

**Título:** METODO ANALITIKOEN GARAPENA DISRUPTORE ENDOKRINOEN BIOKONTZENTRAZIOA ARRAINETAN DETERMINATZEKO / DEVELOPMENT OF ANALYTICAL METHODS TO ESTIMATE THE BIOCONCENTRATION OF DIFFERENT ENDOCRINE DISRUPTING CO // METODO ANALITIKOEN GARAPENA DISRUPTORE ENDOKRINOEN BIOKONTZENTRAZIOA ARRAINETAN DETERMINATZEKO / DEVELOPMENT OF ANALYTICAL METHODS TO ESTIMATE THE BIOCONCENTRATION OF DIFFERENT ENDOCRINE DISRUPTING CO

**Nombre:** ROS IBARRETXE, OIHANA

**Universidad:** Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

**Departamento:** Química analítica

**Fecha de lectura:** 22/07/2016

**Programa de doctorado:** Programa Oficial de Doctorado en Medio Ambiente y Recursos Marinos

**Dirección:**

> **Director:** AILETTE PRIETO SOBRINO

> **Director:** ASIER VALLEJO RUIZ

**Tribunal:**

> **presidente:** SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO

> **secretario:** NESTOR ETXEBARRIA LOIZATE

> **vocal:** Mehran Alaei

**Descriptor:**

> ANALISIS CROMATOGRAFICO

**El fichero de tesis** ya ha sido incorporado al sistema

> <http://hdl.handle.net/10810/51303>

**Localización:** REPOSITORIO INSTITUCIONAL E.H.U./U.P.V.

**Resumen:** Ezaguna da ingurumeneko uretan konposatu endokrinoak (EDC) aurkitzen direla nahiz eta oso kontzentrazio baxuetan (ng/L mailan) egon. Araztegien (WWTP) irteera korranteak izan ohi dira konposatu hauen iturririk nagusienetako bat, araztegiek erabiltzen dituzten mekanismoak ez baitira gai EDCen eliminazio osoa burutzeko. EDC konposatuak ingurumeneko uretan bizi diren arrainen sistema endokrinoan hainbat aldaketa sortzeko gai dira, nahiz eta aipaturiko kontzentrazio baxuetan izan. Aldaketa hauen artean, malformazioak, populazioen aldaketak edo intersexualitatea dira nabarmenenak. Tesi lan honetan bi izan dira proposatu diren erroka nagusienak. Alde batetik, EDC desberdinen (Alkil fenolak (AP), bisfenol-A (BPA), estrogenoak, musk fragantziak, ftalato esterrak (PE) eta pestizidak) analisirako teknika sentikorren, sendoen, doien eta zehatzen garapena burutu da ur laginetan (araztegiro irteerako urak eta estuariokoak) eta arrainen atal desberdinetan (burmuina, gibela, plasma, behazuna eta muskulua). Teknika hauen garapenean metodo klasikoak, fase solidoko erauzketa (SPE) adibidez, edo ingurugiroarekiko errespetagarriagoak diren teknikak, polietersulfonaren (PES) bidezko mikroerauzketa edo fase solidoko erauzketa solido-likidoa (FUSLE), erabili

dira. Erabilitako metodo hauek, interesezko konposatuak erauzteaz gain, hainbat interferentzia erauzten dituzte eta analisi kromatografikoaren aurretik garbiketa urrats bat beharrezkoa izaten da. Zentzu honetan, ohiko SPE teknikaz gain, fase solidoko erauzketa dispartsoan (dSPE) oinarritutako garbiketa urratsak garatu dira arrainen atal desberdinetarako. Teknika honek, ohiko SPEak baino fase polimeriko gutxiago erabiltzez gain, disolbatzaile organikoen bolumen txikiagoak behar ditu, ingurumenarekiko errespetagarriagoa izanez. Tesi honen bigarren helburua, garaturiko metodologia guztiak euskal kostalde osoan zehar eta kontrolpeko esperimenduetan erabiltzea izan da arrainek konposatuak metatzeko duten joera aztertzeke. Helburu horiek burutzeko, euskal kostaldean zehar (Santurtzin, Gernikan, Ondarroan, Deban eta Pasaian) jasotako lazunen (*Chelon labrosus*) behazuna aztertu zen APak, BPA, estrogenoak, musk fragantziak, pestizidak eta PEak determinatzeko. Azkeneko bi familia hauen kasuan, hainbat metabolito ere determinatu ziren. Arrainak arrantzatu ziren egun berdinean ur laginak jaso ziren, arrainek konposatuak metatzeko duten gaitasuna ikusteko asmoz. Ingurumenean jasotako arrainetan zaila izaten da hainbat faktore kontrolpean izatea, arrainen homogeneotasuna adibidez. Arazo horri aurre egiteko, laborategiko esperimenduak burutu daitezke ahalik eta faktorerik gehienak kontrolpean izateko. Lan honetan bi izan dira laborategian burutu diren esposizio esperimenduak. Lehenengoan, heldugabeko lazunak araztegiro irteera korranteetan jasotako uretara esposatuak izan ziren behazunean zeuden EDCak determinatzeko. Bigarren esperimenduan aldiz, estrogenoen, APen eta BPAn kontzentrazio ezaguna (150 ng/L) zuen ontzian lupiak (*dicentrarchus labrax*) 10 egunez mantendu ziren EDCen metaketa egunetan zehar, eta atal desberdinetan (behazuna, plasma, gibela, muskulua eta burmuina) ikusteko asmoz. // Ezaguna da ingurumeneko uretan konposatu endokrinoak (EDC) aurkitzen direla nahiz eta oso kontzentrazio baxuetan (ng/L mailan) egon. Araztegien (WWTP) irteera korranteak izan ohi dira konposatu hauen iturriarik nagusienetako bat, araztegiro erabiltzen dituzten mekanismoak ez baitira gai EDCen eliminazio osoa burutzeko. EDC konposatuak ingurumeneko uretan bizi diren arrainen sistema endokrinoan hainbat aldaketa sortzeko gai dira, nahiz eta aipaturiko kontzentrazio baxuetan izan. Aldaketa hauen artean, malformazioak, populazioen aldaketak edo intersexualitatea dira nabarmenenak. Tesi lan honetan bi izan dira proposatu diren erroka nagusienak. Alde batetik, EDC desberdinen (Alkil fenolak (AP), bisfenol-A (BPA), estrogenoak, musk fragantziak, ftalato esterrak (PE) eta pestizidak) analisirako teknika sentikorren, sendoen, doien eta zehatzen garapena burutu da ur laginetan (araztegiro irteerako urak eta estuariokoak) eta arrainen atal desberdinetan (burmuina, gibela, plasma, behazuna eta muskulua). Teknika hauen garapenean metodo klasikoak, fase solidoko erauzketa (SPE) adibidez, edo ingurugiroarekiko errespetagarriagoak diren teknikak, polietersulfonaren (PES) bidezko mikroerauzketa edo fase solidoko erauzketa solido-likidoa (FUSLE), erabili dira. Erabilitako metodo hauek, interesezko konposatuak erauzteaz gain, hainbat interferentzia erauzten dituzte eta analisi kromatografikoaren aurretik garbiketa urrats bat beharrezkoa izaten da. Zentzu honetan, ohiko SPE teknikaz gain, fase solidoko erauzketa dispartsoan (dSPE) oinarritutako garbiketa urratsak garatu dira arrainen atal desberdinetarako. Teknika honek, ohiko SPEak baino fase polimeriko gutxiago erabiltzez gain, disolbatzaile organikoen bolumen txikiagoak behar ditu, ingurumenarekiko errespetagarriagoa izanez. Tesi honen bigarren helburua, garaturiko metodologia guztiak euskal kostalde osoan zehar eta kontrolpeko esperimenduetan erabiltzea izan da arrainek konposatuak metatzeko duten joera aztertzeke. Helburu horiek burutzeko, euskal kostaldean zehar (Santurtzin, Gernikan, Ondarroan, Deban eta Pasaian) jasotako lazunen (*Chelon labrosus*) behazuna aztertu zen APak, BPA, estrogenoak, musk fragantziak, pestizidak eta PEak determinatzeko. Azkeneko bi familia hauen kasuan, hainbat metabolito ere determinatu ziren. Arrainak arrantzatu ziren egun berdinean ur laginak jaso ziren, arrainek konposatuak metatzeko duten gaitasuna ikusteko asmoz. Ingurumenean jasotako arrainetan zaila izaten da hainbat faktore kontrolpean izatea, arrainen homogeneotasuna adibidez. Arazo horri aurre egiteko, laborategiko esperimenduak burutu daitezke ahalik eta

faktorerik gehienak kontrolpean izateko. Lan honetan bi izan dira laborategian burutu diren esposizio esperimentuak. Lehenengoan, heldugabeko lazunak araztegiko irteera korranteetan jasotako uretara esposatuak izan ziren behazunean zeuden EDCak determinatzeko. Bigarren esperimentuan aldiz, estrogenoen, APen eta BPAREN kontzentrazio ezaguna (150 ng/L) zuen ontzian lupiak (*dicentrarchus labrax*) 10 egunez mantendu ziren EDCen metaketa egunetan zehar, eta atal desberdinetan (behazuna, plasma, gibela, muskulua eta burmuina) ikusteko asmoz.