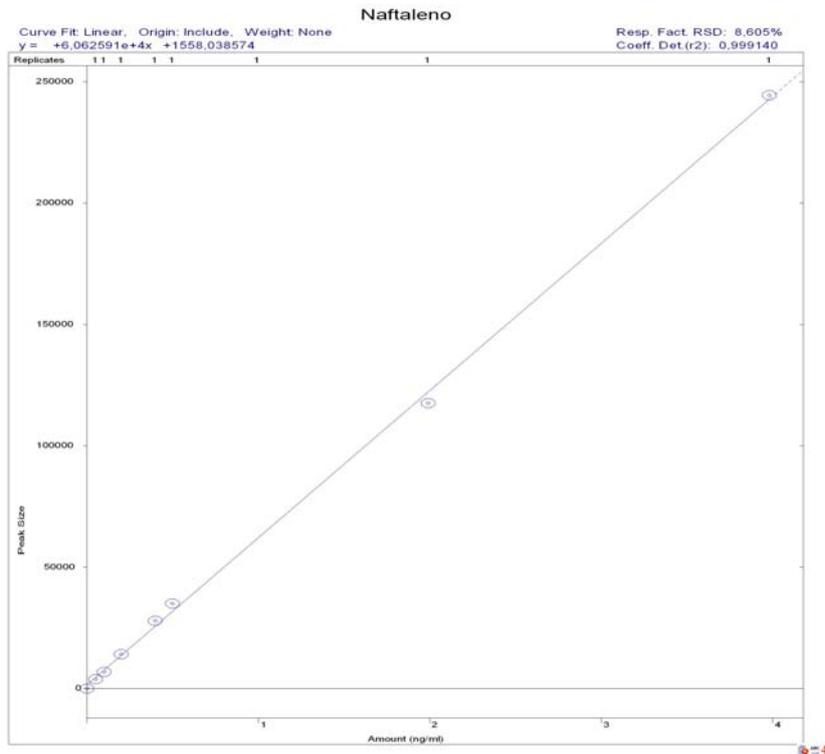


Fig. 80.- Recta de calibrado del Naphthalene.

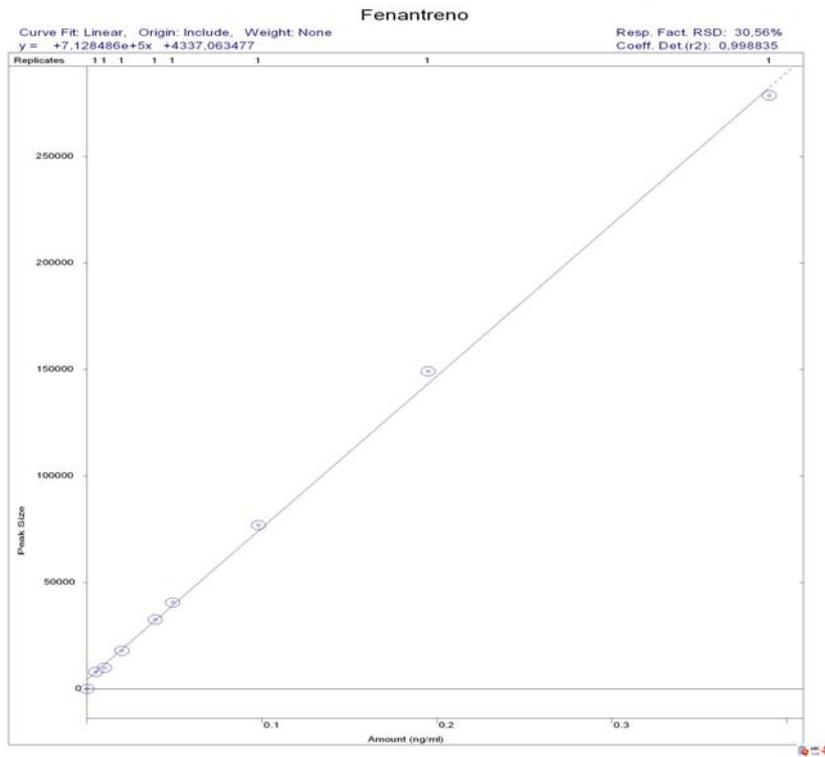


Fig. 81.- Recta de calibrado del Phenanthrene.

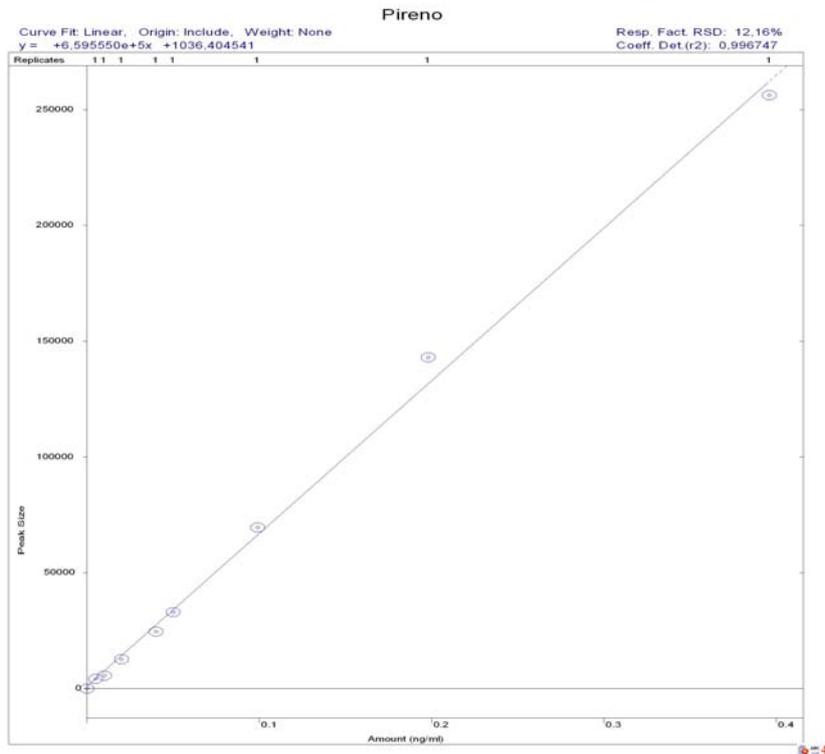


Fig. 82.- Recta de calibrado del Pyrene.

Anexo 8.3.
Rectas de calibrado de los PCB's.

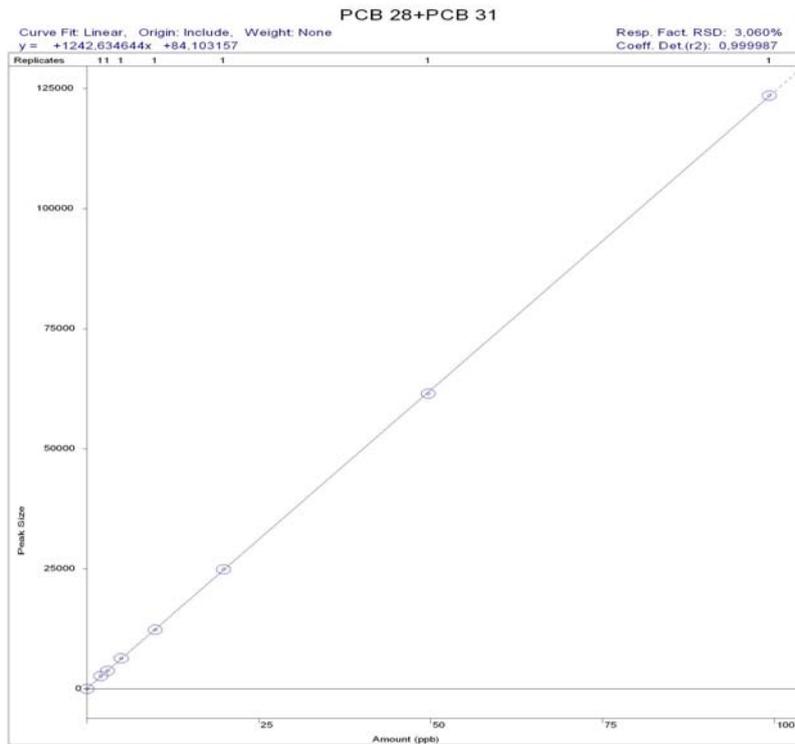


Fig. 83.- recta de calibrado del PCB 28 y PCB 31.

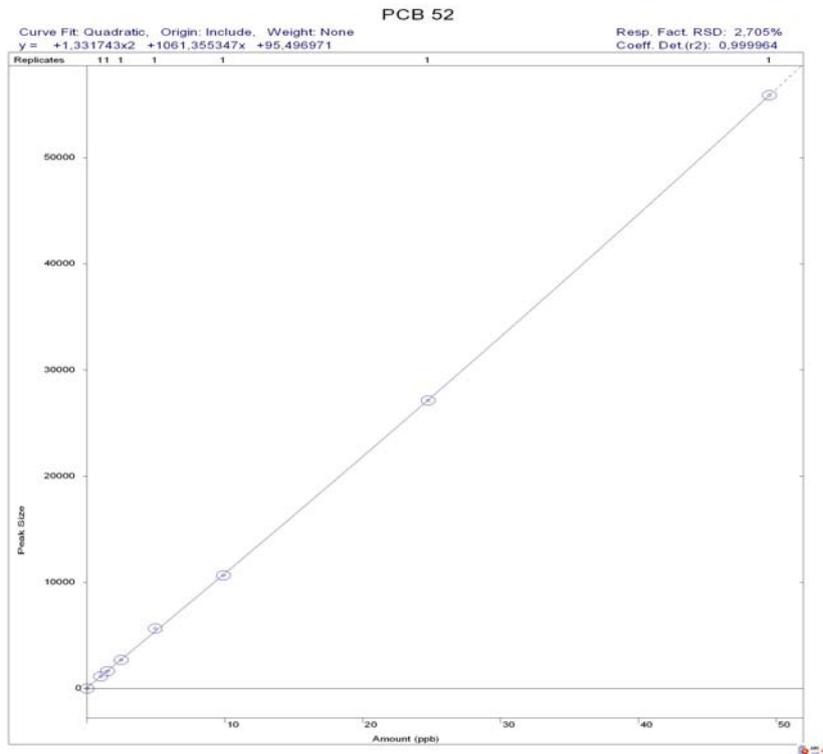


Fig. 84.- Recta de calibrado del PCB 52.

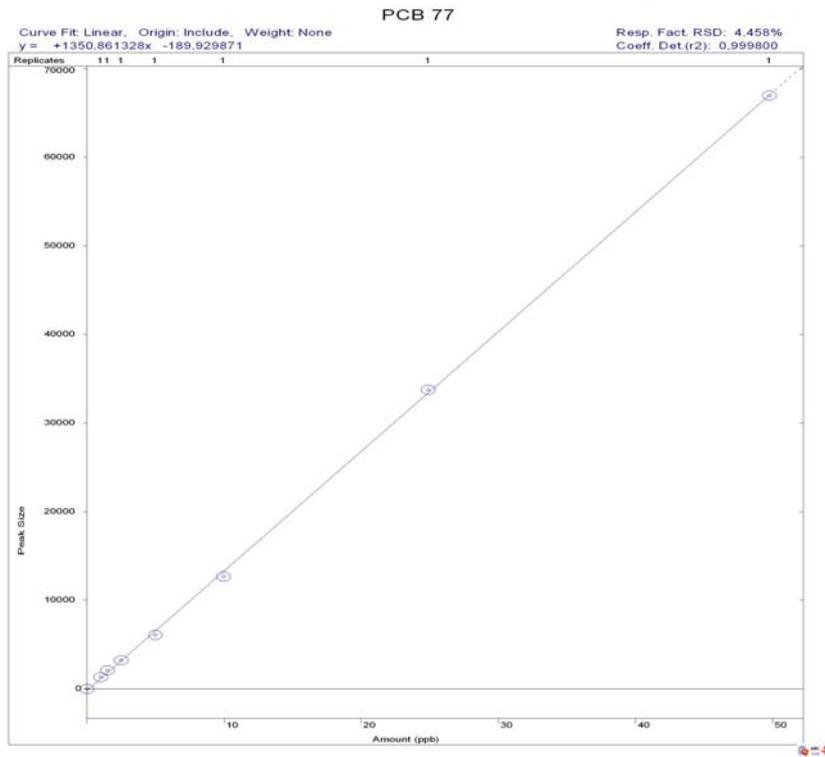


Fig. 85.- Recta de calibrado del PCB 77.

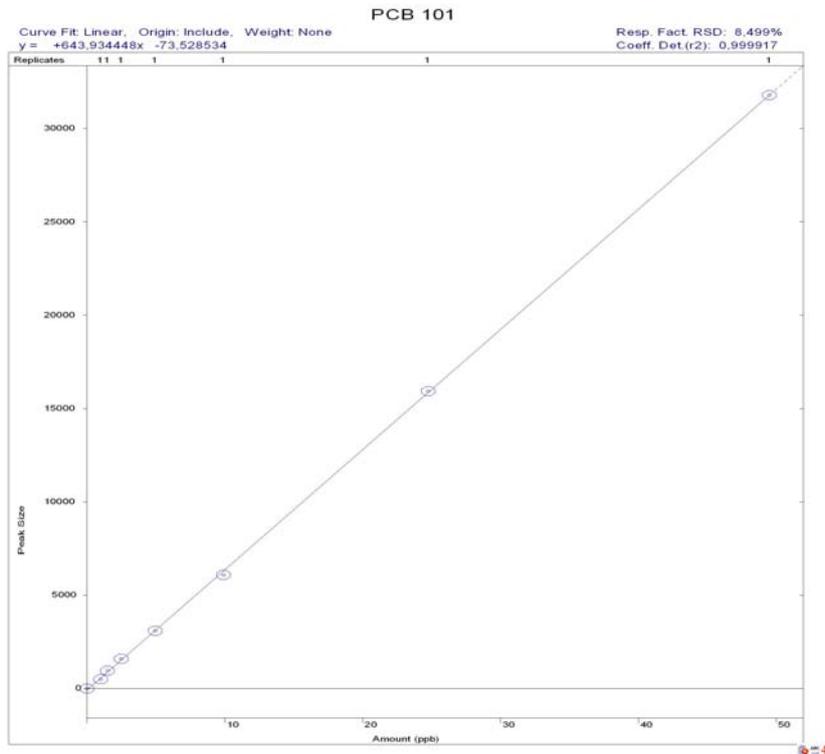


Fig. 86.- Recta de calibrado del PCB 101.

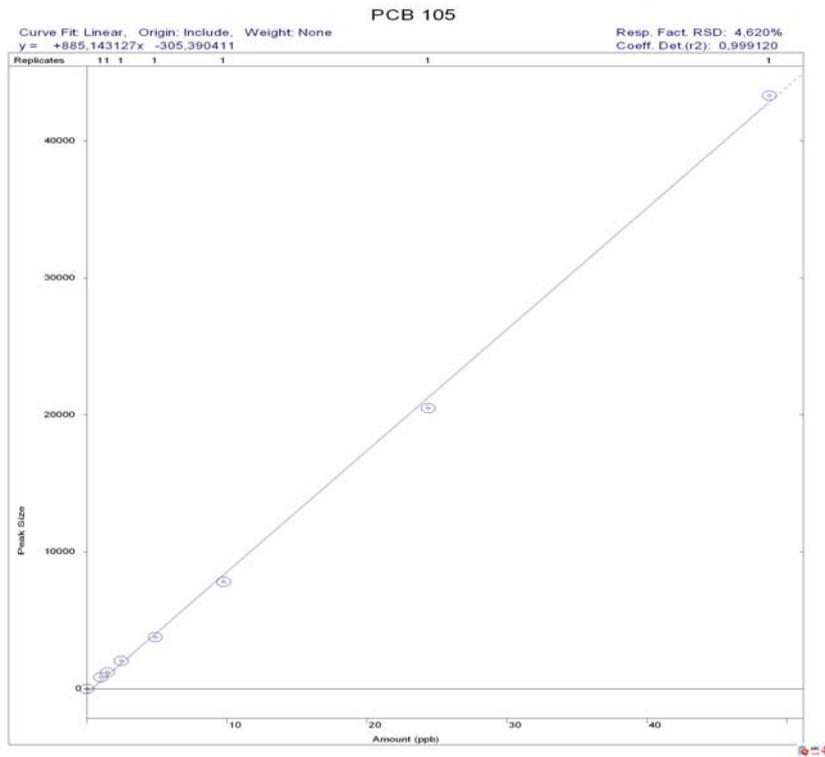


Fig. 87.- Recta de calibrado del PCB 105.

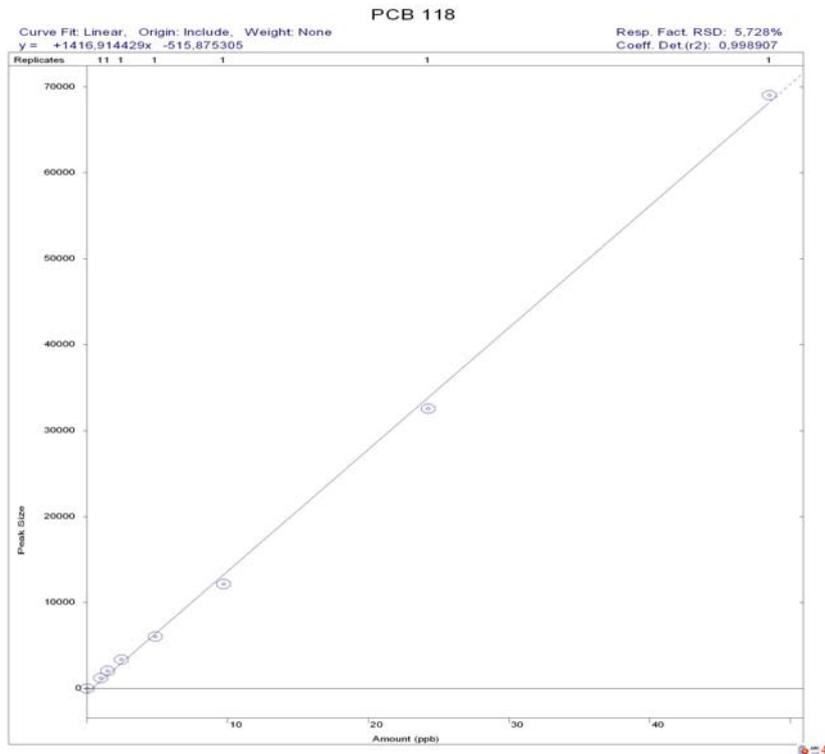


Fig. 88.- Recta de calibrado del PCB 118.

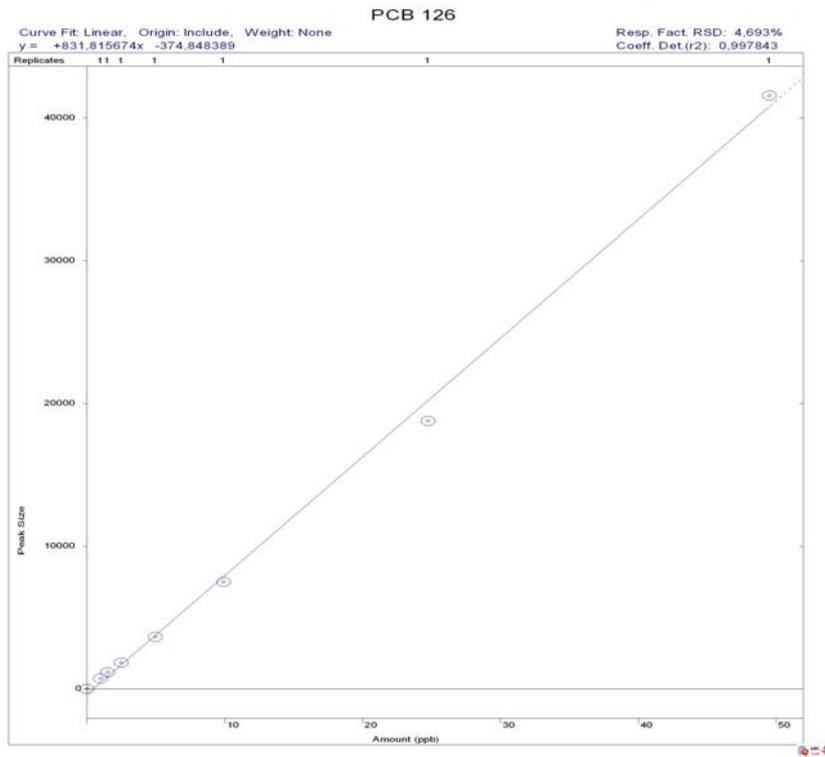


Fig. 89.- Recta de calibrado del PCB 126.

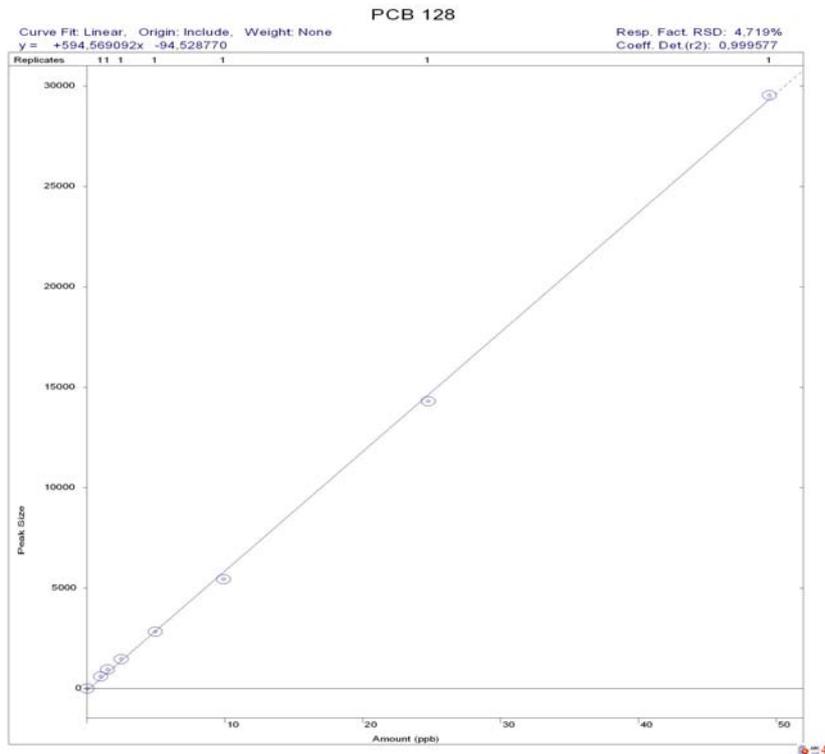


Fig. 90.- Recta de calibrado del PCB 128.

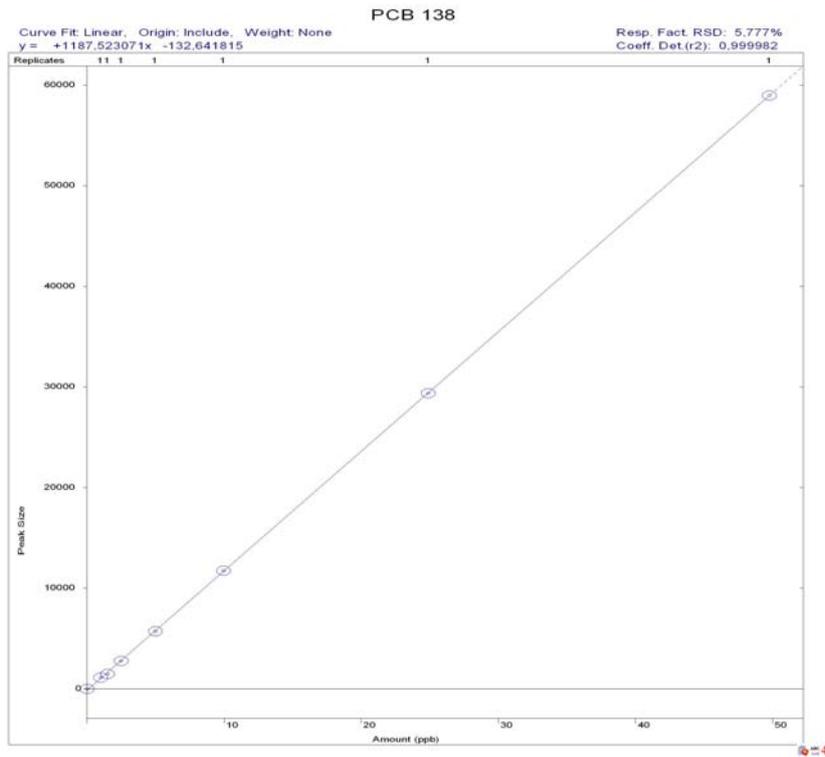


Fig. 91.- Recta de calibrado del PCB 138.

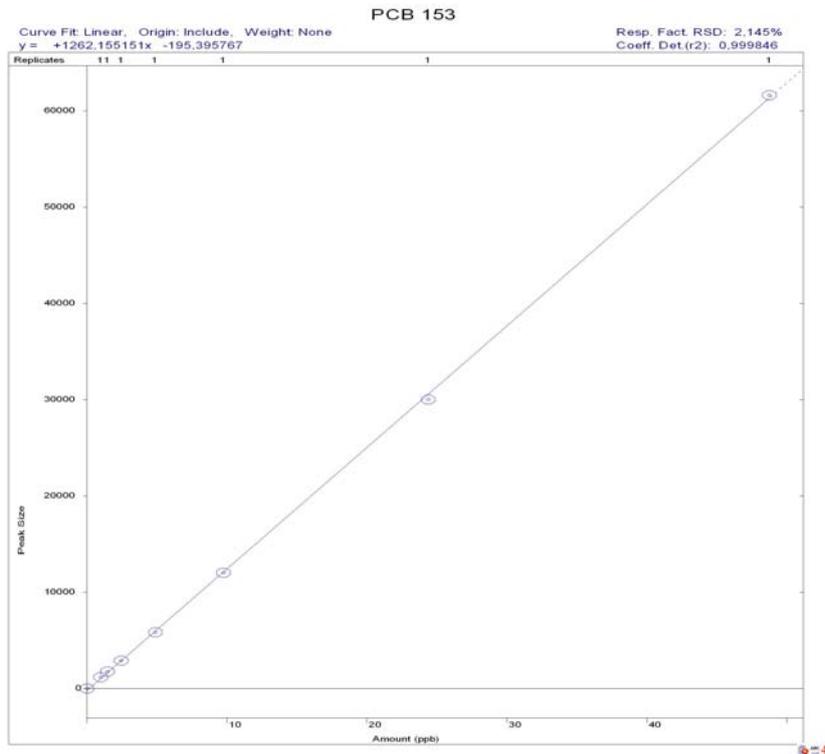


Fig. 92.- Recta de calibrado del PCB 153.

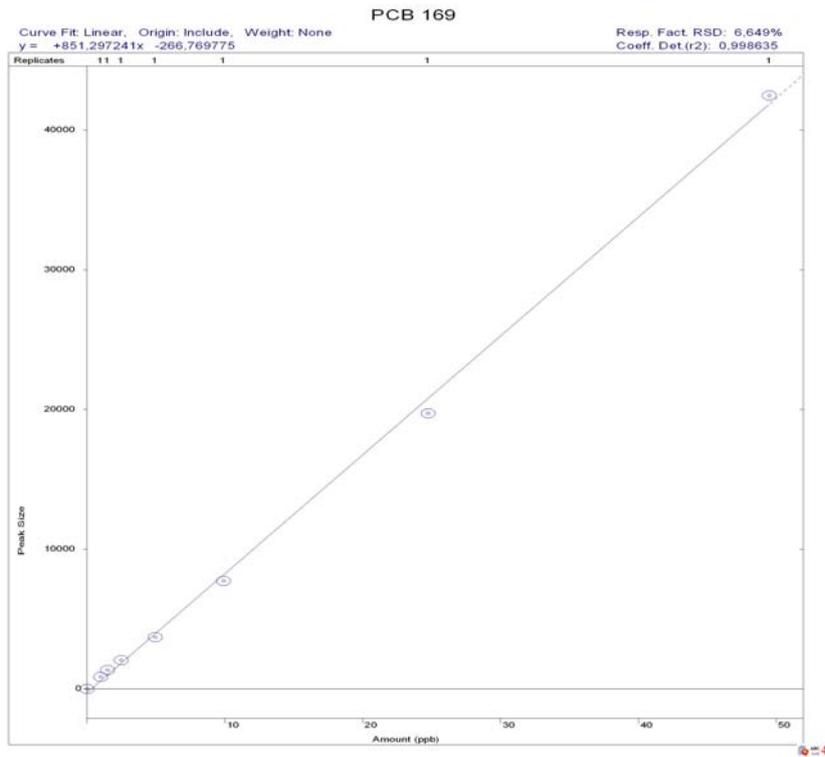


Fig. 93.- Recta de calibrado del PCB 169.

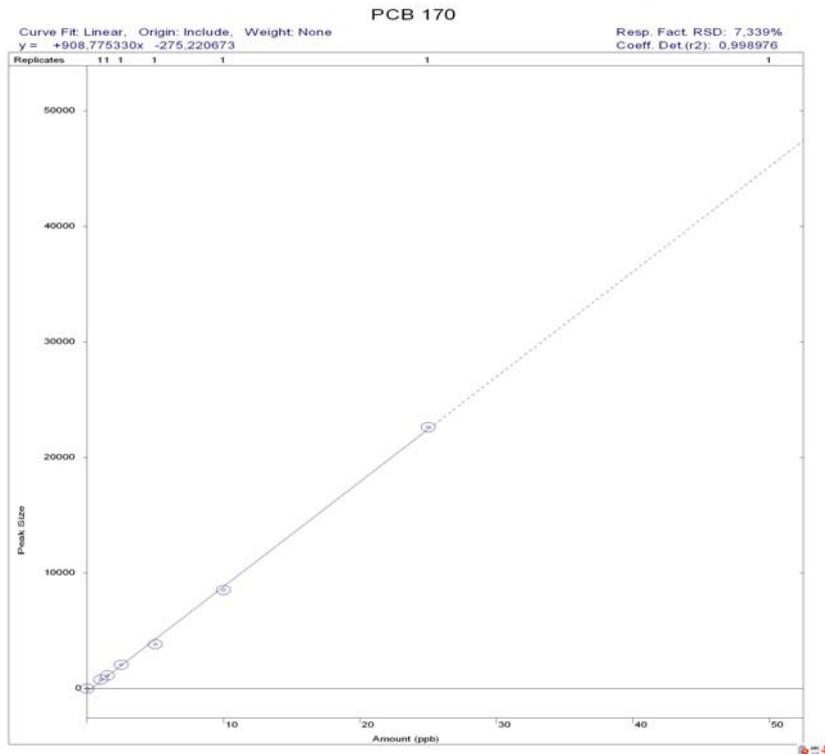


Fig. 94.- Recta de calibrado del PCB 170.

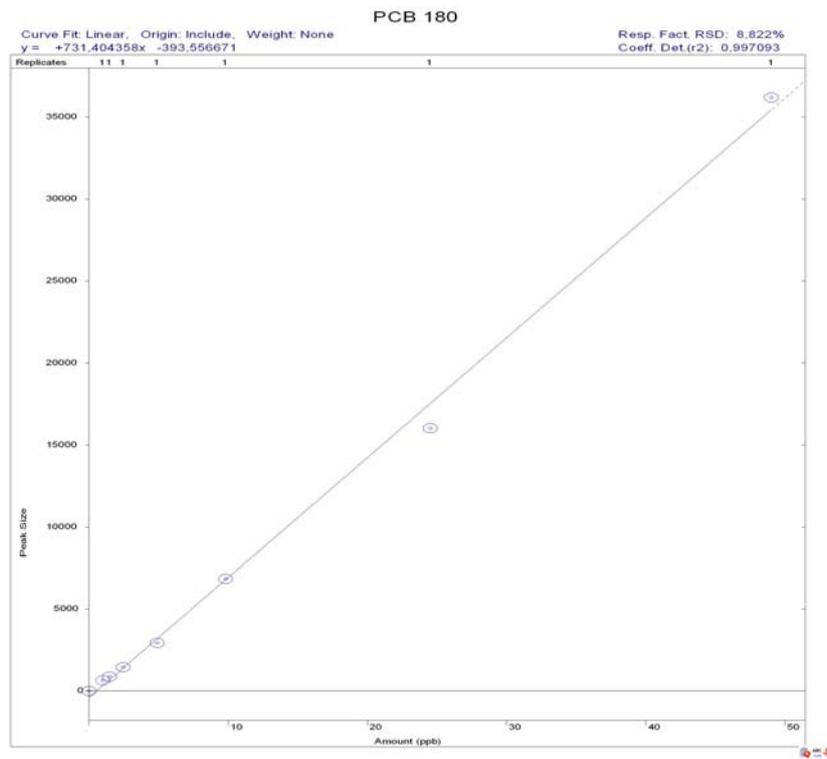


Fig. 95.- Recta de calibrado del PCB 180.

Anexo 8.4.
Rectas de calibrado de los Fenoles.

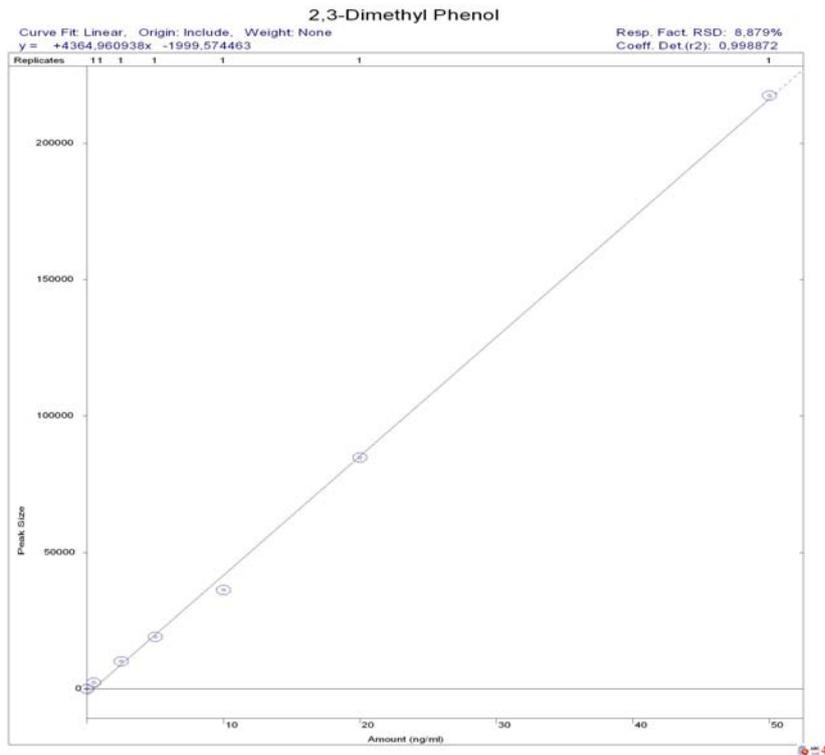


Fig. 96.- Recta de calibrado del 2,3-Dimethyl-Phenol.

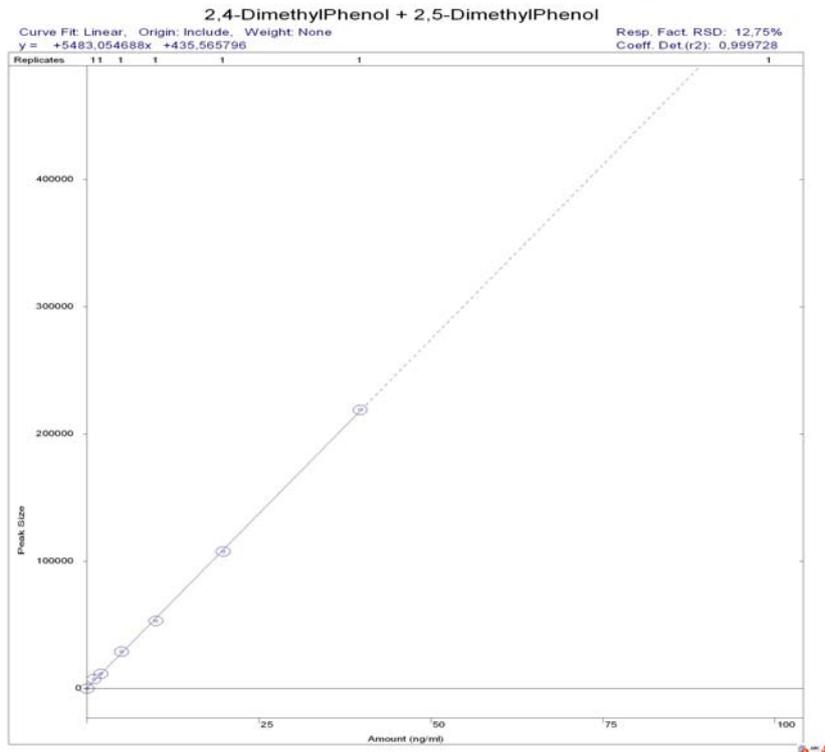


Fig. 97.- Recta de calibrado del 2,4-Dimethyl-Phenol y del 2,5-Dimethyl-Phenol.

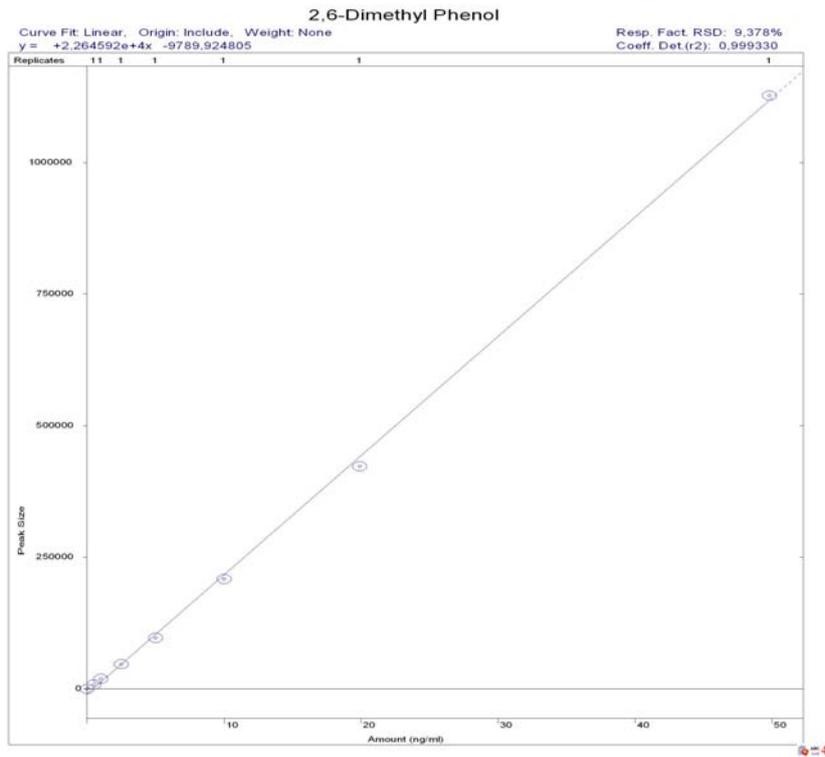


Fig. 98.- Recta de calibrado del 2,6-Dimethyl-Phenol.

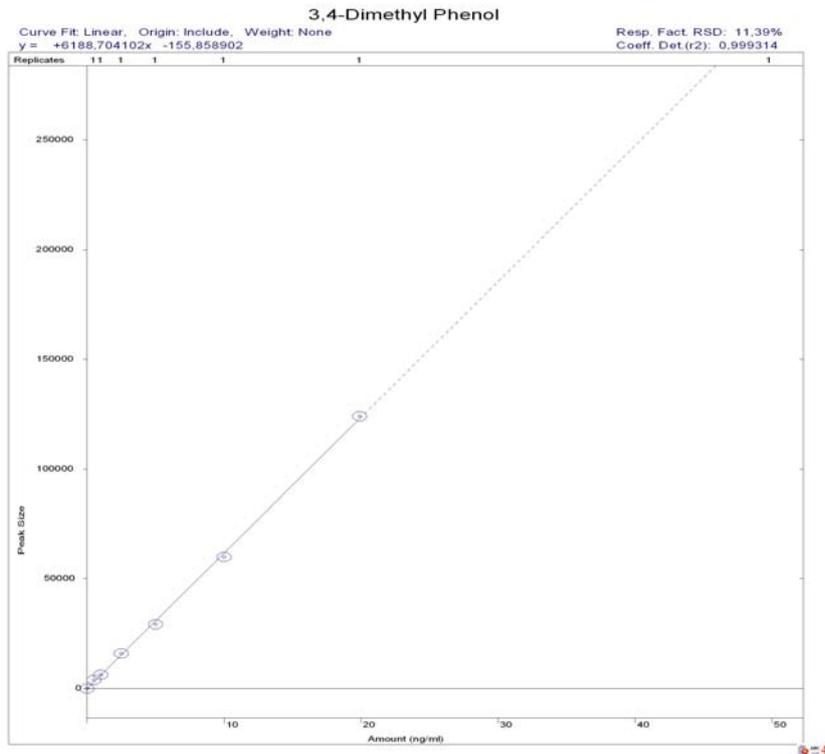


Fig. 99.- Recta de calibrado del 3,4-Dimethyl-Phenol.

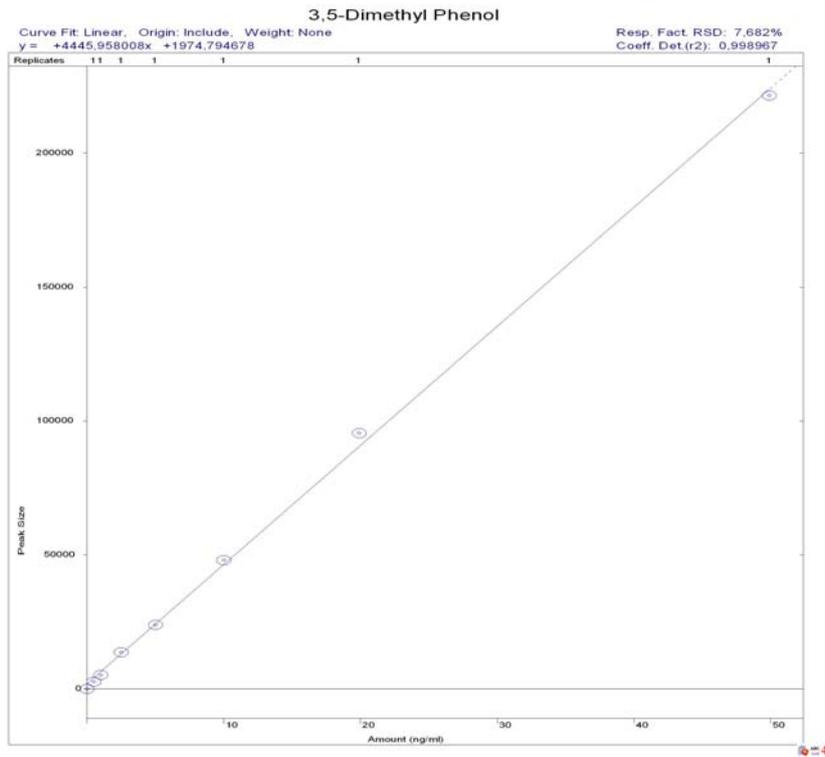


Fig. 100.- Recta de calibrado del 3,5-Dimethyl-Phenol.

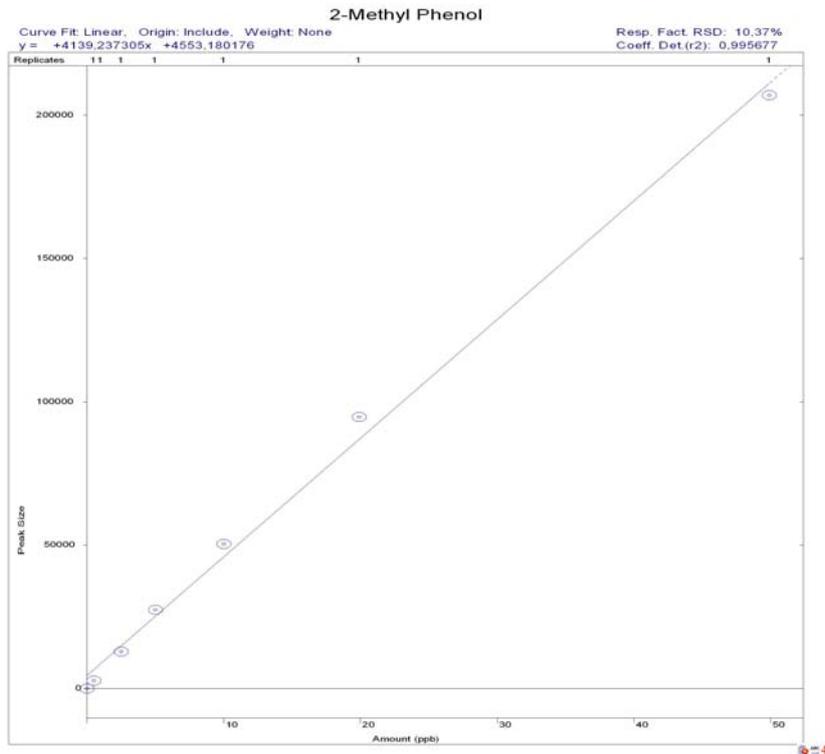


Fig. 101.- Recta de calibrado del 2-Methyl-Phenol.

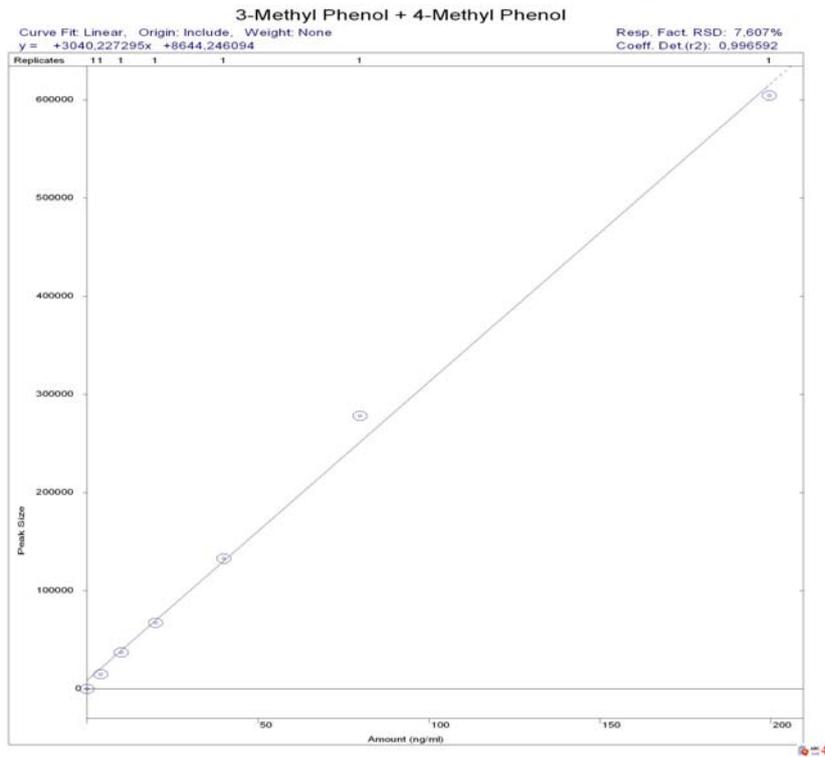


Fig. 102.- Recta de calibrado del 3-Methyl-Phenol y del 4-Methyl-Phenol.

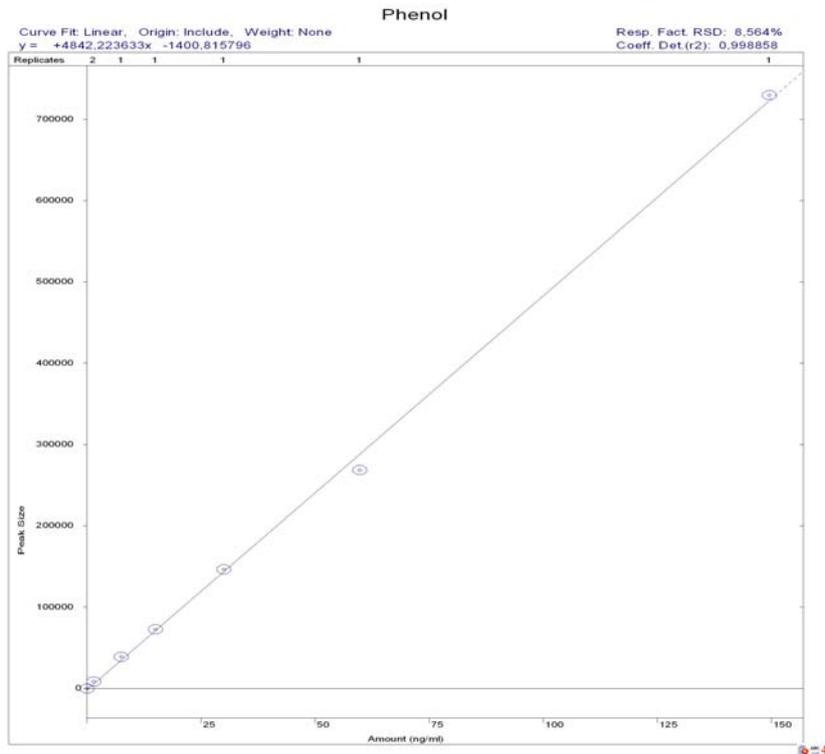


Fig. 103.- Recta de calibrado del Phenol.

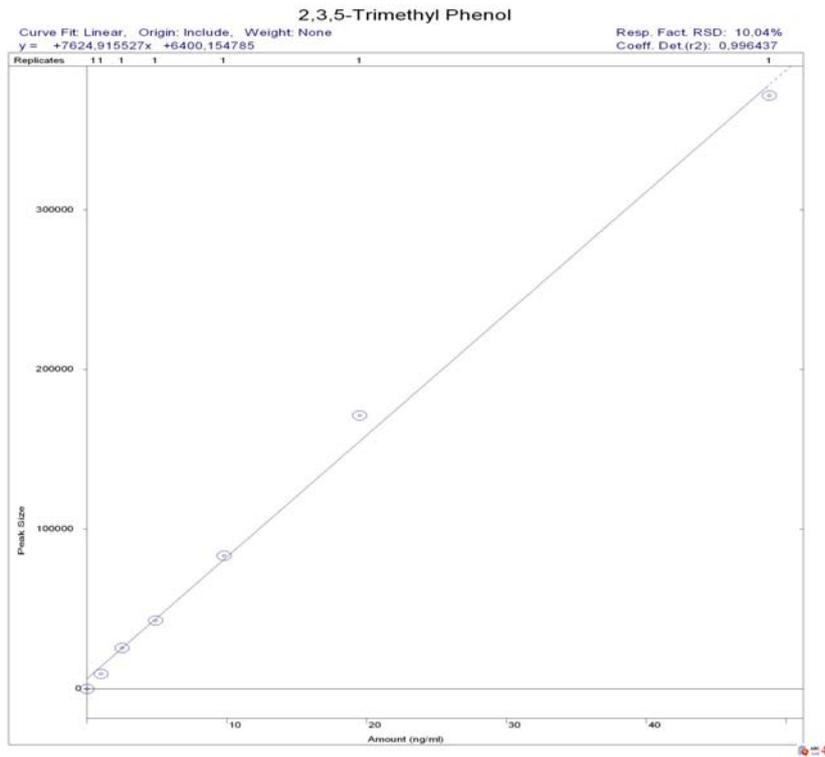


Fig. 104.- Recta de calibrado del 2,3,5-Trimethyl-Phenol.

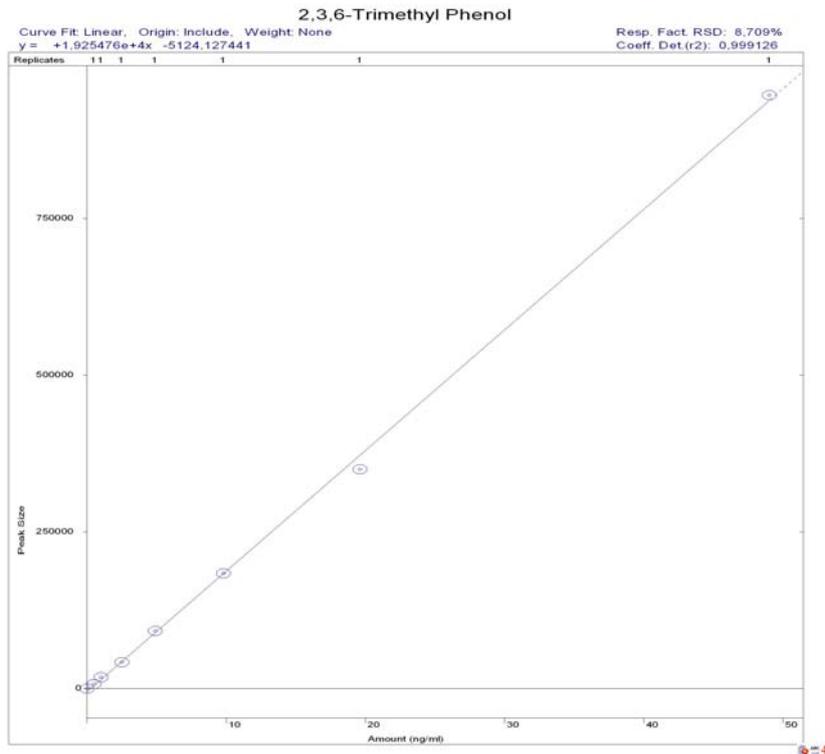


Fig. 105.- Recta de calibrado del 2,3,6-Trimethyl-Phenol.

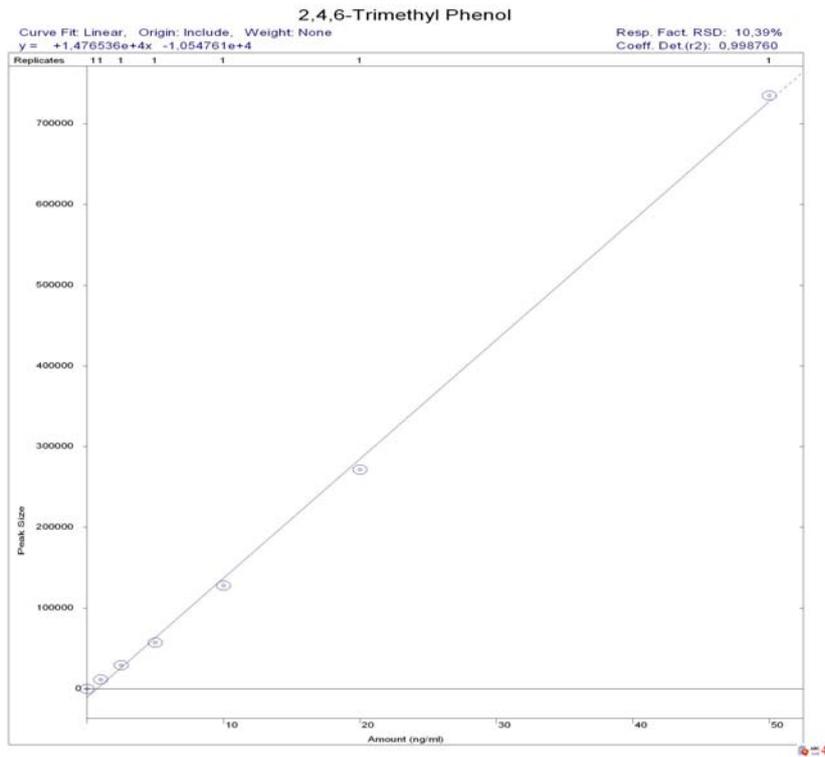


Fig. 106.- Recta de calibrado del 2,4,6-Trimethyl-Phenol.

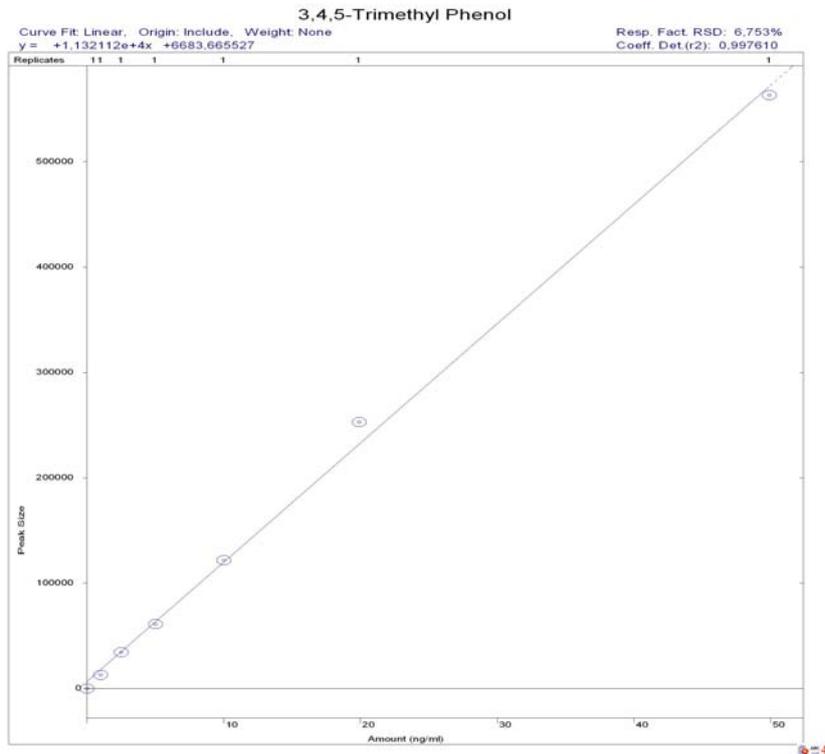


Fig. 107.- Recta de calibrado del 3,4,5-Trimethyl-Phenol.

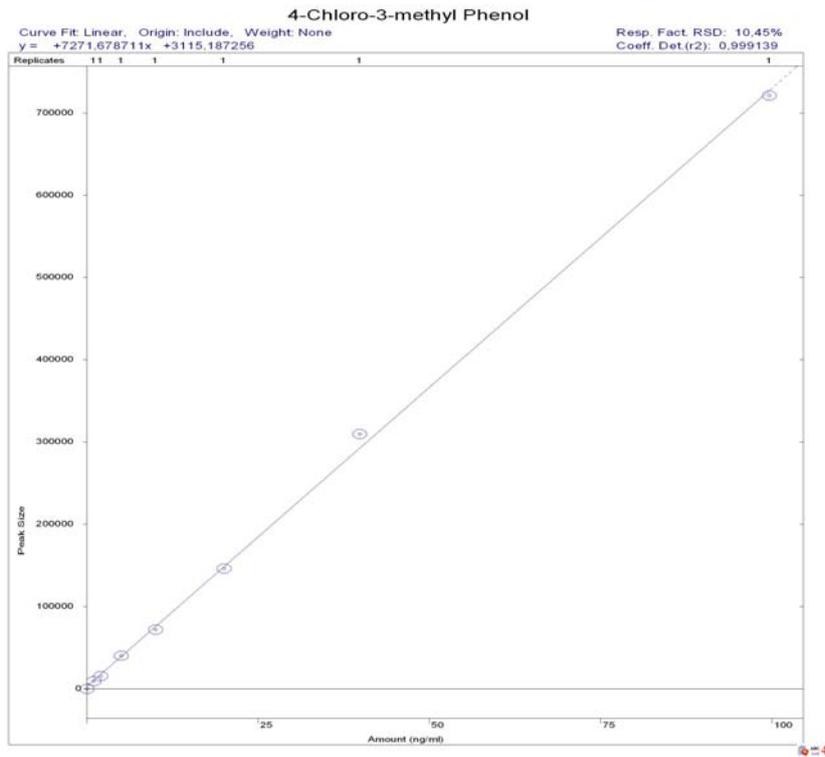


Fig. 108.- Recta de calibrado del 4-Chloro-3-Methyl-Phenol.

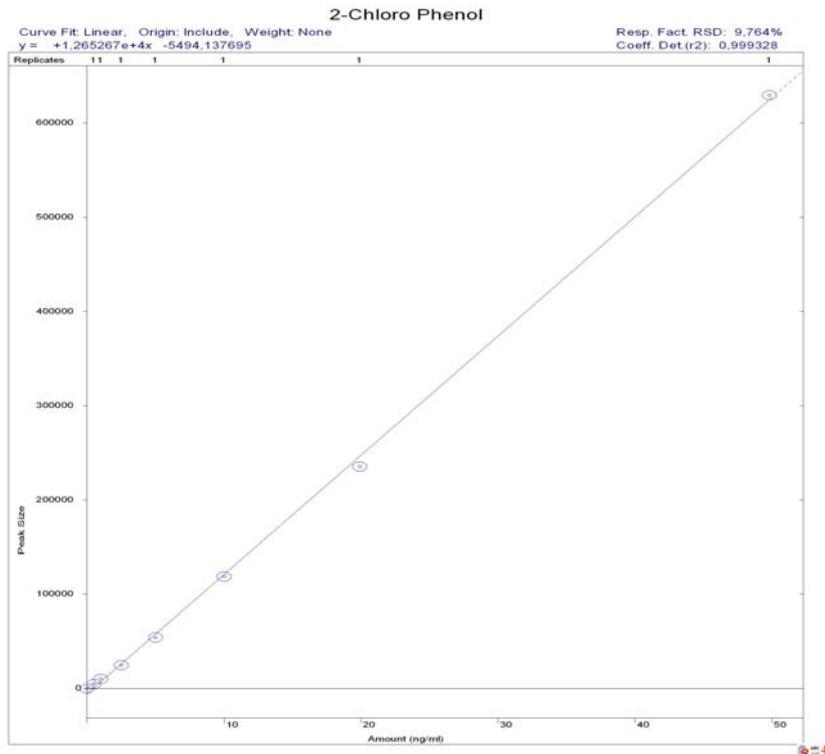


Fig. 109.- Recta de calibrado del 2-Chloro-Phenol.

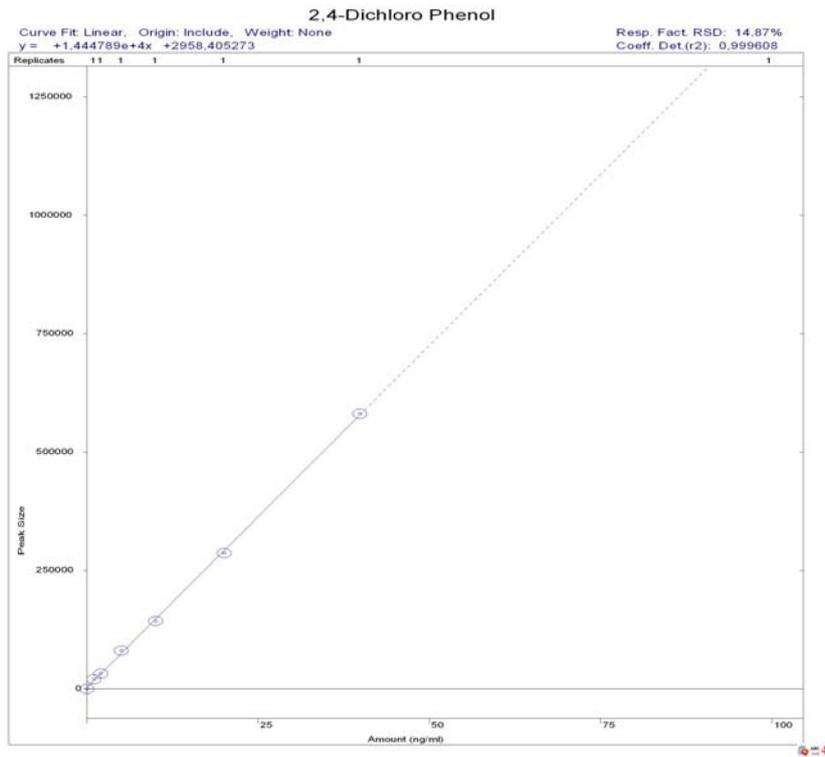


Fig. 110.- Recta de calibrado del 2,4-Dichloro-Phenol.

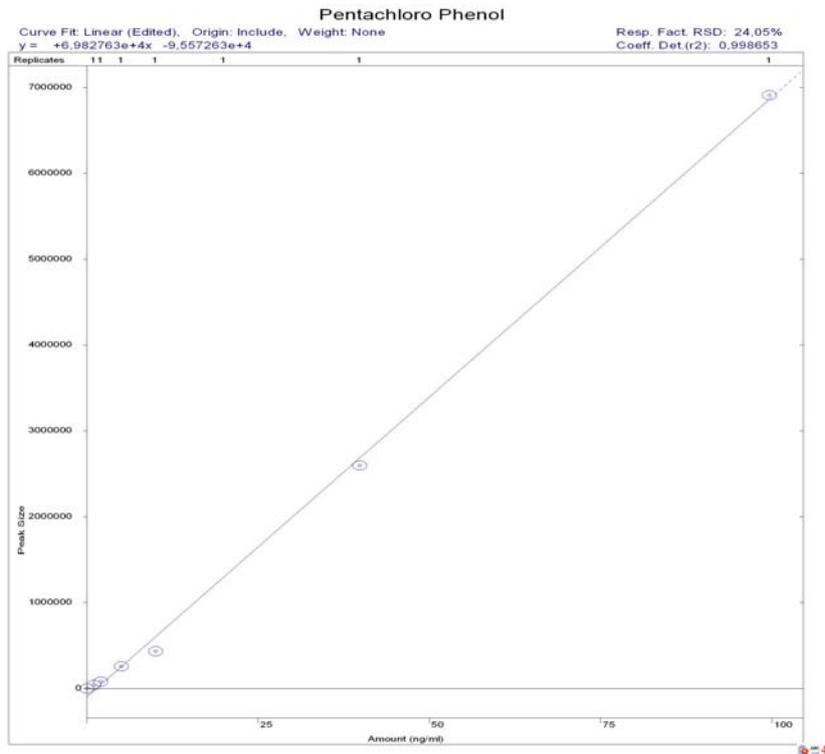


Fig. 111.- Recta de calibrado del Pentachloro-Phenol.

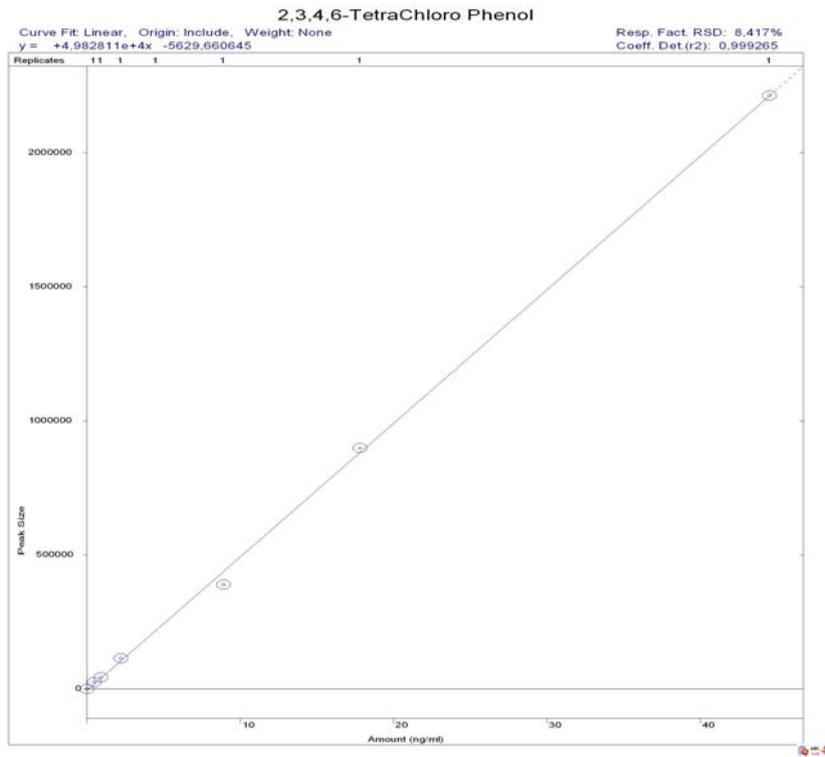


Fig. 112.- Recta de calibrado del 2,3,4,6-Tetrachloro-Phenol.

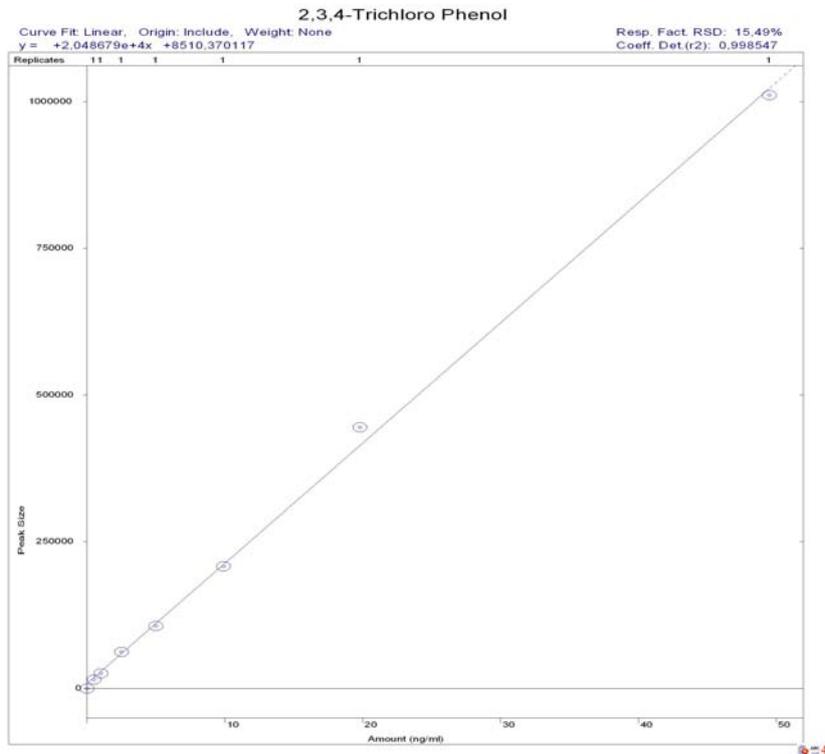


Fig. 113.- Recta de calibrado del 2,3,4-Trichlorophenol.

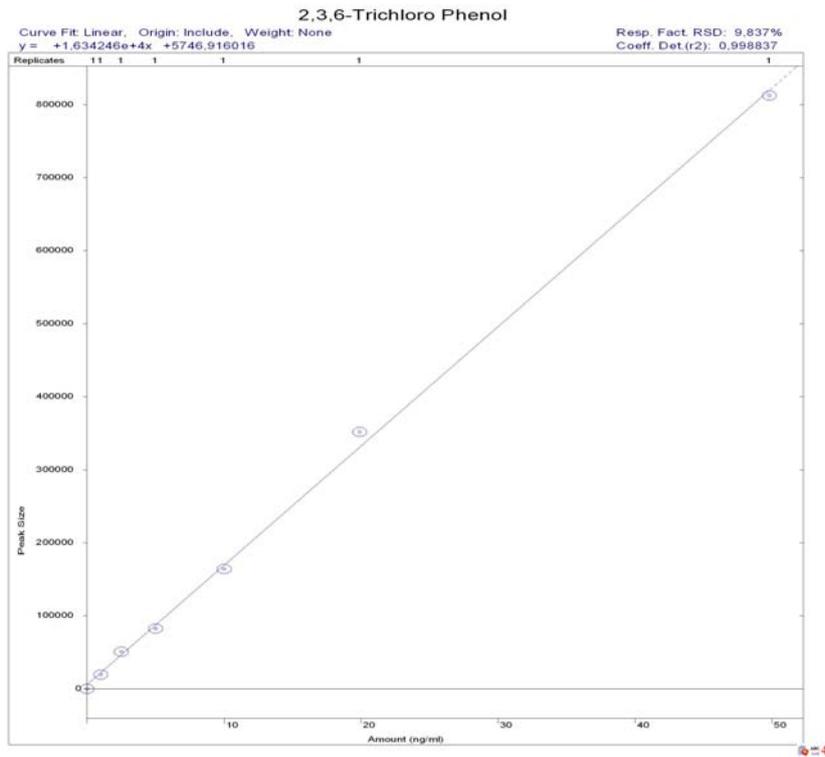


Fig. 114.- Recta de calibrado del 2,3,6-Trichloro-Phenol.

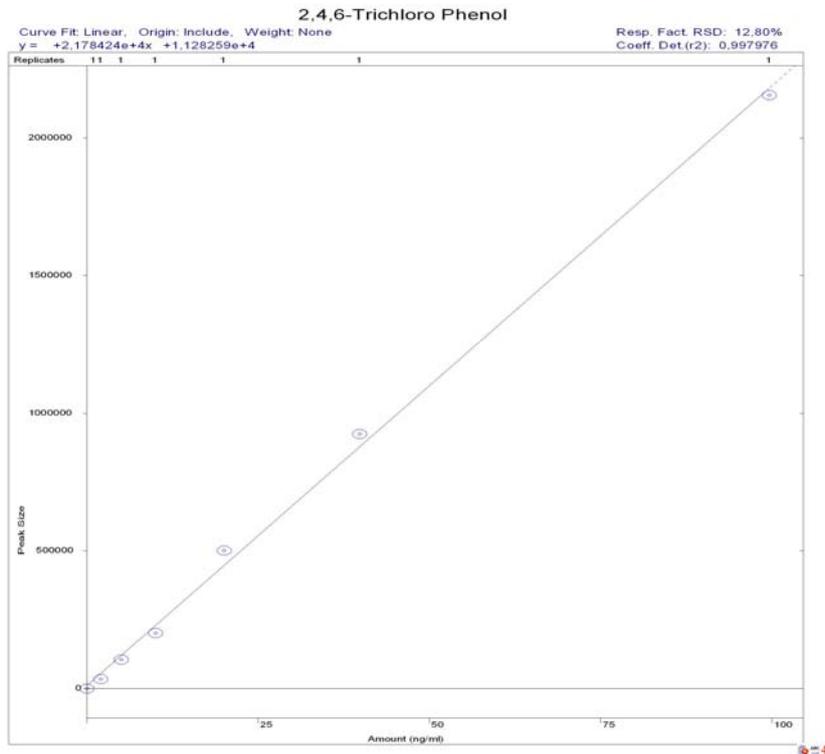


Fig. 115.- Recta de calibrado del 2,4,6-Trichloro-Phenol.

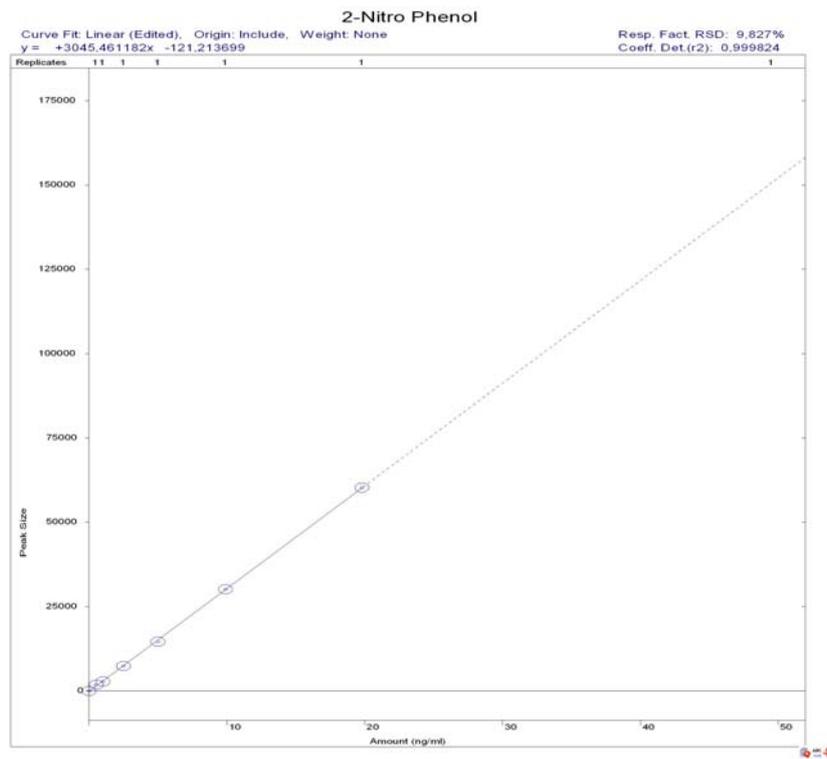


Fig. 116.- Recta de calibrado del 2-Nitro-Phenol.

Anexo 8.5.
Rectas de calibrado de los VOC's.

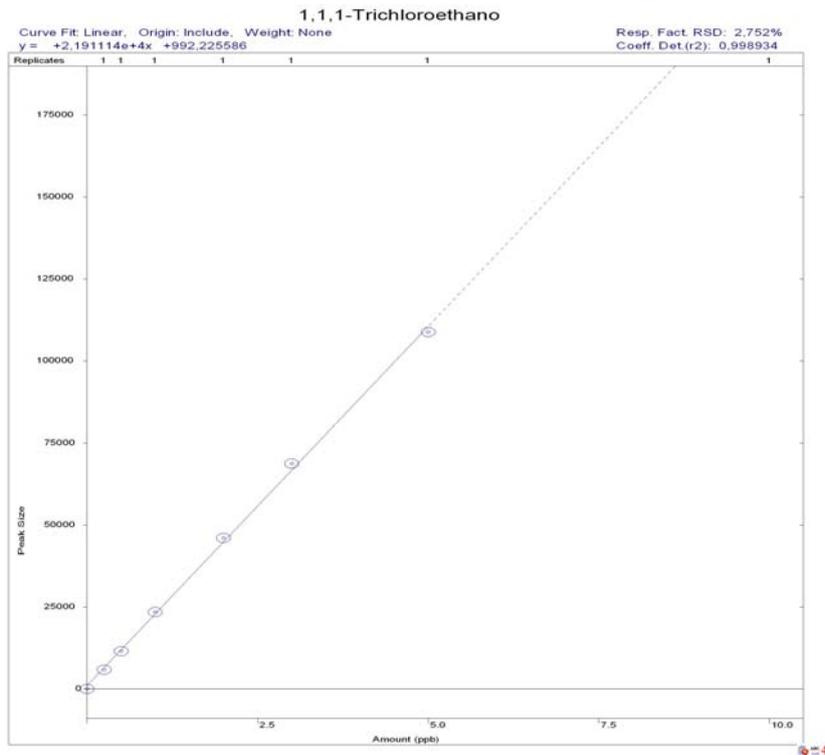


Fig. 117.- Recta de calibrado del 1,1,1-Trichloroethane.

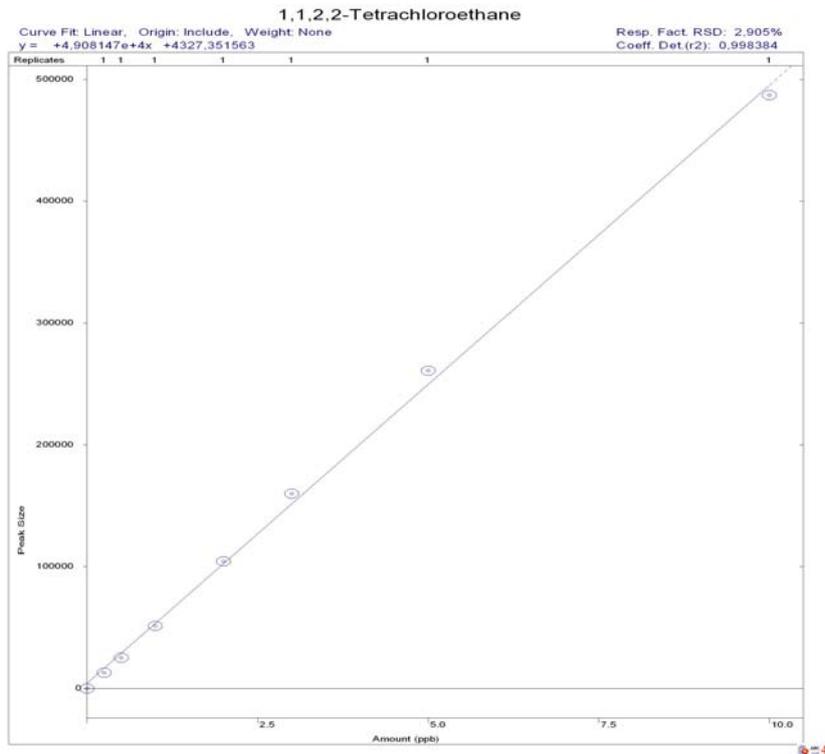


Fig. 118.- Recta de calibrado del 1,1,2,2-Tetrachloroethane.

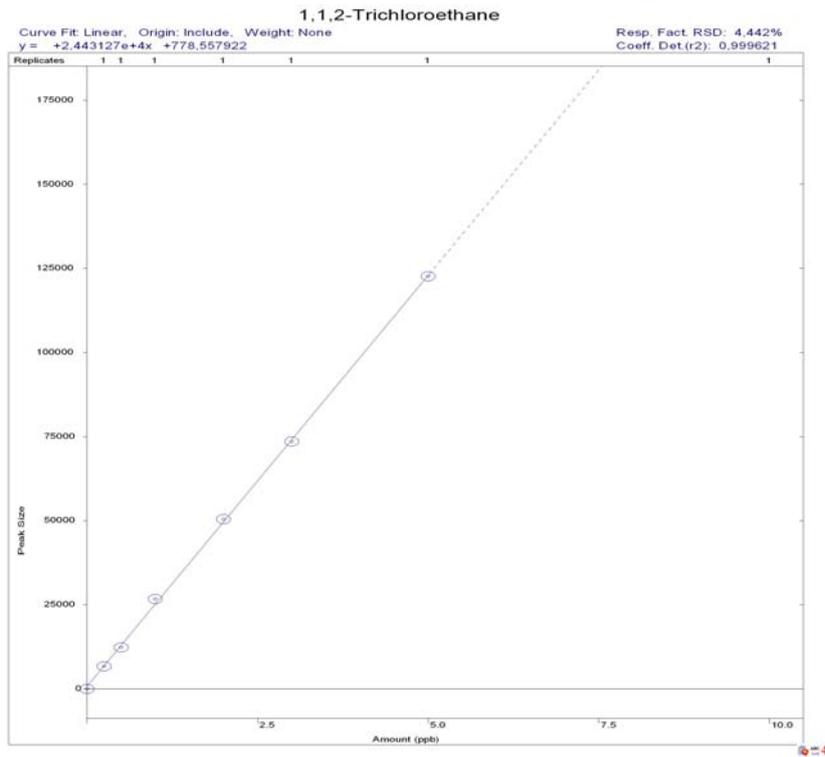


Fig. 119.- Recta de calibrado del 1,1,2-Trichloroethane.

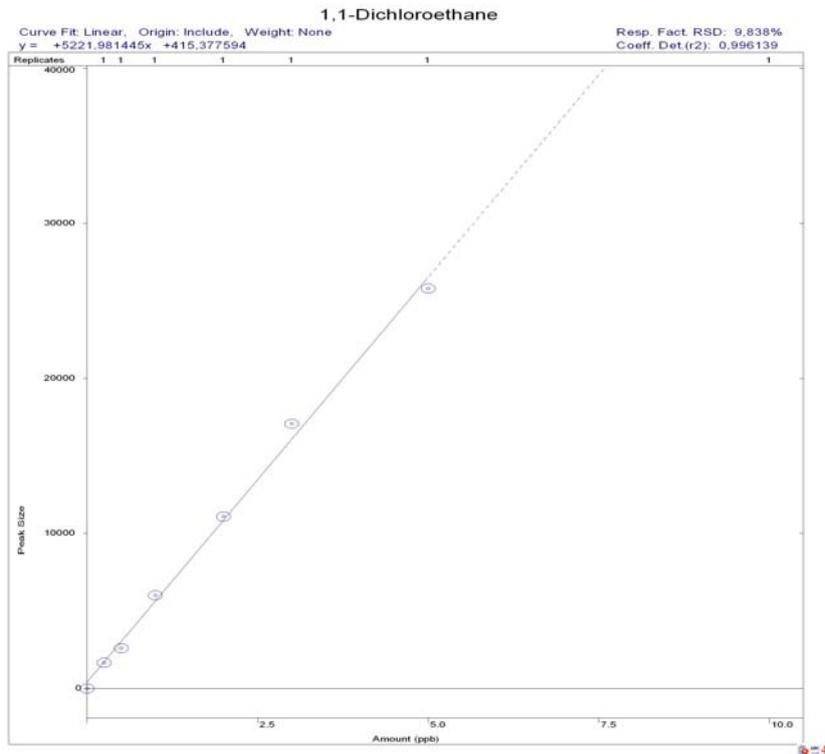


Fig. 120.- Recta de calibrado del 1,1-Dichloroethane.

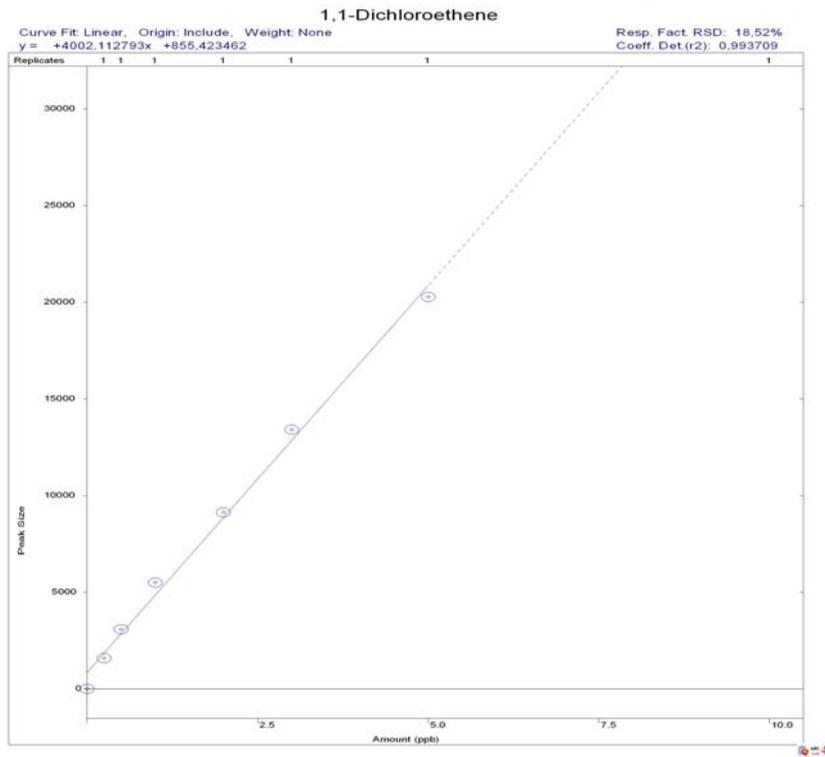


Fig. 121.- Recta de calibrado del 1,1-Dichloroethene.

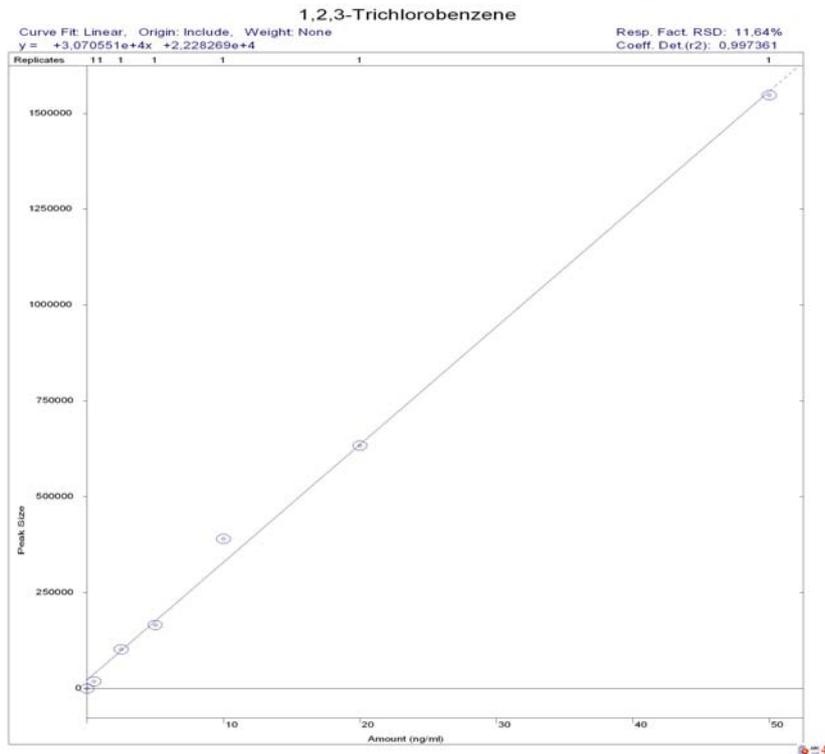


Fig. 122.- Recta de calibrado del 1,2,3-Trichlorobenzene.

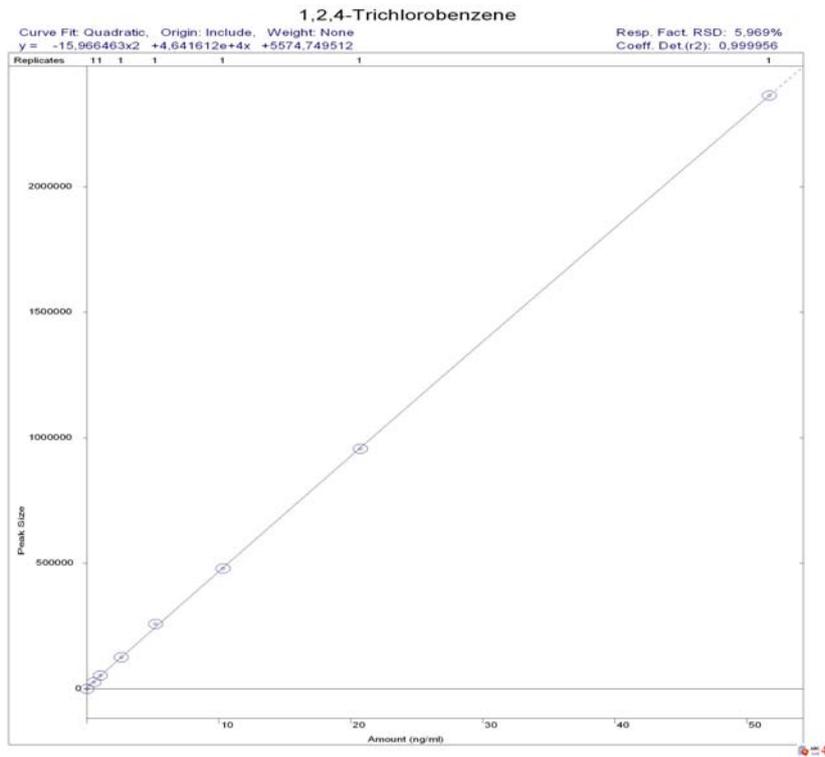


Fig. 123.- Recta de calibrado del 1,2,4-trichlorobenzene.

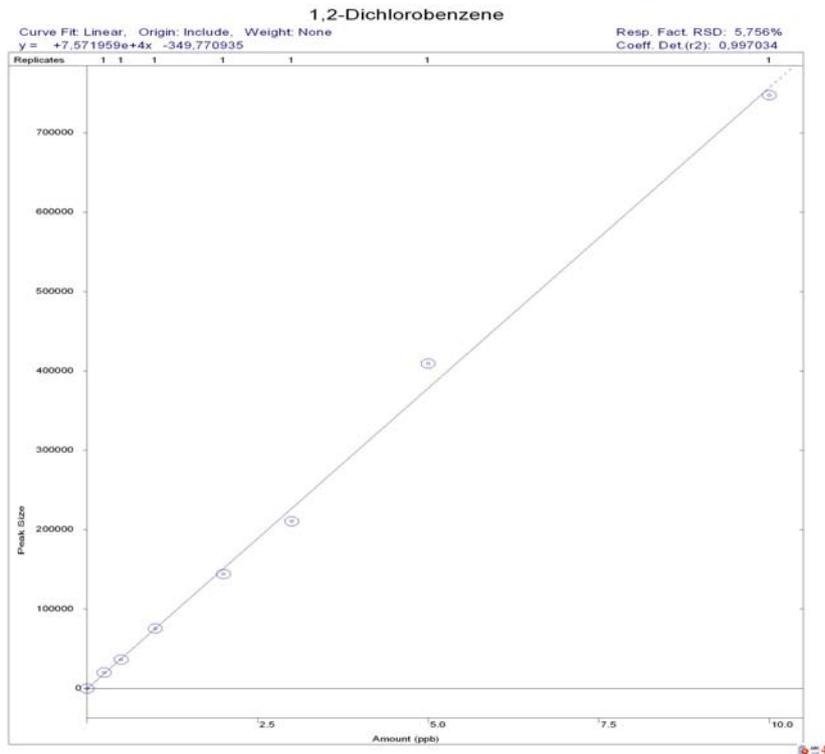


Fig. 124.-1,2-Dichlorobenzene.

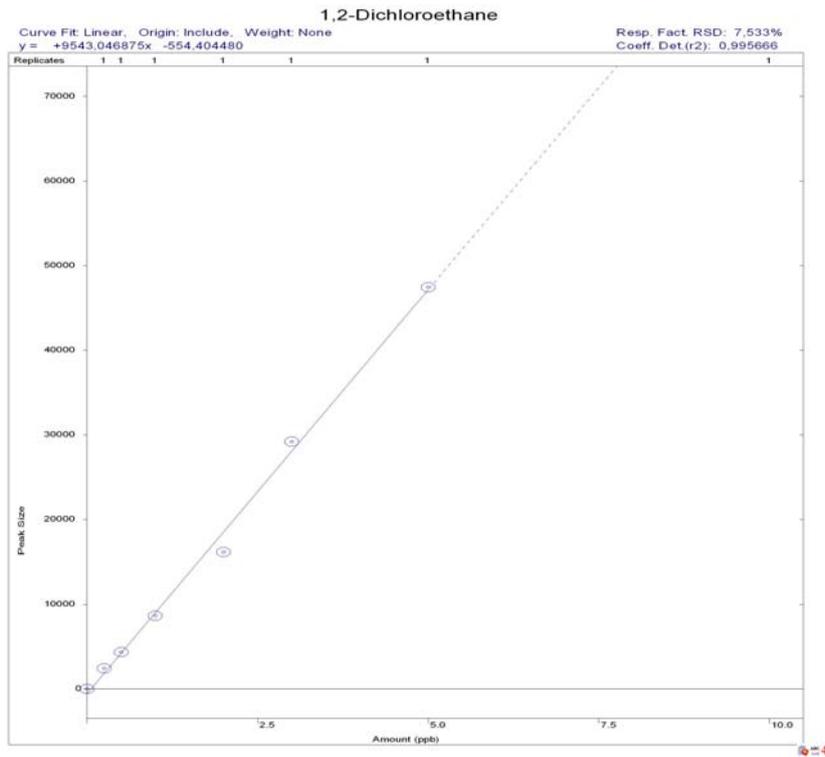


Fig. 125.- Recta de calibrado del 1,2-Dichloroethane.

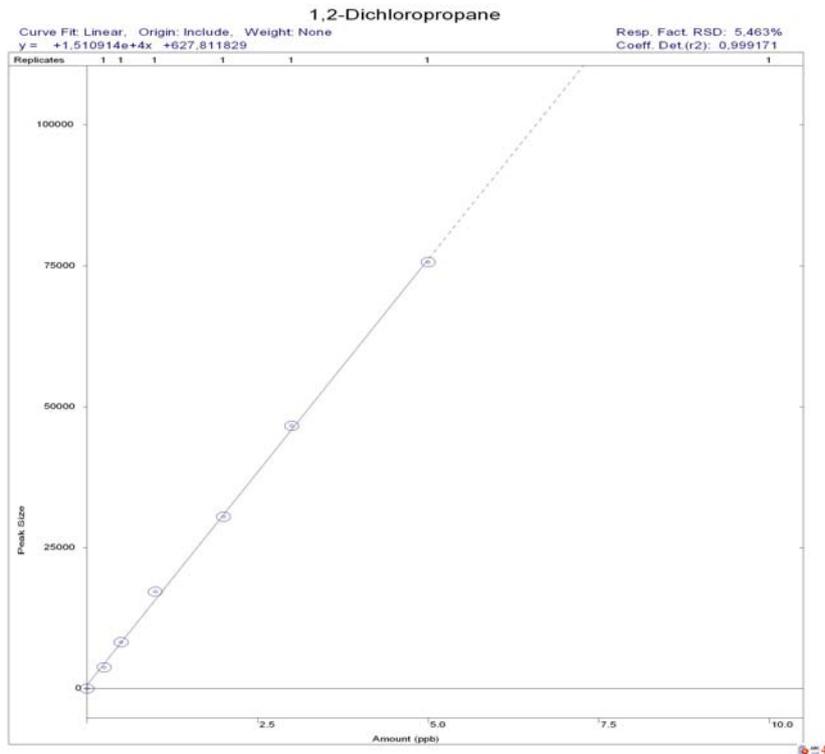


Fig. 126.- Recta de calibrado del 1,2-Dichloropropane.

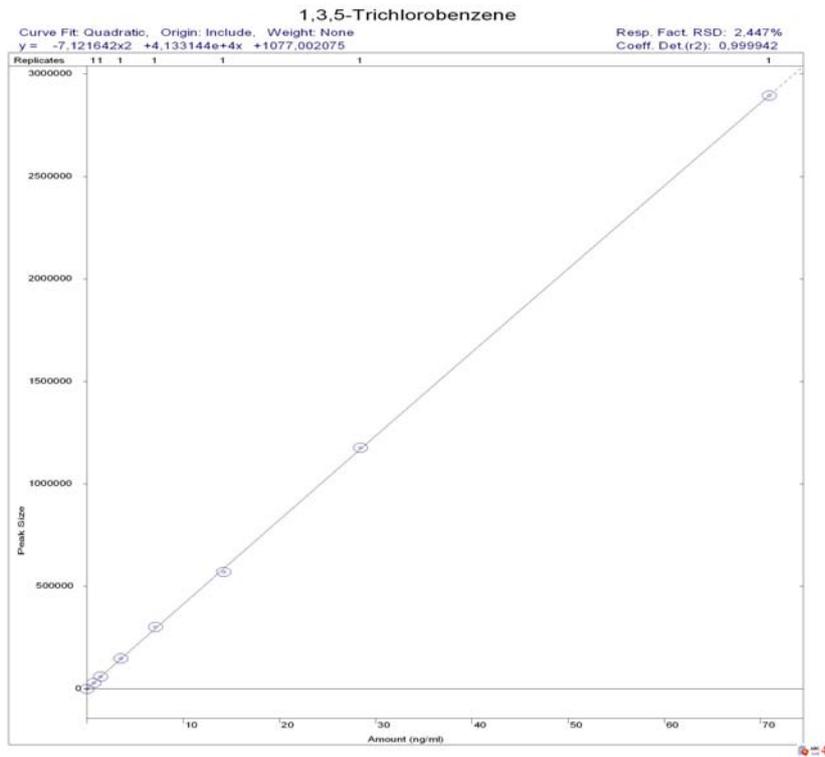


Fig. 127.- Recta de calibrado del 1,3,5-Trichlobenzene.

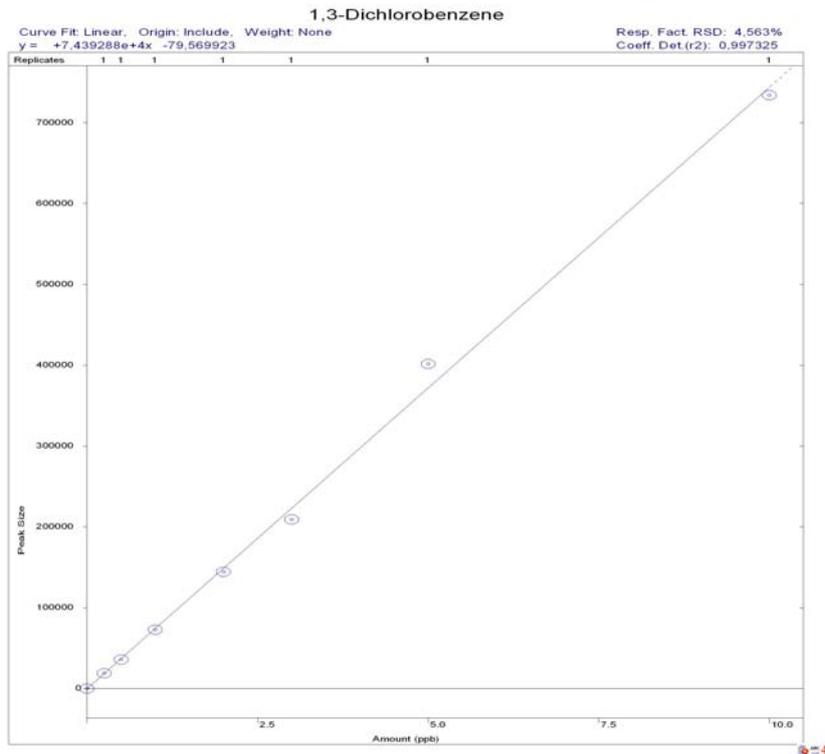


Fig. 128.- Recta de calibrado del 1,3-Dichlorobenzene.

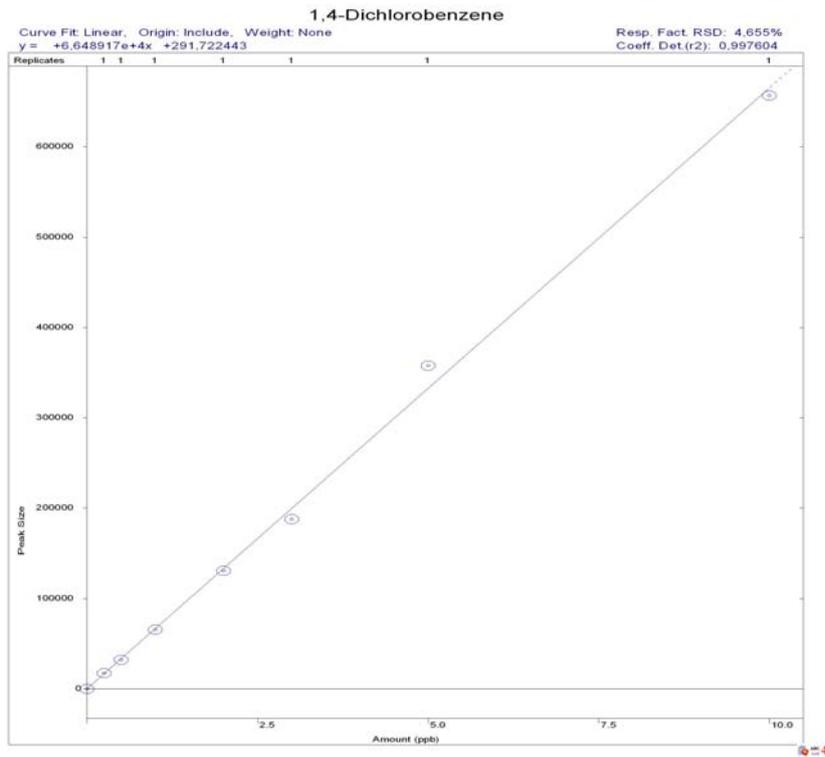


Fig. 129.- Recta de calibrado del 1,4-Dichlorobenzene.

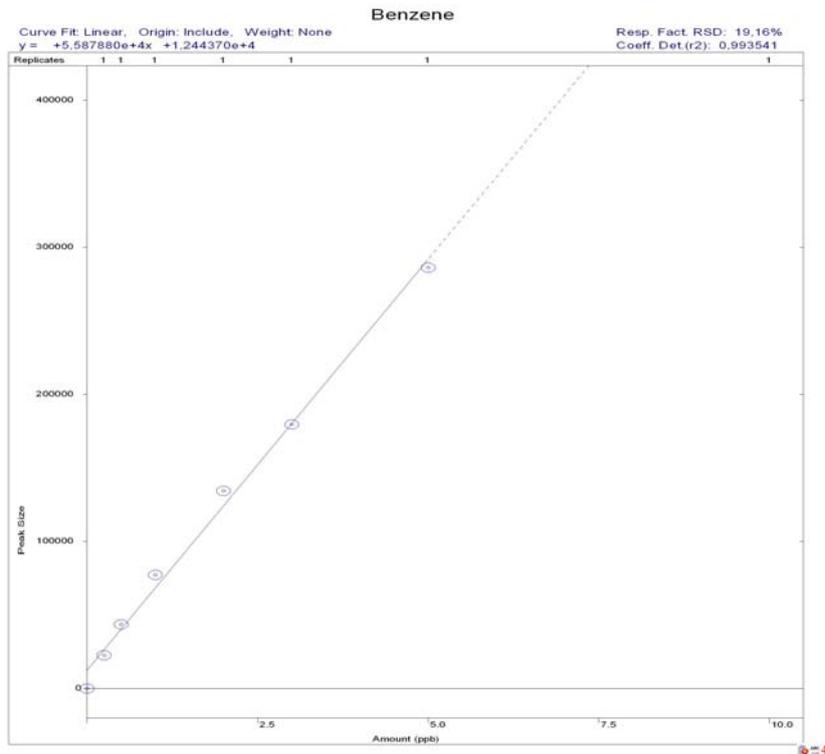


Fig. 130.- Recta de calibrado del Benzene.

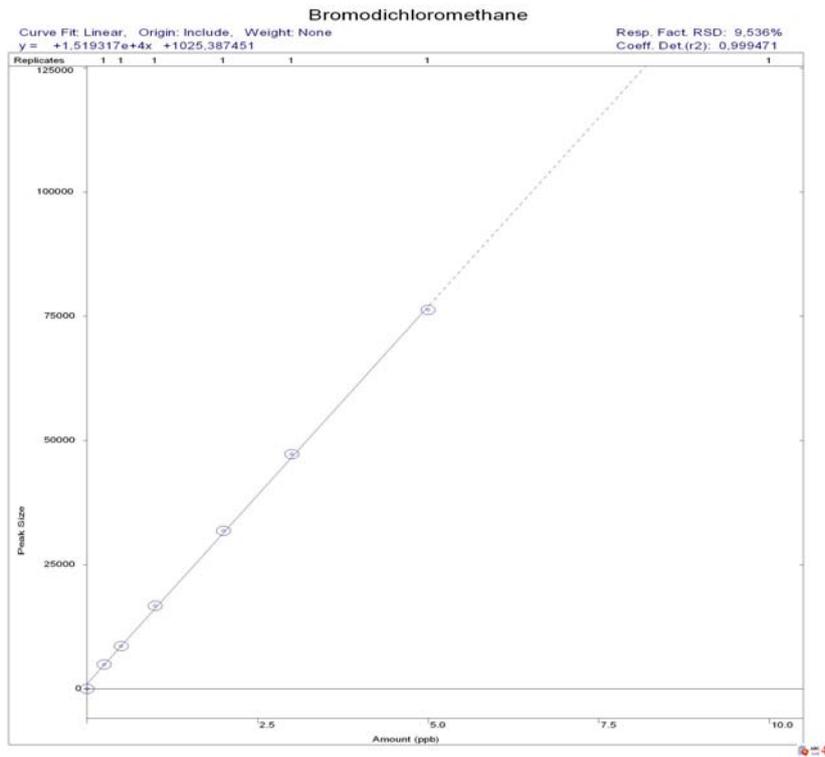


Fig. 131.- Recta de calibrado del Bromodichloromethane.

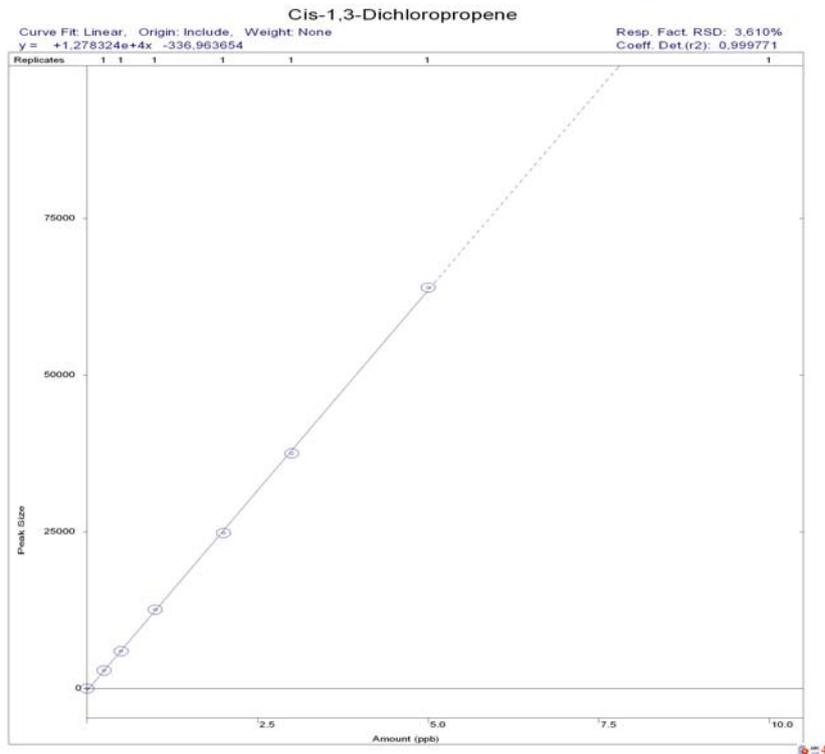


Fig. 132.- recta de calibrado del Cis-1,3-Dichloropropene.

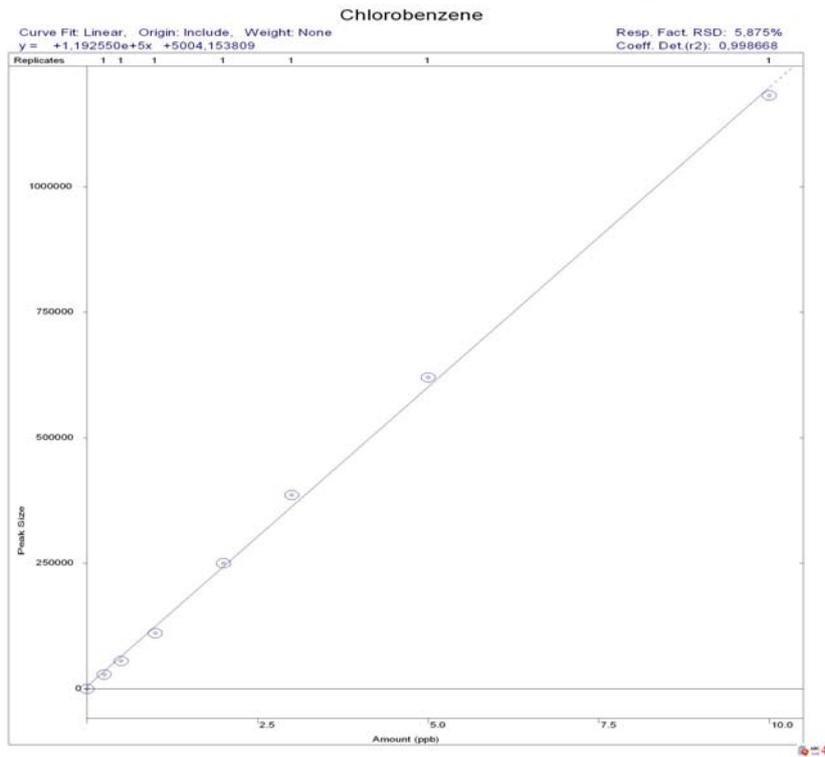


Fig. 133.- Recta de calibrado del Chlorobenzene.

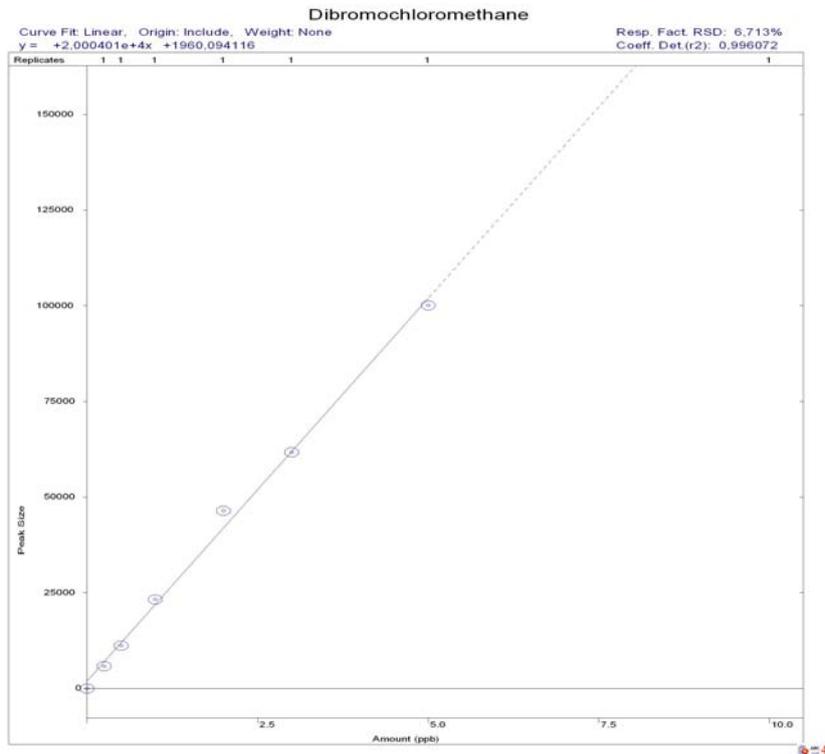


Fig. 134.- Recta de calibrado del Dibromochloromethane.

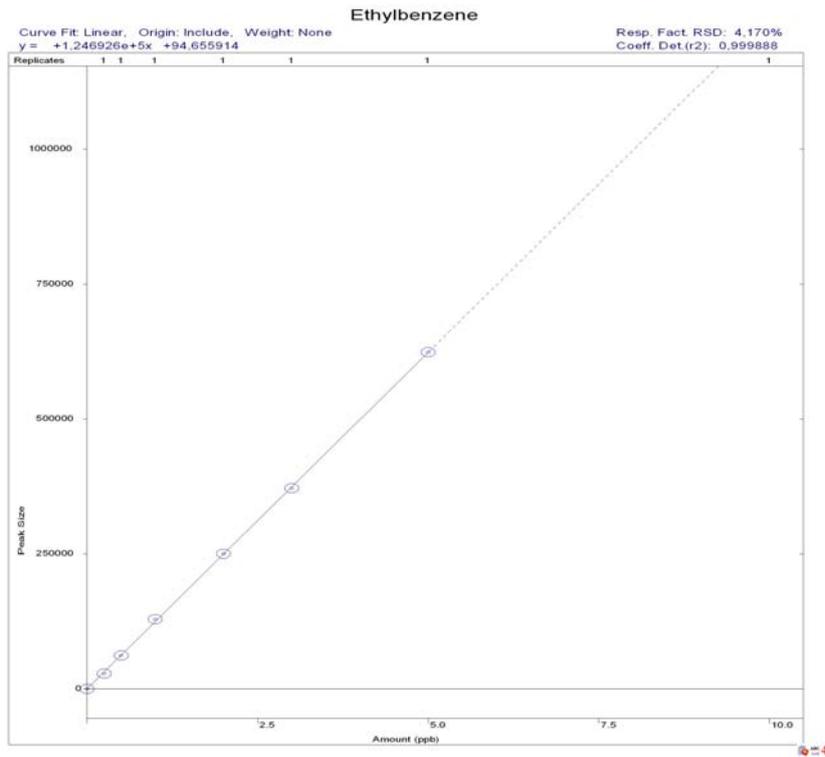


Fig. 135.- Recta de calibrado Ethylbenzene.

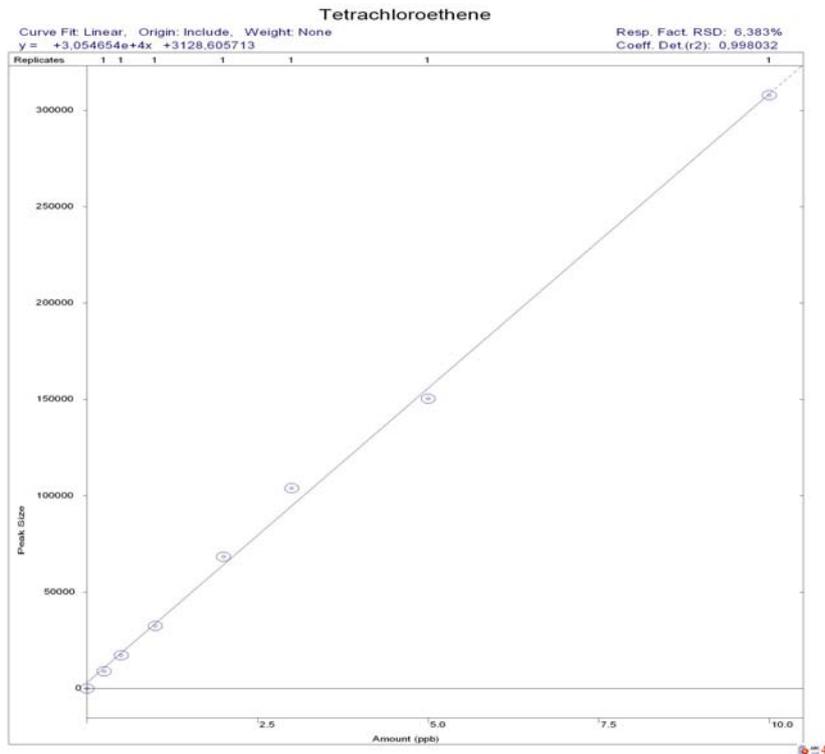


Fig. 136.- Recta de calibrado del Tetrachloroethene.

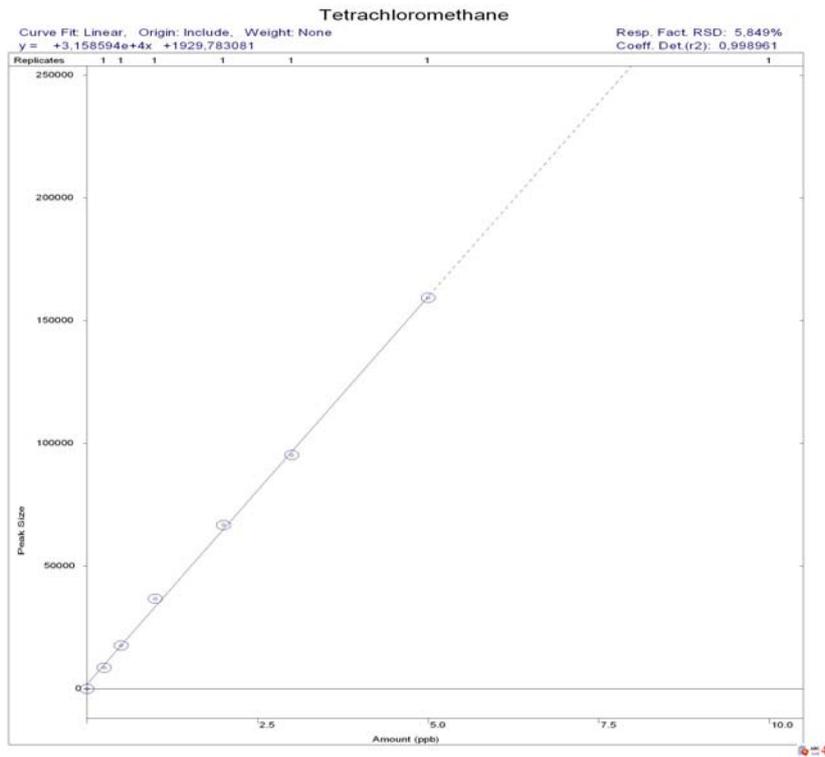


Fig. 137.- Recta de calibrado del Tetrachloromethane.

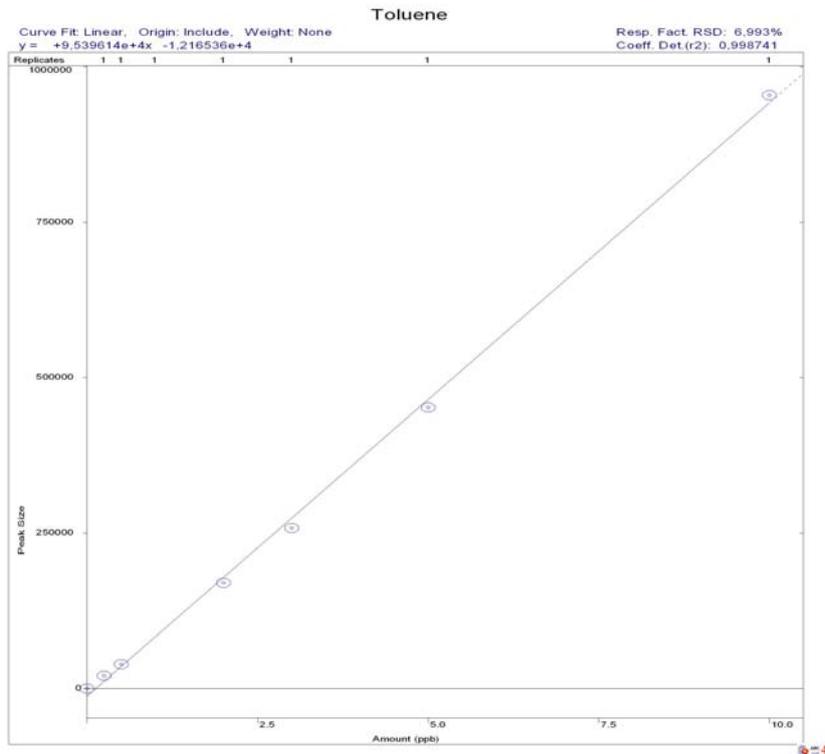


Fig. 138.- Recta de calibrado del Toluene.

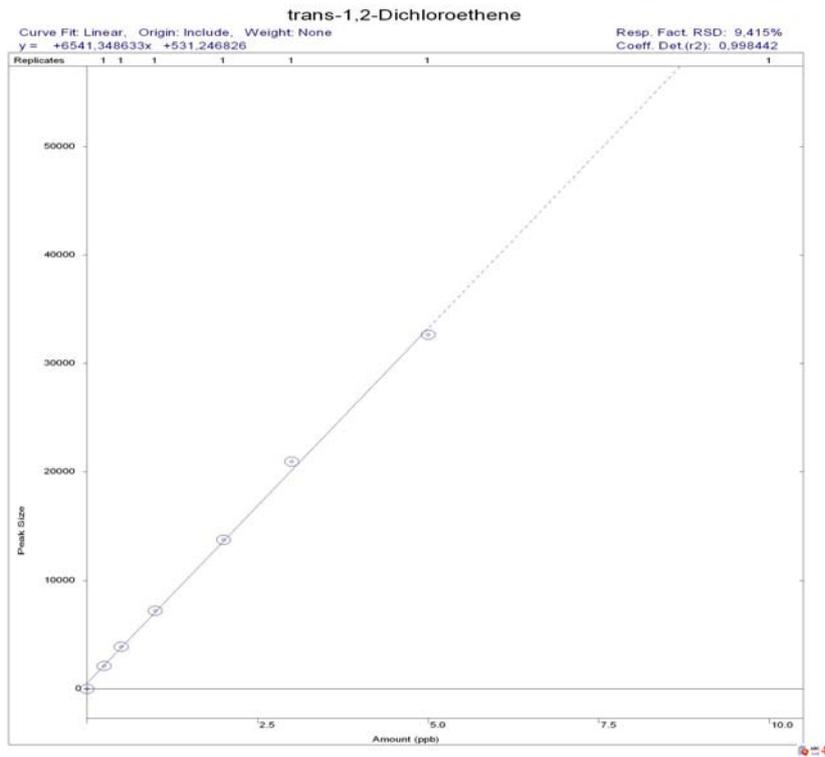


Fig. 139.- Recta de calibrado del Trans-1,2-Dichloroethene.

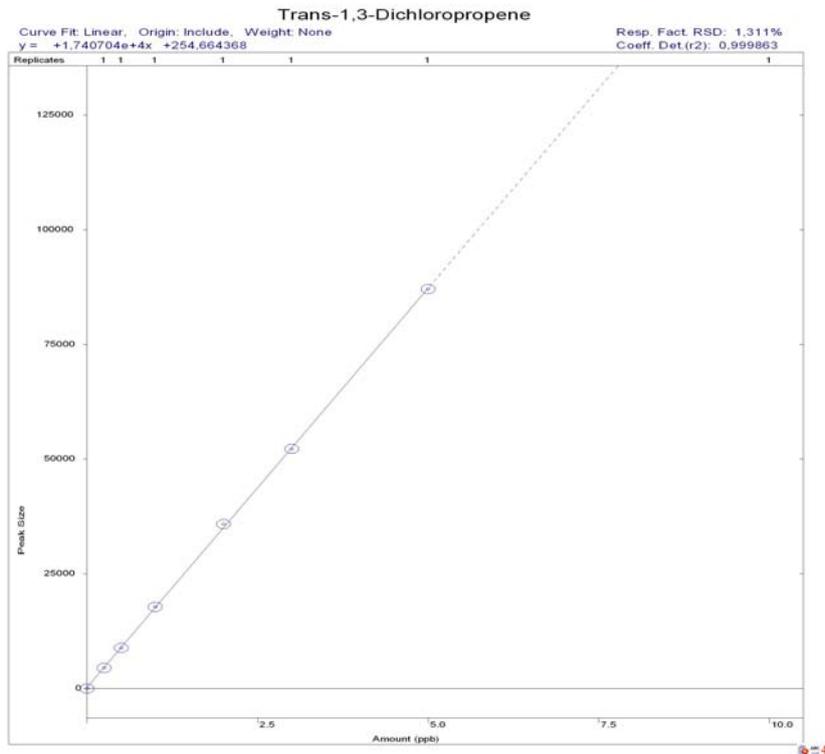


Fig. 140.- Recta de calibrado del Trans-1,3-Dichloropropene

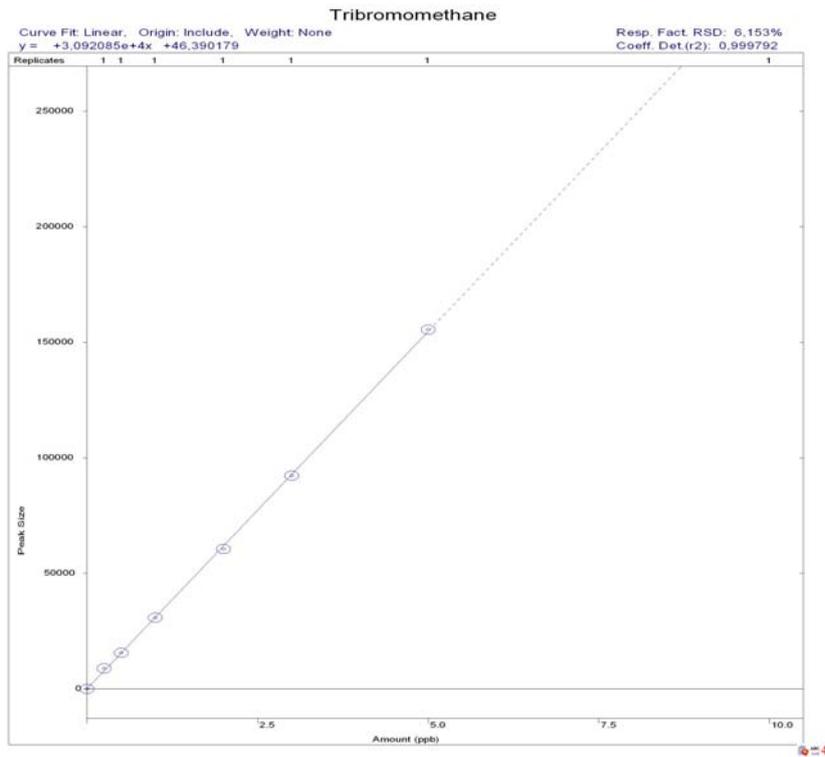


Fig. 141.- Recta de calibrado del Tribromomethane.

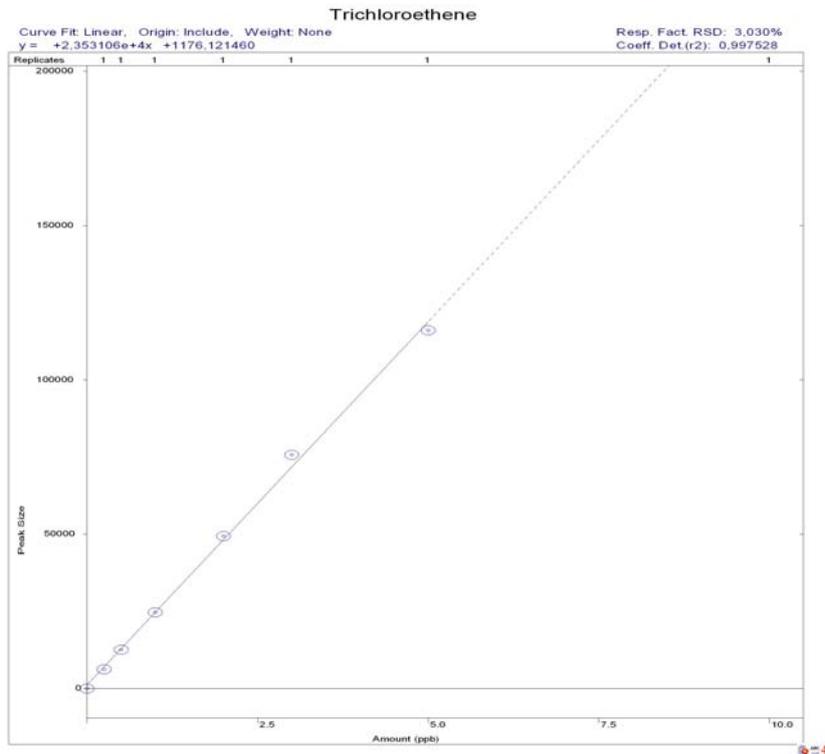


Fig. 142.- Recta de calibrado del Trichloroethene.

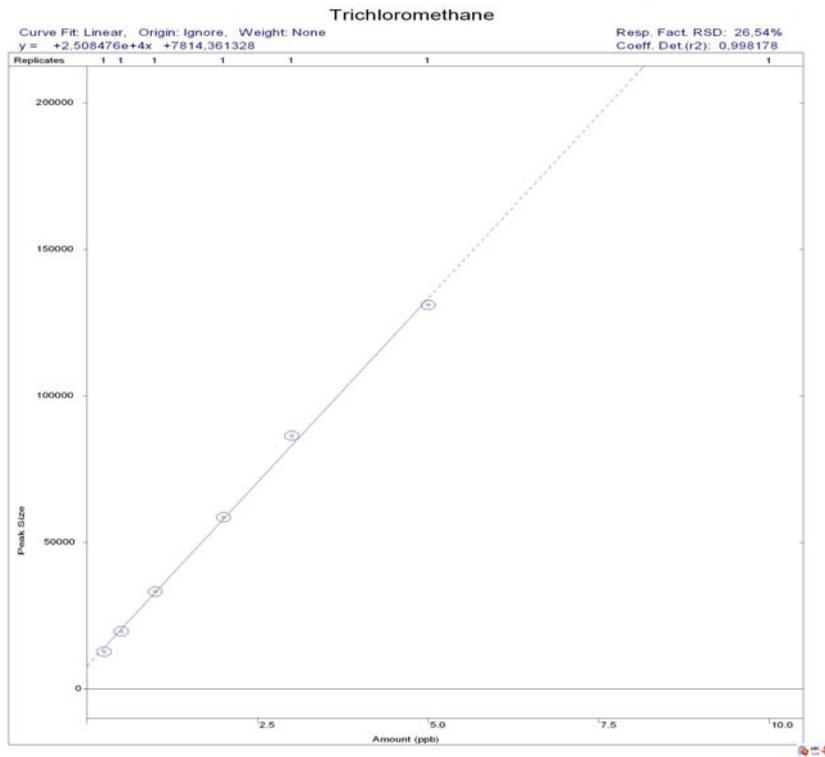


Fig. 143.- Recta de calibrado del Trichloromethane.

Anexo 8.6.
Cromatogramas.

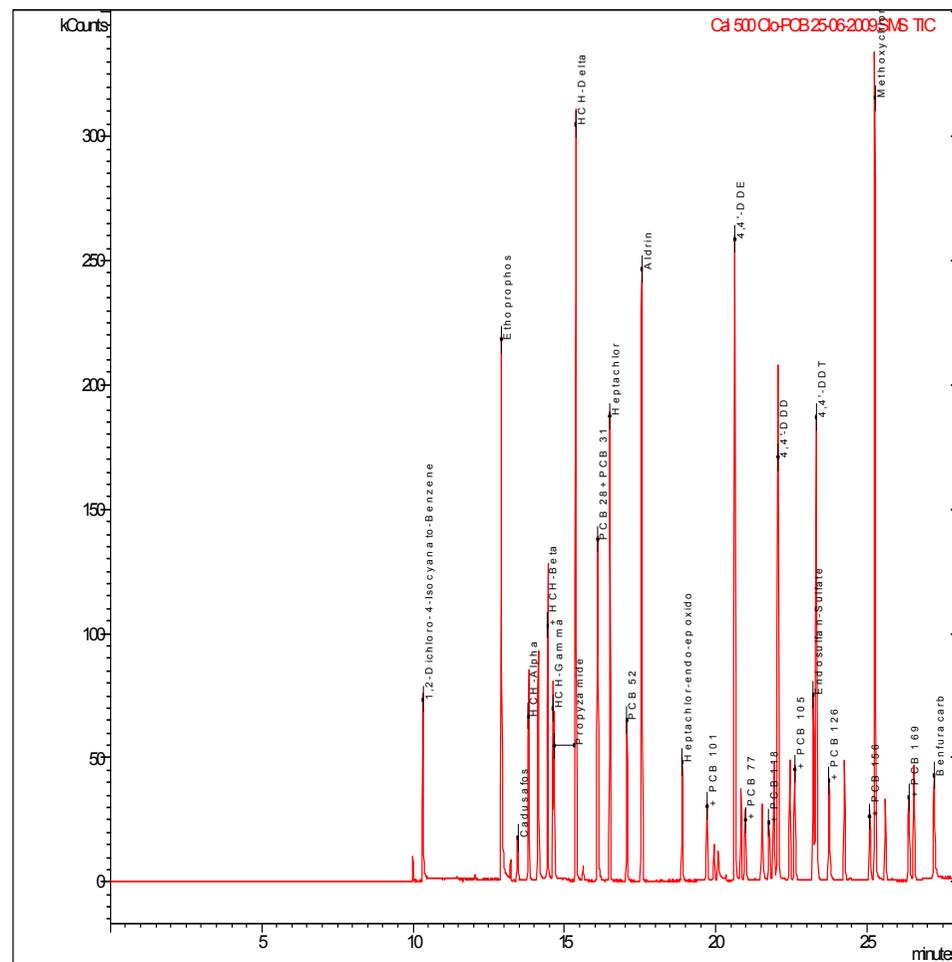


Fig. 144.- Cromatograma de pesticidas organoclorados y PCB's.

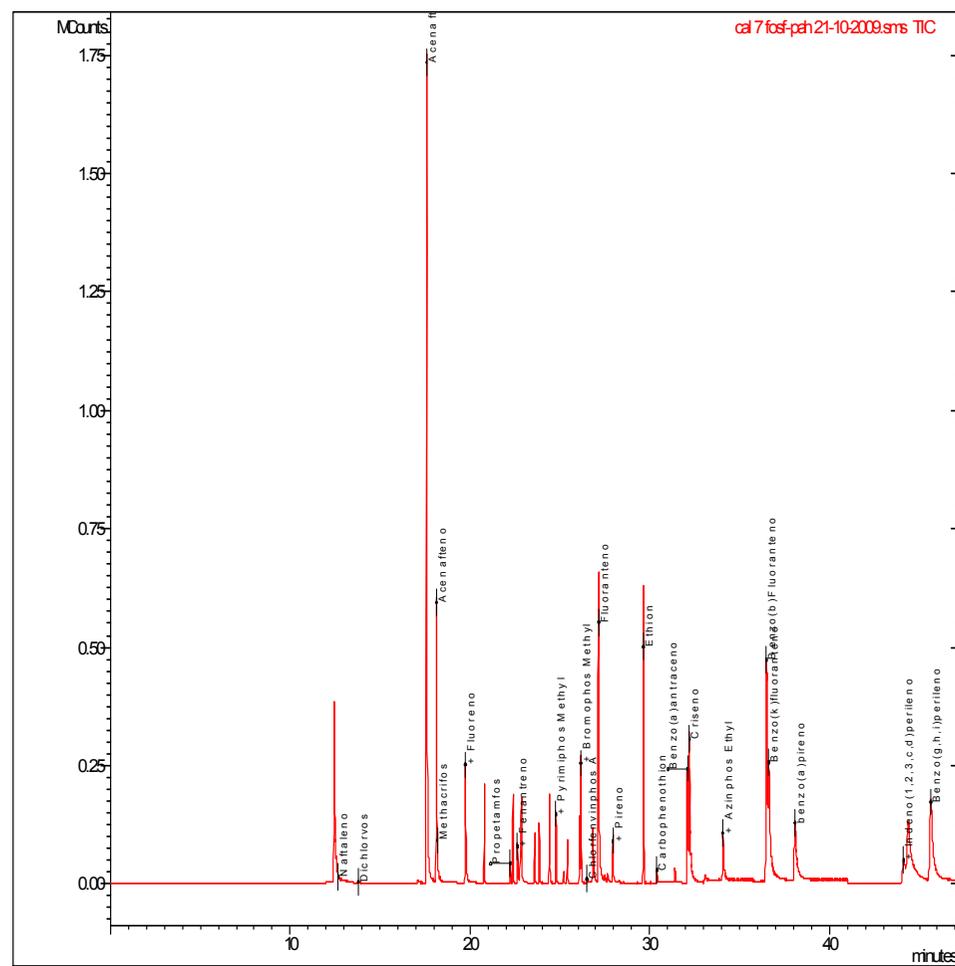


Fig. 145.- Cromatograma pesticidas organofosforados y PAH's realizados mediante inyección líquida.

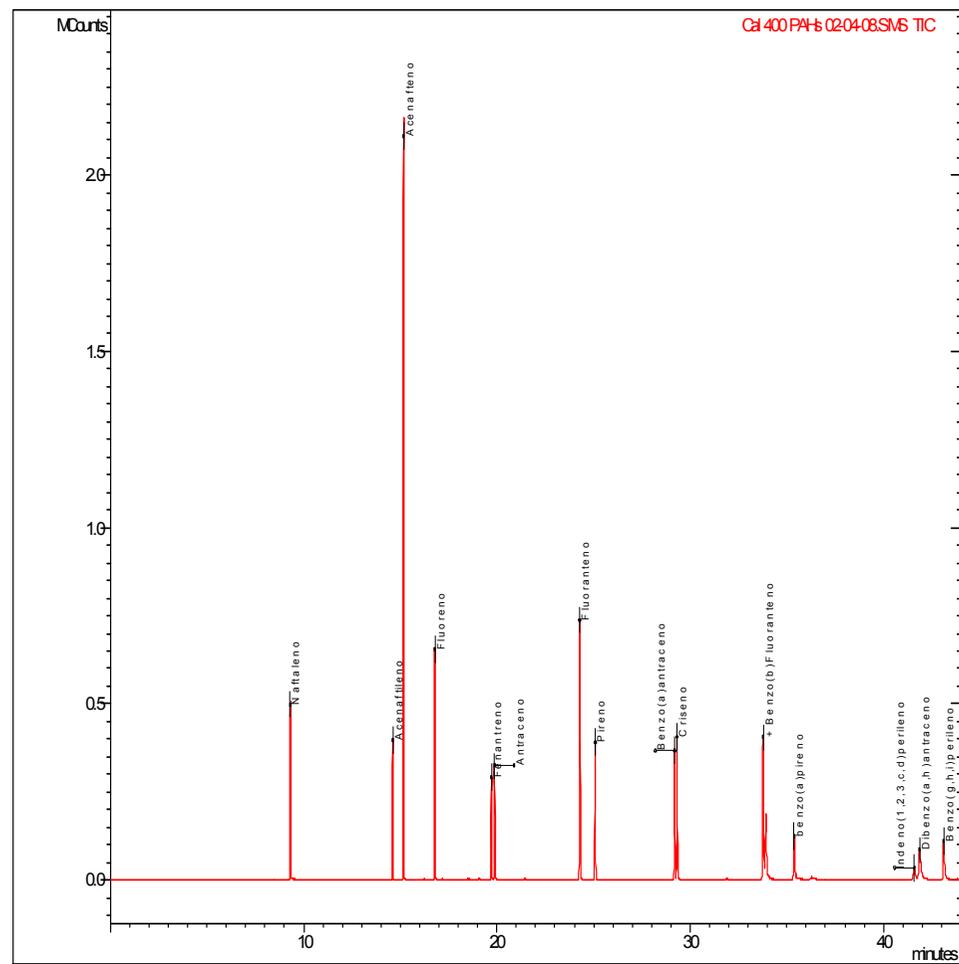


Fig. 146.- Cromatograma PAH's mediante SPME.

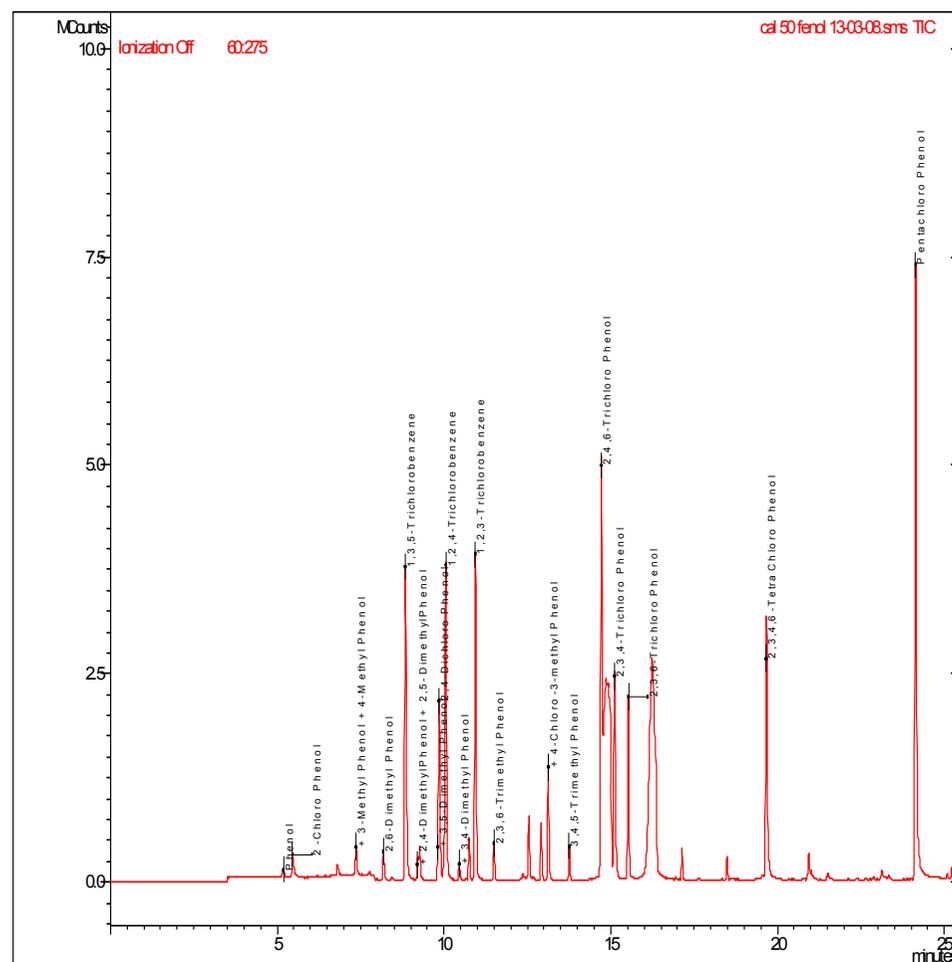


Fig. 147.- Cromatograma de los fenoles.

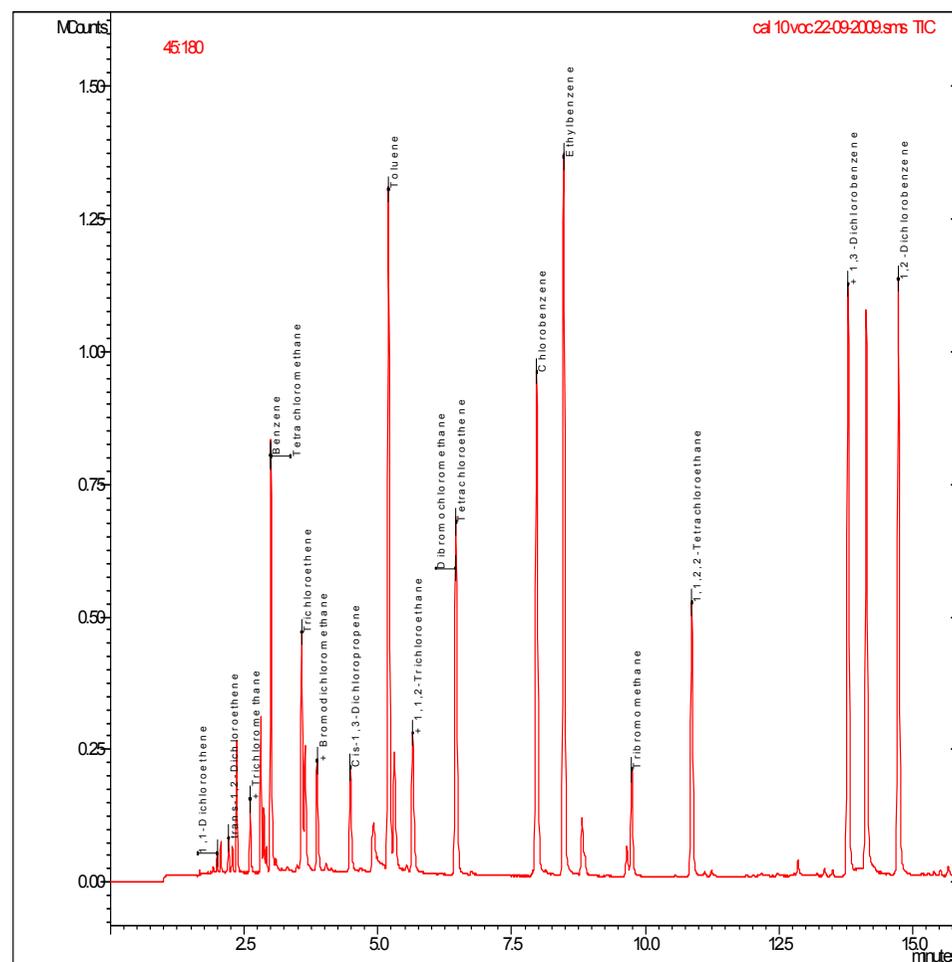


Fig. 148.- Cromatograma de los compuestos orgánicos volátiles.

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.- Evolución de la industria desde 1856 hasta 1973.
- Tabla 2.- Evolución de la industria Canaria y Peninsular.
- Tabla 3.- Número de empresas canarias en diferentes sectores.
- Tabla 4.- Situación de los puntos de muestreo en las costas de Gran Canaria.
- Tabla 5.- Situación de los puntos de muestreo en el Puerto de La Luz de Gran Canaria.
- Tabla 6.- Plazos de implementación de la DMA.
- Tabla 7.- Lista de los pesticidas analizados.
- Tabla 8.- Lista de los pesticidas analizados.
- Tabla 9.- Lista de los pesticidas analizados.
- Tabla 10.- Lista de PAH's analizados.
- Tabla 11.- Lista de los PCB's analizados.
- Tabla 12.- Lista de fenoles analizados.
- Tabla 13.- Lista de fenoles analizados.
- Tabla 14.- Lista de los VOC's analizados.
- Tabla 15.- Lista de VOC's analizados.
- Tabla 17.- Tipos de fibra según la familia de compuestos.
- Tabla 18. Parámetros analíticos-instrumentales para el análisis de metales.
- Tabla 19. Perfil de temperatura y volúmenes inyectados para cada uno de los metales analizados por cámara de grafito.
- Tabla 20.- Parámetros instrumentales del autosampler en modo SPME.
- Tabla 21.- Condiciones de trabajo del inyector y Split en pesticidas organoclorados y PCB's.
- Tabla 22.- Condiciones de trabajo del inyector y split en pesticidas organofosforados.
- Tabla 23.- Condiciones de trabajo del inyector y split en PAH's.
- Tabla 24.- Condiciones de trabajo del inyector y split en Fenoles.
- Tabla 25.- Condiciones de trabajo en el inyector y split en VOC's.
- Tabla 26.- Condiciones del Horno en pesticidas organoclorados y PCB's.
- Tabla 27.- Condiciones del Horno en pesticidas organofosforados.
- Tabla 28.- Condiciones del Horno en fenoles.
- Tabla 29.- Condiciones del Horno en el análisis de PAH's.

Tabla 30.- Condiciones del Horno en el análisis de VOC's.

Tabla 31.- Condiciones instrumentales del analizador para el análisis de fenoles.

Tabla 32.- Condiciones instrumentales del analizador para el análisis de VOC's.

Tabla 33.- Parámetros instrumentales para el análisis de pesticidas por CG/MS.

Tabla 34.- Parámetros instrumentales para el análisis de pesticidas por CG/MS.

Tabla 35.- Parámetros instrumentales para el análisis de pesticidas por CG/MS.

Tabla 36.- Parámetros instrumentales para el análisis de PAH's por CG/MS.

Tabla 37.- Parámetros instrumentales para el análisis de PCB's por CG/MS.

Tabla 38.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas clorados y otros.

Tabla 39.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas organoclorados y otros.

Tabla 40.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas organoclorados y otros.

Tabla 41.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de PCB's, pesticidas organoclorados y otros.

Tabla 42.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de pesticidas organofosforados.

Tabla 43.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de análisis de pesticidas organofosforados.

Tabla 44.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de PAH's.

Tabla 45.- Distribución de los diferentes analitos en segmentos en el método de PAH's.

Tabla 46.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los pesticidas organoclorados.

Tabla 47.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los pesticidas organofosforados.

Tabla 48.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los pesticidas organofosforados.

Tabla 49.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los pesticidas organofosforados.

Tabla 50.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos por inyección líquida.

Tabla 51.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos por SPME.

Tabla 52.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los PCB's.

Tabla 53.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los fenoles.

Tabla 54.- Concentraciones de los fenoles.

Tabla 55.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los VOC's.

Tabla 56.- Concentración de las disoluciones de trabajo de los VOC's.

Tabla 57. Concentraciones de las rectas de calibración de los metales pesados.

Tabla 58. Concentraciones de las rectas de calibración de los metales pesados.

Tabla 60.- Criterios de aceptación y rechazo de la validación.

Tabla 61.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organoclorados en el nivel de 0.030 µg/L.

Tabla 62.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organoclorados en el nivel de 0.200 µg/L.

Tabla 63.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organoclorados en el nivel de 0.030 µg/L.

Tabla 64.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de pesticidas organoclorados en el nivel de 0.200 µg/L.

Tabla 65.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organoclorados en el nivel de 0.200 µg/L.

Tabla 66.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de pesticidas organoclorados en el nivel de 0.200 µg/L.

Tabla 67.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de pesticidas organoclorados en agua de mar.

Tabla 68.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organofosforados mediante inyección líquida en el nivel de 0.020 µg/L.

Tabla 69.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organofosforados mediante inyección líquida en el nivel de 0.040 µg/L.

Tabla 70.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los pesticidas organofosforados mediante inyección líquida en el nivel de 0.200 µg/L.

Tabla 71.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.

Tabla 72.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.

Tabla 73.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.040 µg/L.

Tabla 74.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.040 µg/L.

Tabla 75.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.200 µg/L.

Tabla 76.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de pesticidas organofosforados en agua de mar en el nivel de 0.200 µg/L.

Tabla 77.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de pesticidas organofosforados mediante inyección líquida en agua de mar.

Tabla 78.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante inyección líquida en el nivel de 0.010 µg/L

Tabla 79.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante inyección líquida en el nivel de 0.020 µg/L.

Tabla 80.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante inyección líquida en el nivel de 0.100 µg/L.

Tabla 81.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.010 µg/L.

Tabla 82.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.010 µg/L.

Tabla 83.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.

Tabla 84.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.

Tabla 85.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.100 µg/L.

Tabla 86.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar en el nivel de 0.100 µg/L.

Tabla 87.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de PAH's mediante inyección líquida en agua de mar.

Tabla 88.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante SPME en el nivel de 0.005 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 89.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante SPME en el nivel de 0.010 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 90.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PAH's mediante SPME en el nivel de 0.100 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 91.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.005 µg/L.

Tabla 92.-Resultados reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.005 µg/L.

Tabla 93.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.010 µg/L.

Tabla 94.-Resultados reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.010 µg/L.

Tabla 95.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.100 µg/L.

Tabla 96.-Resultados reproducibilidad para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar en el nivel de 0.100 µg/L.

Tabla 97.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de PAH's mediante SPME en agua de mar.

Tabla 98.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PCB's en el nivel de 0.003 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 99.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los PCB's en el nivel de 0.020 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 100.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PCB's en agua de mar en el nivel de 0.003 µg/L.

Tabla 101.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PCB's en agua de mar en el nivel de 0.003 µg/L.

Tabla 102.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de PCB's en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.

Tabla 103.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de PCB's en agua de mar en el nivel de 0.020 µg/L.

Tabla 104.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de PCB's en agua de mar.

Tabla 105.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los Fenoles en el nivel de 2.5 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 106.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los Fenoles en el nivel de 2.5 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 107.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los Fenoles en el nivel de 20 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 108.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los Fenoles en el nivel de 20 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 109.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 2.5 µg/L.

Tabla 110.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 2.5 µg/L.

Tabla 111.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 2.5 µg/L.

Tabla 112.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 2.5 µg/L.

Tabla 113.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 20 µg/L.

Tabla 114.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 20 µg/L.

Tabla 115.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 20 µg/L.

Tabla 116.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de Fenoles en agua de mar en el nivel de 20 µg/L.

Tabla 117.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de Fenoles en agua de mar.

Tabla 118.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de Fenoles en agua de mar.

Tabla 119.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los VOC's en el nivel de 0.5 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 120.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los VOC's en el nivel de 0.5 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 121.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los VOC's en el nivel de 3.0 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 122.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los VOC's en el nivel de 3.0 µg/L. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 123.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 0.5 µg/L.

Tabla 124.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 0.5 µg/L.

Tabla 125.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 0.5 µg/L.

Tabla 126.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 0.5 µg/L.

Tabla 127.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 3.0 µg/L.

Tabla 128.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 3.0 µg/L.

Tabla 129.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 3.0 µg/L.

Tabla 130.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de VOC's en agua de mar en el nivel de 3.0 µg/L.

Tabla 131.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de VOC's en agua de mar.

Tabla 132.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de VOC's en agua de mar.

Tabla 133.- Resumen de los datos obtenidos en validación de los metales del material de referencia certificado. Todos los datos vienen expresados en µg/L o en porcentaje.

Tabla 134.-Resultados de la repetibilidad para el análisis de metales en agua de mar del material de referencia certificado.

Tabla 135.-Resultados de la reproducibilidad para el análisis de metales en agua de mar del material de referencia certificado.

Tabla 136.-Intervalo de linealidad, ecuación de la recta, límite de cuantificación y valoración final de la validación para el análisis de metales en agua de mar.

Tabla 137.- Resultados de las incertidumbres de los PAH's.

Tabla 138.- Resultados de las incertidumbres de los PCB's.

Tabla 139.- Resultados de las incertidumbres de los pesticidas.

Tabla 140.- Resultados de las incertidumbres de los fenoles.

Tabla 141.- Resultados de las incertidumbres de los VOC's.

Tabla 142.- Resultados de las incertidumbres de metales.

Tabla 143.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los pesticidas organoclorados en µg/L.

Tabla 144.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas de las costas de los pesticidas organoclorados en µg/L.

Tabla 145.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los pesticidas organoclorados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 146.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los pesticidas organofosforados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 147.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas de las costas de los pesticidas organofosforados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 148.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los pesticidas organofosforados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 149.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los PAH's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 150.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas de las costas de los PAH's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 151.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los PAH's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 152.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los PCB's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 153.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas de las costas de los PCB's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 154.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los PCB's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 155.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los fenoles en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 156.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas de las costas de los fenoles en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 157.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los fenoles en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 158.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los VOC's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 159.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas de las costas de los VOC's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 160.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas de las costas de los VOC's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 161.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organoclorados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 162.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organoclorados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 163.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organoclorados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 164.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organofosforados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 165.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organofosforados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 166.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los pesticidas organofosforados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 167.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PAH's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 168.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PAH's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 169.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PAH's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 170.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PCB's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 171.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PCB's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 172.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los PCB's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 173.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los fenoles en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 174.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los fenoles en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 175.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los fenoles en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 176.- Resultados obtenidos del primer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los VOC's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 177.- Resultados obtenidos del segundo muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los VOC's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 178.- Resultados obtenidos del tercer muestreo de las aguas del Puerto de La Luz de los VOC's en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 179.- Resultados obtenidos de los metales pesados del primer muestreo de las aguas en las costas en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 180.- Resultados obtenidos de los metales pesados del segundo muestreo en las aguas de las costas en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 181.- Resultados obtenidos de los metales pesados del tercer muestreo en las aguas de las costas en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 182.- Resultados obtenidos de los metales pesados del primer muestreo en las aguas del Puerto de La Luz en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 183.- Resultados obtenidos de los metales pesados del segundo muestreo en las aguas del Puerto de La Luz en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 184.- Resultados obtenidos de los metales pesados del tercer muestreo en las aguas del Puerto de La Luz en $\mu\text{g/L}$.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Fig. 1.- Imagen de La Tierra.
- Fig. 2.- Mapa de las Islas Canarias.
- Fig. 3.- Imagen de la isla de Gran Canaria.
- Fig. 4.- Ubicación de los puntos de muestreo en la costa de Gran Canaria.
- Fig. 5.- Ubicación de los puntos de muestro en el Puerto de La Luz.
- Fig. 6.- Estructura del carbamato.
- Fig. 7.- Estructura de los PCB's.
- Fig.7B.- Posibles mecanismos de transporte y transformación de contaminantes orgánicos en el ambiente.
- Fig. 8.- Esquema del ciclo biogeoquímico.
- Fig. 9. Esquema de la extracción líquido-líquido.
- Fig. 10.- Ilustración de la diferencia de espacio en cabeza e inmersión y soporte de la fibra de adsorción.
- Fig. 11.- Comparación de la eficiencia de extracción de cinco fibras diferentes de SPME para el análisis de 16 PAH's.
- Fig. 12.- Estructura de un espectrómetro de masas.
- Fig. 13.- Funcionamiento de un sistema de MS-MS.
- Fig. 14.- Esquema de la Trampa de Iones.
- Fig. 15.- Diferentes zonas de la llama de una absorción atómica.
- Fig. 16.- Esquema de célula fotovoltaica.
- Fig. 17.- Esquema del detector fototubo.
- Fig. 18.- Esquema del tubo fotomultiplicador.
- Fig. 19.- Esquema del detector de fotodiodos.
- Fig. 20.- Esquema de la técnica Sándwich.
- Fig. 21.- Recta de calibrado del 4,4'-DDD.
- Fig. 22.- Recta calibrado 4,4'-DDE.
- Fig. 23.- Recta calibrado del 4,4'-DDT.
- Fig. 24.- Recta de calibrado del Aldrín.
- Fig. 25.- Recta de calibrado del Azinphos Ethyl.
- Fig. 26.- Recta de calibrado del Azinphos Methyl.
- Fig. 27.- Recta de calibrado del Benfuracarb.
- Fig. 28.- Recta de calibrado del Bromophos Ethyl.

- Fig. 29.- Recta de calibrado del Bromophos Methyl.
- Fig. 30.- Recta de calibrado del Cadusafos.
- Fig. 31.- Recta de calibrado del Carbophenothion.
- Fig. 32.- Recta de calibrado del Carbofuran.
- Fig. 33.- Recta de calibrado del Chlorfenvinphos.
- Fig. 34.- Recta de calibrado del Chlorpyrifos.
- Fig. 35.- Recta de calibrado del Chlorpyrifos Methyl.
- Fig. 36.- Recta del calibrado del Diazinon.
- Fig. 37.- Recta de calibrado del Dichlofenthion.
- Fig. 38.- Recta de calibrado del Dichlorvos.
- Fig. 39.- Recta de calibrado del Dieldrín.
- Fig. 40.- Recta de calibrado del Endosulfán-Alpha.
- Fig. 41.- Recta de calibrado del Endosulfán-Beta.
- Fig. 42.- Recta de calibrado del Endosulfán-Sulfate.
- Fig. 43.- Recta de calibrado del Endrín.
- Fig. 44.- Recta de calibrado del Ethion.
- Fig. 45.- Recta de calibrado del Ethoprophos.
- Fig. 46.- Recta de calibrado del Etrimfos.
- Fig. 47.- Recta de calibrado del Fenamiphos.
- Fig. 48.- Recta de calibrado del Fenchlorphos.
- Fig. 49.- Recta de calibrado del Fonofos.
- Fig. 50.- Recta de calibrado del HCH-Alpha.
- Fig. 51.- Recta de calibrado del HCH-Beta.
- Fig. 52.- Recta de calibrado del HCH-Delta.
- Fig. 53.- Recta de calibrado del HCH-Gamma.
- Fig. 54.- Recta de calibrado del Heptachlor.
- Fig. 55.- Recta de calibrado del Heptachlor-Endo-Epoxide.
- Fig. 56.- Recta de calibrado del 1,2-Dichloro-4-Isocyanate-Benzene.
- Fig. 57.- Recta de calibrado del Malathion.
- Fig. 58.- Recta de calibrado del Methacrifos.
- Fig. 59.- Recta de calibrado del Methoxychlor.
- Fig. 60.- Recta de calibrado del Methidation.

- Fig. 61.- Recta de calibrado del Pyrimiphos Ethyl.
- Fig. 62.- Recta de calibrado del Pyrimiphos Methyl.
- Fig. 63.- Recta de calibrado del Propetamphos.
- Fig. 64.- Recta de calibrado de la Propyzamide.
- Fig. 65.- Recta de calibrado del Sulfotep.
- Fig. 66.- Recta de calibrado del Tetrachlorvinphos.
- Fig. 67.- Recta de calibrado del Acenaphtene.
- Fig. 68.- Recta de calibrado del Acenaphtylene.
- Fig. 69.- Recta de calibrado del Anthracene.
- Fig. 70.- Recta de calibrado del Benzo[a]Anthracene.
- Fig. 71.- Recta de calibrado del Benzo[b]Fluoranthene.
- Fig. 72.- Recta de calibrado del Benzo[k]Fluoranthene.
- Fig. 73.- Recta de calibrado del Benzo[g,h,i]Perylene.
- Fig. 74.- Recta de calibrado del Benzo[a]Pyrene.
- Fig. 75.- Recta de calibrado del Chrysene.
- Fig. 76.- Recta de calibrado del Dibenzo [a,h]Anthracene.
- Fig. 77.- Recta de calibrado del Fluoranthene.
- Fig. 78.-Recta de calibrado del Fluorene.
- Fig. 79.- Recta de calibrado del Indeno[1,2,3-c,d]Pyrene.
- Fig. 80.- Recta de calibrado del Naphthalene.
- Fig. 81.- Recta de calibrado del Phenanthrene.
- Fig. 82.- Recta de calibrado del Pyrene.
- Fig. 83.- recta de calibrado del PCB 28 y PCB 31.
- Fig. 84.- Recta de calibrado del PCB 52.
- Fig. 85.- Recta de calibrado del PCB 77.
- Fig. 86.- Recta de calibrado del PCB 101.
- Fig. 87.- Recta de calibrado del PCB 105.
- Fig. 88.- Recta de calibrado del PCB 118.
- Fig. 89.- Recta de calibrado del PCB 126.
- Fig. 90.- Recta de calibrado del PCB 128.
- Fig. 91.- Recta de calibrado del PCB 138.
- Fig. 92.- Recta de calibrado del PCB 153.

- Fig. 93.- Recta de calibrado del PCB 169.
- Fig. 94.- Recta de calibrado del PCB 170.
- Fig. 95.- Recta de calibrado del PCB 180.
- Fig. 96.- Recta de calibrado del 2,3-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 97.- Recta de calibrado del 2,4-Dimethyl-Phenol y del 2,5-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 98.- Recta de calibrado del 2,6-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 99.- Recta de calibrado del 3,4-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 100.- Recta de calibrado del 3,5-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 101.- Recta de calibrado del 2-Methyl-Phenol.
- Fig. 96.- Recta de calibrado del 2,3-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 97.- Recta de calibrado del 2,4-Dimethyl-Phenol y del 2,5-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 98.- Recta de calibrado del 2,6-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 99.- Recta de calibrado del 3,4-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 100.- Recta de calibrado del 3,5-Dimethyl-Phenol.
- Fig. 101.- Recta de calibrado del 2-Methyl-Phenol.
- Fig. 102.- Recta de calibrado del 3-Methyl-Phenol y del 4-Methyl-Phenol.
- Fig. 103.- Recta de calibrado del Phenol.
- Fig. 104.- Recta de calibrado del 2,3,5-Trimethyl-Phenol.
- Fig. 105.- Recta de calibrado del 2,3,6-Trimethyl-Phenol.
- Fig. 106.- Recta de calibrado del 2,4,6-Trimethyl-Phenol.
- Fig. 107.- Recta de calibrado del 3,4,5-Trimethyl-Phenol.
- Fig. 108.- Recta de calibrado del 4-Chloro-3-Methyl-Phenol.
- Fig. 109.- Recta de calibrado del 2-Chloro-Phenol.
- Fig. 110.- Recta de calibrado del 2,4-Dichloro-Phenol.
- Fig. 111.- Recta de calibrado del Pentachloro-Phenol.
- Fig. 112.- Recta de calibrado del 2,3,4,6-Tetrachloro-Phenol.
- Fig. 113.- Recta de calibrado del 2,3,4-Trichlorophenol.
- Fig. 114.- Recta de calibrado del 2,3,6-Trichloro-Phenol.
- Fig. 115.- Recta de calibrado del 2,4,6-Trichloro-Phenol.
- Fig. 116.- Recta de calibrado del 2-Nitro-Phenol.
- Fig. 117.- Recta de calibrado del 1,1,1-Trichloroethane.
- Fig. 118.- Recta de calibrado del 1,1,2,2-Tetrachloroethane.

- Fig. 119.- Recta de calibrado del 1,1,2-Trichloroethane.
- Fig. 120.- Recta de calibrado del 1,1-Dichloroethane.
- Fig. 121.- Recta de calibrado del 1,1-Dichloroethene.
- Fig. 122.- Recta de calibrado del 1,2,3-Trichlorobenzene.
- Fig. 123.- Recta de calibrado del 1,2,4-trichlorobenzene.
- Fig. 124.-1,2-Dichlorobenzene.
- Fig. 125.- Recta de calibrado del 1,2-Dichloroethane.
- Fig. 126.- Recta de calibrado del 1,2-Dichloropropane.
- Fig. 127.- Recta de calibrado del 1,3,5-Trichlobenzene.
- Fig. 128.- Recta de calibrado del 1,3-Dichlorobenzene.
- Fig. 129.- Recta de calibrado del 1,4-Dichlorobenzene.
- Fig. 130.- Recta de calibrado del Benzene.
- Fig. 131.- Recta de calibrado del Bromodichloromethane.
- Fig. 132.- recta de calibrado del Cis-1,3-Dichloropropene.
- Fig. 133.- Recta de calibrado del Chlorobenzene.
- Fig. 134.- Recta de calibrado del Dibromochloromethane.
- Fig. 135.- Recta de calibrado Ethylbenzene.
- Fig. 136.- Recta de calibrado del Tetrachloroethene.
- Fig. 137.- Recta de calibrado del Tetrachloromethane.
- Fig. 138.- Recta de calibrado del Toluene.
- Fig. 139.- Recta de calibrado del Trans-1,2-Dichloroethene.
- Fig. 140.- Recta de calibrado del Trans-1,3-Dichloropropene.
- Fig. 133.- Recta de calibrado del Chlorobenzene.
- Fig. 134.- Recta de calibrado del Dibromochloromethane.
- Fig. 135.- Recta de calibrado Ethylbenzene.
- Fig. 136.- Recta de calibrado del Tetrachloroethene.
- Fig. 137.- Recta de calibrado del Tetrachloromethane.
- Fig. 138.- Recta de calibrado del Toluene.
- Fig. 139.- Recta de calibrado del Trans-1,2-Dichloroethene.
- Fig. 140.- Recta de calibrado del Trans-1,3-Dichloropropene.
- Fig. 141.- Recta de calibrado del Tribromomethane.
- Fig. 142.- Recta de calibrado del Trichloroethene.

Fig. 143.- Recta de calibrado del Trichloromethane.

Fig. 144.- Cromatograma de pesticidas organoclorados y PCB's.

Fig. 145.- Cromatograma pesticidas organofosforados y PAH's realizados mediante inyección líquida.

Fig. 146.- Cromatograma PAH's mediante SPME.

Fig. 147.- Cromatograma de los fenoles.

Fig. 148.- Cromatograma de los compuestos orgánicos volátiles.

