

## Desde el mar hasta las montañas – análisis de ultra trazas con el Gerstel-Twister

### Trazas de POP en alturas heladas

Una expedición de científicos cruza el Glaciar de los Polacos que sirve de ruta de ascenso al cerro Aconcagua de 6962 m de altura, el más alto de las Américas. La misión de los científicos consistía en tomar muestras de nieve a niveles más allá de los 6000 m para determinar la acumulación de poluentes aerotransportados y llevados hacia el hemisferio sur por el fenómeno de transporte atmosférico de largo trayecto (LRAT= Long Range Atmospheric Transport).

Un equipo de científicos de Chile, España y Alemania han encontrado bifenilos policlorados (PCB= Polychlorinated Biphenyls) en la nieve de las Cordilleras de los Andes a alturas mayores de 6000 metros. Mientras que el análisis por GC/MS utilizado es una técnica directa, fue necesario abrir nuevos caminos para mejorar la preparación de las muestras y reducir la cantidad de muestra necesaria para el análisis en el laboratorio. Los científicos han encontrado una solución ultra-sensible: la extracción por sorción sobre barra agitadora (SBSE= Stirr Bar Sorptive Extraction).

La nieve es un material fascinante – y eso no solo en los ojos infantiles de aquellos que se deslizan sobre pendientes nevadas en días soleados durante el invierno. Hasta científicos preocupados con el destino de los poluentes orgánicos persistentes (POP's = Persistent Organic Pollutants) en el medio ambiente, pueden desarrollar una pasión por la nieve. Científicos chilenos, españoles y alemanes, entre ellos expertos del Centro Helmholtz de Investigación Medioambiental (UFZ) de Leipzig, Alemania, participaron en una expedición en Sudamérica. La razón ha sido la nieve eterna del cerro Aconcagua, con sus 6962 metros el cerro más alto de las Américas. Los científicos esperaban encontrar respuestas más fundamentales en el repositorio de nieves a grandes alturas en el hemisferio austral, acerca del destino de bifenilos policlorados (PCB's) debido al transporte atmosférico de largo trayecto.

Los PCB's junto con varios pesticidas, productos químicos industriales y productos de incineración se suman para formar la "docena sucia" de compuestos químicos orgánicos, que también se denominan como los poluentes orgánicos persistentes (POP's). La Convención de Estocolmo sobre POP's es un tratado internacional medioambiental, que intenta eliminar o, al menos, restringir la producción y el uso de POP's. El tratado ha sido firmado en mayo del 2001, prohibiendo nueve compuestos de la "docena sucia", limitando el uso de DDT solamente para combatir la malaria, y reduciendo la producción inadvertida, como por ejemplo un subproducto de la incineración de desechos, de dioxinas y furanos. Hasta la década del 80 del siglo pasado, los PCB's fueron utilizados ampliamente como aceites aislantes y refrigerantes en transformadores y condensadores eléctricos, como fluidos hidráulicos y como plastificantes. Según los datos de la USA EPA ha sido demostrado, que los PCB's causan daños salubres en animales, tales como cáncer y un gran número de efectos sanitarios no cancerígenos, incluso efectos en el sistema inmune, el sistema reproductivo, el sistema nervioso, endocrinológico y otros más. Estudios en seres huma-

nos han brindado primeras evidencias de posibles efectos cancerígenos y no-cancerígenos.

Los PCB's se acumulan en el tejido adiposo y alcanzan el cuerpo humano a través de la cadena alimenticia. Para determinar el grado hasta dónde los PCB's están presentes en el medio ambiente, se deberán tomar muestras y analizarlas químicamente. Esta es la única forma de determinar si los tratados internacionales son respetados o no. Pero, porqué ir a un glaciar de los altos Andes con una mochila? Los científicos están de acuerdo: debido a su alta porosidad y la resultante alta superficie específica, los cristales de hielo son más eficientes en extraer poluentes de la atmósfera que gotas de lluvia. La única condición que deberá ser cumplida es, que la temperatura deberá estar por debajo de cero, la congelación del agua, permanentemente para conservar la nieve caída hasta el momento de la toma de la muestra. Las temperaturas inferiores a 0 °C son garantizadas a alturas de 6000 metros sobre el nivel del mar. La idea base de los científicos de este proyecto ha sido de analizar las precipitaciones congeladas para obtener una elucidación hacia el tipo, acumulación y trayectos del transporte de POP's en la atmósfera.

Los POP's, como PCB's y pesticidas organoclorados, son depositados y acumulados mayoritariamente y preferentemente en las regiones más frescas de la tierra según el artículo de Quiroz et al. [1]. Estudios sobre concentraciones de PCB's en la nieve de regiones árticas y de las mayores alturas en Europa y Canadá han demostrado también que, poluentes son distribuidos globalmente mediante el fenómeno LRAT. En la Cordillera de los Andes se han encontrado PCB's en la nieve así como también en varias matrices sólidas, líquidas y gaseosas.



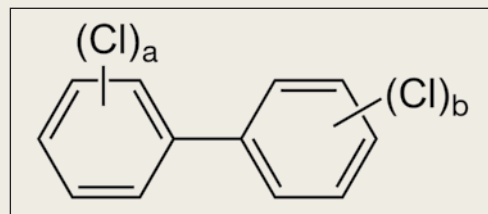
**Figura 1:**  
Ubicación del Cerro Aconcagua.

### Influencia de altas cordilleras

En la nieve de los altos Andes, Roberto Quiroz y sus colegas han descubierto principalmente los más estables PCB's tales como el hexaclorobifenil (PCB 138) y el heptaclorobifenil (PCB 180). Algunos científicos suizos han encontrado previamente una distribución comparable de poluentes en lagunas de glaciares alpinos suizos y han indicado el posible riesgo para el suministro de agua

### PCB's

Los bifenilos policlorados (PCB's) son una familia de hidrocarburos aromáticos clorados muy estables, que contienen entre uno a diez átomos de cloro. Existen un total de 209 PCB's diferentes, los cuales normalmente son referidos como congéneres. El marco químico de las moléculas PCB consta de dos anillos fenílicos, que pueden girar y vibrar libremente. La fórmula química general de los PCB's es  $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ , donde n indica el número de átomos de cloro ( $a + b = n = 1 - 10$ ). En el ámbito internacional la nomenclatura según Ballschmitter ha prevalecido, asignando un número entre 1 y 209 a cada uno de los congéneres. El orden se decide según el número de átomos de cloro en la molécula, así como también según su posición individual. Este tipo de enumeración se utiliza, por ejemplo, también para los éteres de difenilos polibromados (PBDE's), los cuales ya han sido vedados a comienzos de los 1980, debido a su resistencia a una descomposición fotolítica, biológica y química, y aún así, los PCB's y los terfenilos policlorados todavía son ubicuos. Se acumulan en la cadena alimenticia y pueden causar serios problemas medioambientales y sanitarios. En el caso de un incendio o incineración incompleta, los bifenilos policlorados y terfenilos policlorados pueden formar dibenzofuranos clorados altamente tóxicos. Los PCB's pertenecen al grupo de Poluentes Orgánicos Persistentes (POP's), que han sido clasificados como productos químicos industriales especialmente peligrosos por el Programa Medioambiental de las Naciones Unidas (UNEP). La producción de PCB's, su uso e importación han sido vedados en Japón en el 1972. El congreso de los EE UU ha vedado su producción en el 1979, y en Alemania los PCB's no se han producido desde el 1983.



potable. Aparentemente varias regiones montañosas, como los Andes, forman una barrera natural para aquellos POP's que se distribuyen globalmente a través de la atmósfera. El equipo científico español-chileno-alemán llegó a la conclusión, que el efecto de altas cordilleras se ha subestimado en relación con la distribución de poluentes aéreo-transportados. Los científicos recomendaron que, este efecto y los procesos involucrados sean investigados con mayor detalle. Ya que altas cordilleras pueden ser inaccesibles, o por lo menos difíciles en alcanzarlos, el ensayo medioambiental puede ser un desafío enorme, hasta una aventura con peligro de vida. Añadiendo al misterio, las concentraciones de poluentes frecuentemente son muy bajas. Esto, de acuerdo con Quiroz et al., implica que, para llegar a los límites de determinación requeridos, se debería acarrear grandes cantidades de muestra a través de largas distancias y bajo condiciones adversas, desde los glaciares andinos en las grandes altitudes hacia el laboratorio. El equipo internacional de científicos por eso ha iniciado a investigar de cómo el análisis pudiese ser realizado satisfactoriamente con cantidades de muestras más pequeñas y más fáciles de transportar?

#### Todo depende de la técnica de extracción

La solución de este enigma relacionado con las grandes alturas, se ha encontrado en la extracción por sorción sobre barra agitadora, SBSE, utilizando el GERSTEL Twister. El Twister es una barra



Figura 2: Imagen de la barra magnética Twister.

magnética (patentada) recubierta con un amplio revestimiento de polidimetilsiloxano (PDMS), un absorbente altamente eficiente y con eso una fase extractora. Mientras que el Twister agita la muestra acuosa, los compuestos orgánicos se extraen eficientemente y son absorbidos por el PDMS. Utilizando una desorción térmica, los analitos son transferidos subsiguiente y cuantitativamente hacia el sistema GC/MS, resultando en una sensibilidad ultra-alta y con los límites de determinación más bajos posibles. Según el analito en cuestión y el volumen de muestra extraída, SBSE puede ser hasta 1000 veces más sensible que la SPME. SBSE es extremadamente fácil de utilizar. El Twister se introduce a la muestra, y se agita en la misma durante unas 1 a 2 horas. El Twister posteriormente se aparta, se lo seca con un pañuelo de papel libre de pelusillas, y se lo introduce en la bandeja de muestras del automuestreador. La desorción térmica se realiza utilizando un Sistema de Desorción Térmica de Gerstel (TDS) o una Unidad de Desorción Térmica (TDU) en combinación con un MultiPurposeSampler (MPS). Ambos sistemas se pueden acoplar a un sistema GC/MS, que se utiliza para separar y determinar los compuestos individuales.

El UFZ ha sido responsable de analizar las muestras de nieve. Para analizar nieve por el método convencional, es decir con la técnica de extracción por solventes, se hubiera necesitado por lo menos un litro de nieve. "La técnica sin solvente, por SBSE, nos ha dado la respuesta correcta con solamente 40 mL de muestra" ha mencionado Dr. Peter Popp. "Esto ha sido una invaluable diferencia. Durante la expedición a grandes alturas, cada gramo cuenta. Nosotros nunca hubiéramos podido transportar esta cantidad, tantos litros de nieve. Por eso es que estuvimos entusiasmados, que con solamente 40 mL de muestra sería suficiente" dijo Roberto Quiroz del IIQAB de Barcelona.

#### Muestreo en alturas apasionantes, análisis en el laboratorio

Quiroz formó parte de una cordada, que ha tomado muestras a 3500; 4300; 5000; 5800 y 6200 metros de altura en las pendientes orientales del Aconcagua. Las muestras fueron tomadas

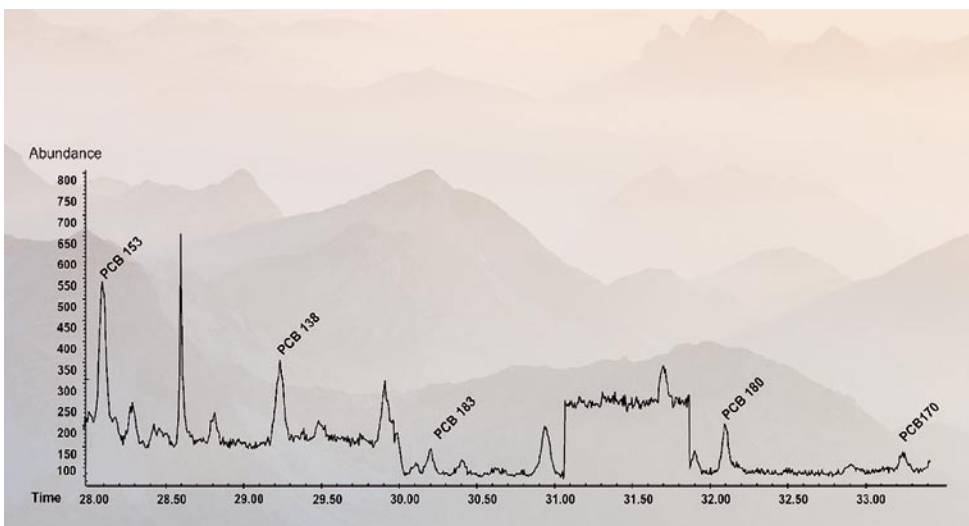


Figura 3: Cromatograma con las señales de algunos PCB's determinados en la nieve del Aconcagua.

## HAGA DESPEGAR SU PRODUCTIVIDAD



EL NUEVO  
MultiPurpose Sampler  
**MPS**  
¡DESPEGUE AHORA!

### Automatización inteligente para GC/MS y LC/MS

- ✓ Automatización con QuEChERS
- ✓ Introducción de muestras
- ✓ Preparación de muestras
- ✓ Concentración del analito
- ✓ Ahorre tiempo con PrepAhead
- ✓ Software completamente integrado

Pregúntenos como puede ayudarle la tecnología GERSTEL



**GERSTEL**

www.gerstel.es

en frascos de 100 mL, de vidrio pardo, y almacenados a  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis. Una vez en el laboratorio, las muestras fueron derretidas a temperatura de ambiente. Una muestra de 40 mL de nieve se transfirió a un frasco Erlenmeyer de 100 mL junto con 10 mL de MeOH. La mezcla fue agitada durante cuatro horas con el Twister, por lo cual los PCB's en la muestra fueron concentrados en la fase PDMS del Twister. El Twister ha sido removido del frasco, secado, e introducido a un tubo de vidrio vacío para la desorción térmica.

#### Límites de determinación ultra-bajos y resultados sorprendentes

La desorción térmica del Twister se realizó, utilizando el Sistema de Desorción Térmica (TDS) equipado con un automuestreador TDS A. En el caso que se tenga que analizar un gran número de muestras, se utilizan el GERSTEL Thermal Desorption Unit (TDU) en combinación con el Multi-Purpose Sampler (MPS). En esa configuración se analizan hasta 196 Twisters en una sola tanda. Los Twisters fueron desorbidos térmicamente a  $250^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos. Se utilizó helio como gas portador con un caudal de 100 mL/min para transferir los analitos al sistema de inyección al frío CIS, donde los mismos fueron crio-concentrados a  $-20^{\circ}\text{C}$ . El CIS posteriormente se ha calentado a  $250^{\circ}\text{C}$ , en la relación de  $12^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . Los analitos fue-

ron transferidos a la columna del GC en el modo splitless, el split se ha abierto a los 2,0 min. La separación se ha realizada con un Agilent HP-5MS con una columna de 30 m; 0,25 mm DI; y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor de lámina, aplicando el programa de temperatura de la tabla 1.

Dr. Popp y el equipo de UFZ analizaron las muestras de nieve para determinar un total de 25 PCB's. La combinación de instrumentos SBSE-TDS-GC/MS permitió tasas de recuperaciones entre 85 y 93 % como media. El límite de detección era de 0,02 ng/L. En las muestras de nieve del Aconcagua los científicos han encontrado principalmente los congéneres más persistentes: PCB 138

**Tabla 1:** Programa de temperatura del GC/MS

La temperatura inicial:  $70^{\circ}\text{C}$ ;  
mantenerla durante 2 min;

$15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $180^{\circ}\text{C}$ ;  
mantenerla durante 10 min;

$5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $280^{\circ}\text{C}$ ;  
mantenerla durante 10 min;

Se utilizó un sistema Agilent Technologies GC/MS GC6980/; SD5973. Los analitos fueron detectados en el modo SIM utilizando dos iones característicos.

y PCB 180, sin embargo en concentraciones por debajo de 0,5 ng/L. Esto es una concentración relativamente baja comparada con concentraciones de otras regiones montañosas y frías de la tierra, conduciendo a Quiroz y a sus compañeros científicos de concluir, que el hemisferio austral es menos contaminado que el boreal. La presencia de PCB's sin embargo comprueba, que estos compuestos son transportados y depositados en los Andes. El resultado de esta investigación podría ganar relevancia adicional en el marco de un cambio climático global. "Si los glaciares comenzasen a derretirse, los poluentes químicos depositados serían acarreados río abajo y podrían contaminar el agua potable" dijo Roberto Quiroz. Y, no es solo el caso en América del Sur que los glaciares ocupan un papel importante en la provisión de agua potable y de la irrigación agrícola.

#### Referencia

- [1] Quiroz, R., Popp, P., Barra, R.: „Analysis of PCB levels in snow from the Aconcagua Mountain (Southern Andes) using the stir bar sorptive extraction.“ Environmental Chemistry Letters 7 (2009), 283-288

#### Gerstel, Alemania

Anote el 111-303